

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



**MODİFİYE FULLEREN YAPILARININ SENTEZİ VE HİDROJEN  
DEPOLAMADA KULLANIMLARI**

**MEHMET YAŞAR KALAFAT**

**DOKTORA TEZİ**

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Mehmet DOĞAN**      **(Tez Danışmanı)**  
                         **Doç. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN**      **(Eş Danışman)**  
                         **Prof. Dr. Muhammet Hamdi KARAOĞLU**  
                         **Prof. Dr. Pınar TURAN BEYLİ**  
                         **Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ**  
                         **Dr. Öğr. Üyesi Zeynep BİCİL**

**BALIKESİR, ARALIK - 2025**



## **ETİK BEYAN**

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Modifiye Fulleren Yapılarının Sentezi ve Hidrojen Depolamada Kullanımları**” 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.

**Mehmet Yaşar KALAFAT**

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 123Z536 no'lu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**MODİFİYE FULLEREN YAPILARININ SENTEZİ VE HİDROJEN  
DEPOLAMADA KULLANIMLARI  
DOKTORA TEZİ  
MEHMET YAŞAR KALAFAT  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)  
(EŞ DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ BERNA KOÇER KIZILDUMAN)  
BALIKESİR, ARALIK - 2025**

Bu çalışmada, öncelikle fullerenden farklı öğütme süresi ve öğütme hızlarında kusurlu fullerenler üretilmesi için optimum koşullar belirlenmiştir. Ardından, bu yapılar hidroksilasyon ve aminasyon reaksiyonları ile fonksiyonelleştirilmiştir; daha sonra ise hidrotermal yöntemle lityum doplanarak lityum katkılı fulleren, kusurlu fulleren ve fonksiyonelleştirilmiş fulleren/kusurlu fulleren örnekleri sentezlenmiştir. Elde edilen örnekler FTIR, Raman, DTA/TG, SEM/EDX, TEM ve BET analiz teknikleri ile kapsamlı biçimde karakterize edilmiştir. Karakterizasyonu yapılan örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri, oda ve kriyojenik sıcaklıklarda geniş bir basınç aralığında incelenmiştir. Kusurlu fulleren örnekleri arasında en yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan örnek, “K-C60-1sa-500rpm” olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi histerezis göstermiştir ve genellikle Tip I ve Tip IV izotermi ile uyumlu sonuçlar göstermiştir. Tüm örneklerde hidrojen depolama kapasitesi, artan basınç ve azalan sıcaklık ile birlikte artış göstermiştir. Deneysel veriler, oda sıcaklığında Henry yasasına uygunluk gösterirken, kriyojenik sıcaklıkta çok katmanlı adsorpsiyon izotermi davranışı sergilemiştir. Fonksiyonelleştirme ve lityum katkılama işlemlerinin, hidrojen depolama kapasiteleri üzerinde farklı ve belirgin etkiler oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, deneysel veriler yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich denklemleriyle analiz edilmiştir ve sonuçlar ikinci mertebeden kinetik denklemlerle iyi bir uyum içindedir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Fonksiyonelleştirme, fulleren, hidrojen depolama, kusurlu fulleren, öğütme

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS OF MODIFIED FULLERENE STRUCTURES AND THEIR USE IN HYDROGEN STORAGE**

**PH.D THESIS**

**MEHMET YAŞAR KALAFAT**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. MEHMET DOĞAN)**

**(CO-SUPERVISOR:ASSİST. PROF. DR. BERNA KOÇER KIZILDUMAN)**

**BALIKESİR, DECEMBER - 2025**

In this study, firstly, optimum conditions were determined for the production of defective fullerenes from fullerene at different milling times and milling speeds. Then, these structures were functionalized by hydroxylation and amination reactions; then, lithium-doped fullerene, defective fullerene and functionalized fullerene/defective fullerene samples were synthesized by hydrothermal method with lithium doping. The obtained samples were characterized comprehensively by FTIR, Raman, DTA/TG, SEM/EDX, TEM and BET analysis techniques. Hydrogen storage capacities of the characterized samples were investigated in a wide pressure range at room and cryogenic temperatures. The sample with the highest BET surface area and pore volume among the defective fullerene samples was defined as “K-C60-1h-500rpm”. Adsorption-desorption isotherms showed hysteresis and generally showed results compatible with Type I and Type IV isotherms. Hydrogen storage capacity in all samples increased with increasing pressure and decreasing temperature. Experimental data showed compliance with Henry's law at room temperature, while multilayer adsorption isotherm behavior was observed at cryogenic temperature. It was found that functionalization and lithium doping processes had different and distinct effects on hydrogen storage capacities. Furthermore, the experimental data were analyzed by pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich equations, and the results were in good agreement with the second-order kinetic equation.

**KEYWORDS:** Functionalization, fullerene, hydrogen storage, defective fullerene, milling

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Enerji.....	1
1.2 Hidrojen .....	3
1.2.1 Hidrojen Üretim Yöntemleri .....	4
1.2.1.1 Buhar reformu.....	5
1.2.1.2 Gazlaştırma .....	5
1.2.1.3 Elektroliz.....	5
1.2.1.4 Fotobiyolojik su ayırma.....	5
1.2.1.5 Nükleer hidrojen üretimi .....	6
1.2.1.6 Termokimyasal.....	6
1.2.2 Hidrojen Depolama Yöntemleri .....	6
1.2.2.1 Yüksek Basıncılı Gaz Depolama .....	6
1.2.2.2 Sıvı Halde Depolama.....	7
1.2.2.3 Elektrokimyasal Depolama.....	8
1.2.2.4 Metal Hidrürlerde Depolama .....	8
1.2.2.5 Adsorbentlerde Depolama .....	10
1.3 Hidrojen Depolama Materyali Olarak Adsorbentler .....	12
1.3.1 Zeolitler .....	12
1.3.2 Metal-organik kafesler (MOF) .....	14
1.3.3 Karbon bazlı malzemeler .....	16
1.3.3.1 Aktif karbon.....	16
1.3.3.2 Grafen .....	17
1.3.3.3 Karbon nanotüp.....	18
1.3.3.4 Fulleren.....	19
1.4 Çalışmanın Amacı .....	25
<b>2. MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>27</b>
2.1 Materyal .....	27
2.2 Metod.....	27
2.2.1 Fullerenin Öğütülmesi ve Kusurlu Fulleren Örneklerinin Optimizasyonu.....	27
2.2.2 Fulleren ve kusurlu fullerenin hidroksilasyonu .....	28
2.2.3 Fulleren ve kusurlu fullerenin aminlenmesi.....	28
2.3 Karakterizasyon.....	28
2.3.1 FTIR-ATR analizleri.....	28
2.3.2 Raman analizleri .....	28
2.3.3 TG analizleri.....	29
2.3.4 SEM/EDX analizleri.....	29
2.3.5 TEM analizleri.....	29

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.6 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi tayini.....	29
2.3.7 Hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi.....	29
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>30</b>
3.1 Fullerenin Öğütülmesi ve Kusurlu Fulleren Örneklerinin Optimizasyonu .....	30
3.1.1 FTIR analizleri.....	30
3.1.2 Raman analizleri .....	34
3.1.3 TG/d[ TG] analizleri .....	35
3.1.4 SEM/EDX analizleri .....	41
3.1.5 TEM analizleri.....	46
3.1.6 BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi.....	48
3.1.7 Hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi .....	50
3.2 Fullerenin Hidroksillenmesi, Aminlenmesi ve Fonksiyonelleştirilmiş Fulleren Örneklerinin Lityum Doplanması .....	58
3.2.1 FTIR analizleri.....	58
3.2.2 TG/d[ TG] analizleri .....	61
3.2.3 SEM analizleri .....	64
3.2.4 BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi.....	65
3.2.5 Hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi .....	68
3.3 Kusurlu Fullerenin Hidroksillenmesi, Aminlenmesi ve Fonksiyonelleştirilmiş Kusurlu Fulleren Örneklerinin Lityum Doplanması .....	70
3.3.1 FTIR analizleri.....	70
3.3.2 TG/d[ TG] analizleri .....	73
3.3.3 SEM analizleri .....	76
3.3.4 BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi.....	78
3.3.5 Hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi .....	81
3.4 Adsorpsiyon Hızı ve Kinetiği.....	87
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>96</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>98</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>110</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Hidrojen ekonomisini diğer yenilenebilir kaynaklarla entegre eden akıllı bir enerji şebekesinin şeması. ....	2
Şekil 1.2: Hidrojenle çalışan araçlarda kullanılan tanklarda hidrojen depolama sistemi (Krishna et al., 2012). ....	7
Şekil 1.3: Çift conta ve çift sızdırmazlıklı yatay olarak monte edilmiş sıvı hidrojen depolama tank sistemi (Krishna et al., 2012). ....	8
Şekil 1.4: Metal hidrürler ve karbon esaslı malzemelerde hidrojen depolamanın gösterimi (Abdin et al., 2020). ....	9
Şekil 1.5: Katı-hal hidrojen depolama için potansiyel farklı nanomalzemeler (Boateng and Chen, 2020). ....	11
Şekil 1.6: ABD Enerji Enstitüsü hedeflerine göre gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama sistemlerinin kapasiteleri nanomalzemeler (Boateng and Chen, 2020). ....	12
Şekil 1.7: MOF-5 için metal-organik kafes yapısı (O’Keeffe et al., 2000). ....	14
Şekil 1.8: İki ve dört Li atomu ile dekore edilmiş gözenekli grafen üzerine adsorbe edilen 6 ve 12 hidrojen molekülü için optimize edilmiş geometrilerin üstten görünüşleri (Yeşil, beyaz, mavi ve sarı toplar sırasıyla C, H, Li ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş hidrojen moleküllerini temsil etmektedir) (Du et al., 2010). ....	17
Şekil 1.9: Bazı karbon türevlerinin teorik ve deneysel hidrojen depolama kapasiteleri. ....	19
Şekil 1.10: Li-doplanmış C50-BN yapısının hidrojen depolama kapasitesinin basınçla değişimi: a) 5, b) 20 ve c) 100 bar (Cheng et al., 2016). ....	20
Şekil 1.11: C60’dan C <sub>24</sub> B <sub>24</sub> ’ün üretimi ve Ti-doplanmış yapıya hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonun gösterimi (Tang et al., 2015). ....	21
Şekil 1.12: C60 ile aralanmış grafitin yapısı (Kuc vd., 2007). ....	21
Şekil 1.13: Li-doplanmış fulleren/grafen nanokompozitlerinin farklı açılardan yapısı (Öztürk vd., 2016). ....	22
Şekil 1.14: Fulleren, kusurlu fullerene ve kusurlu fullerenin iç kısımlarında hidrojenin depolanması (Pupysheva et al., 2008). ....	23
Şekil 1.15: a) Doplanmamış ve b) Li:C=25:100, ve c) Li:C=40:100 oranlarında doplanmış fulleren/grafen nanokompozitlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin şematik gösterimi (Hidrojen molekülleri kırmızı ve lityum atomları mor renkte gösterilmektedir) (Deniz vd., 2021). ....	23
Şekil 1.16: C <sub>60</sub> , PdC <sub>60</sub> , 4H <sub>2</sub> PdC <sub>60</sub> , 2PdC <sub>60</sub> ve 8H <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> C <sub>60</sub> ’ın optimize edilmiş geometrileri (Karbon, paladyum ve hidrojen sırasıyla yeşil, mavi ve beyaz olarak gösterilmektedir) (El-Mahdy, 2015). ....	24
Şekil 1.17: Monte Carlo simülasyonu ile hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanan Li-doplanmış ve fulleren impregne edilmiş metal organik kafes yapıların gösterimi (Çinko, oksijen, karbon, lityum ve hidrojen sırasıyla mavi, kırmızı, gri, mor ve beyaz olarak gösterilmektedir) (Rao et al., 2013). ....	25
Şekil 3.1: Fullerene (C60) ait FTIR spektrumu. ....	32
Şekil 3.2: a) Farklı öğütme sürelerinde b) Farklı öğütme hızlarında elde edilen kusurlu fulleren (C60) örneklerine ait FTIR spektrumları. ....	33
Şekil 3.3: a) Farklı öğütme sürelerinde b) Farklı öğütme hızlarında elde edilen kusurlu fulleren (C60) örneklerine ait Raman spektrumları. ....	35

## ŞEKİL LİSTESİ (devam)

### Sayfa

Şekil 3.4: a) Fullerene (C60) ait azot ve hava atmosferinde alınmış TG/d[TG] termogramları b) C60'ın TG analizinden önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	38
Şekil 3.5: Farklı sürelerde (30 dk, 1, 4, 8 saat) ve 500 rpm hızında öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	39
Şekil 3.6: Farklı öğütme hızlarında (250, 500, 750 rpm) ve 1 saat öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	40
Şekil 3.7: a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 3.7 devamı: a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 3.8: a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin EDX spektrumları.....	45
Şekil 3.9: a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin TEM görüntüleri.....	47
Şekil 3.10: Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin gözenek hacimlerinin gözenek boyutu ile değişimine ait grafikleri.....	50
Şekil 3.11: a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm örneklerinin H <sub>2</sub> depolama kapasitesi izotermi.....	53
Şekil 3.12: a) C60 b) K-C60-1sa-250rpm c) K-C60-1 sa-500rpm d) K-C60-1 sa-750rpm örneklerinin H <sub>2</sub> depolama izotermi.....	55
Şekil 3.13: Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin oda ve kriyojenik sıcaklıklarda 21,4 ve 97 bardaki hidrojen depolama değerleri.....	56
Şekil 3.14: Fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerinin FTIR spektrumları.....	59
Şekil 3.15: Lityum katkılı fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerinin FTIR spektrumları.....	61
Şekil 3.16: Fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	63
Şekil 3.17: Lityum katkılı fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	63
Şekil 3.18: a) C60 b) C60-OH c) C60-NH <sub>2</sub> örneklerinin SEM görüntüleri.....	65
Şekil 3.19: Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.....	67
Şekil 3.20: Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmine karşı gözenek çapı eğrileri.....	68
Şekil 3.21: Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin 298 ve 77 K'deki H <sub>2</sub> depolama kapasitesi izotermi.....	70
Şekil 3.22: Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize örneklerinin FTIR spektrumları.....	72

## ŞEKİL LİSTESİ (devam)

### Sayfa

<b>Şekil 3.23:</b> Lityum katkılı kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumları.....	73
<b>Şekil 3.24:</b> Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	75
<b>Şekil 3.25:</b> Lityum katkılı kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	76
<b>Şekil 3.26:</b> a) K-C60 b) K-C60-OH c) K-C60-NH <sub>2</sub> örneklerinin SEM görüntüleri. ....	78
<b>Şekil 3.27:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.....	80
<b>Şekil 3.28:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmine karşı gözenek çapı eğrileri.....	81
<b>Şekil 3.29:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin 298 ve 77 K'deki H <sub>2</sub> depolama kapasitesi izotermi.....	82
<b>Şekil 3.30:</b> a) C60, b) K-C60-3dk-500rpm, c) K-C60-1sa-500rpm, d) K-C60-4sa-500rpm, e) K-C60-8sa-500rpm, f) K-C60-1sa-250rpm, g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin hidrojen adsorpsiyon hızına basınçların etkisi.....	88
<b>Şekil 3.31:</b> a) Fulleren, b) Hidroksillenmiş fulleren, c) Aminlenmiş fulleren, d) Li doplanmış fulleren, e) Li doplanan hidroksillenmiş fulleren, f) Li doplanan aminlenmiş fulleren örneklerinin hidrojen adsorpsiyon hızına basınçların etkisi.....	89
<b>Şekil 3.32:</b> a) Kusurlu fulleren, b) Kusurlu hidroksillenmiş fulleren, c) Kusurlu aminlenmiş fulleren, d) Kusurlu Li doplanmış fulleren, e) Kusurlu Li doplanan hidroksillenmiş fulleren, f) Kusurlu Li doplanan aminlenmiş fulleren örneklerinin hidrojen adsorpsiyon hızına basınçların etkisi.....	90

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 3.1:</b> Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[ $TG$ ] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri. ....	41
<b>Tablo 3.2:</b> Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin EDX element mikro analizi. ....	46
<b>Tablo 3.3:</b> Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri. ....	50
<b>Tablo 3.4:</b> Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırılması. ....	57
<b>Tablo 3.5:</b> Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin TG ve d[ $TG$ ] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri. ....	64
<b>Tablo 3.6:</b> Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri. ....	66
<b>Tablo 3.7:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[ $TG$ ] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri. ....	76
<b>Tablo 3.8:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri. ....	79
<b>Tablo 3.9:</b> Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu izotermelerinden hesaplanan parametreler. ....	85
<b>Tablo 3.10:</b> Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu izotermelerinden hesaplanan parametreler. ....	85
<b>Tablo 3.11:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu izotermelerinden hesaplanan parametreler. ....	86
<b>Tablo 3.14:</b> Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik veriler. ....	95

## SEMBOL LİSTESİ

°C	: Derece santigrat
K	: Kelvin
%	: Yüzde
°	: Derece
θ	: Teta
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Å	: Angström
t	: Zaman
g	: Gram
mg	: Miligram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mg/L	: Miligram/Litre
mg/g	: Miligram/Gram
m <sup>2</sup> /g	: Metrekare/Gram
µmol/g	: Mikromol/Gram
s	: Saat
dk	: Dakika
r	: Yarıçap
T <sub>max</sub>	: Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
Delta Y	: T sıcaklığında bozunan maddenin % cinsinden kütlesi
w/w	: Kütle/Kütle
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
λ	: Dalga boyu
t	: Zaman
q <sub>t</sub>	: t zamanındaki adsorbe edilen hidrojen miktarı
q <sub>e</sub>	: Denge zamanındaki adsorbe edilen hidrojen miktarı
k <sub>1</sub>	: Sözde birinci mertebeden kinetik hız sabiti
k <sub>2</sub>	: Sözde ikinci mertebeden kinetik hız sabiti

## ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim süresince, bilgi birikimi, yol göstericiliği ve sabrıyla beni her daim destekleyen; akademik gelişimime katkıda bulunmanın ötesinde, zorlu süreçlerde bana güven aşılayan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın şekillenmesinde kıymetli katkıları bulunan ve her zaman desteklerini hissettiren Dr. Öğr. Üyesi Zeynep BİCİL ve eş danışmanım Doç. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesine sağladığı katkı ve destek nedeniyle Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve TÜBİTAK-BİDEB (2210-C) Yurtiçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı'na teşekkür ederim.

Laboratuvar sürecinde karşılaştığım sorunların çözümünde fikir alışverişinde bulunabildiğim ve teknik destek sağlayan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bana güven duyan ve destek veren aileme teşekkür ederim.

**Balıkesir, 2025**

**Mehmet Yaşar KALAFAT**

# 1. GİRİŞ

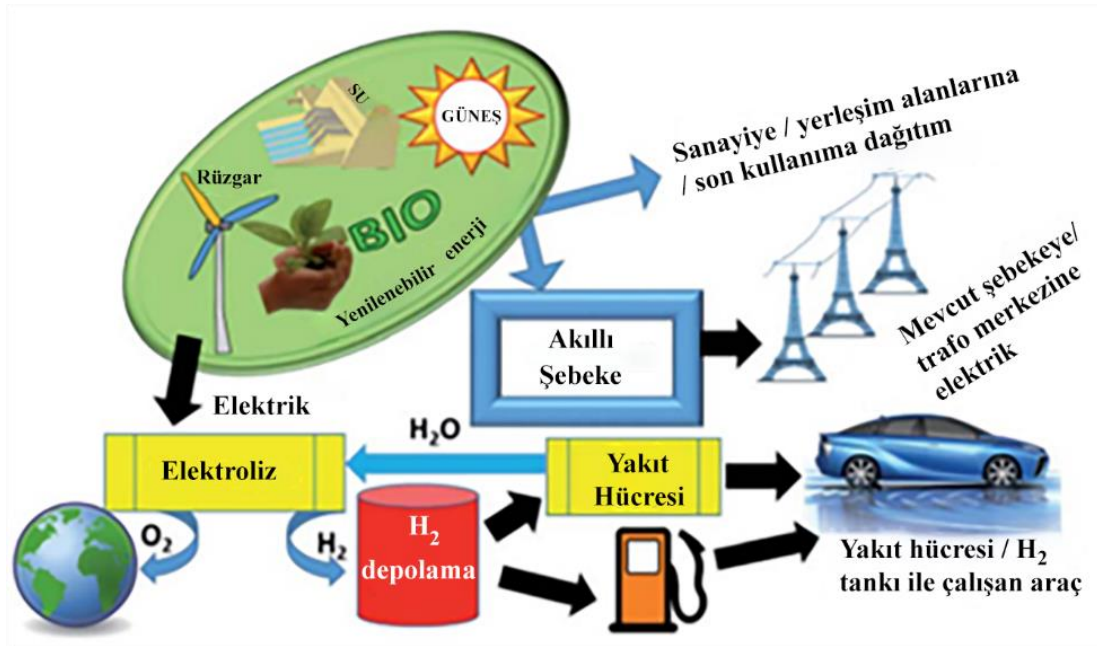
## 1.1 Enerji

Enerji, iş yapabilme kapasitesidir ve mekanik, kimyasal, nükleer, kinetik, termal ve elektriksel olmak üzere çeşitli biçimlerde bulunur (Kaya vd., 2021). Enerji, birincil (doğrudan çevreden çıkarılan) veya ikincil (birincil kaynaklardan dönüştürülen) olarak sınıflandırılabilir (Demirel, 2012). Enerji kaynakları ayrıca fosil yakıtlar ve nükleer gibi yenilenemez veya güneş, rüzgar, jeotermal gibi yenilenebilir olarak da kategorize edilir (Demirel, 2012). Yenilenemez enerji kaynakları, fosil yakıtlar (petrol, kömür, doğalgaz) ve nükleer enerji gibi kaynaklardır. Bu kaynaklar sınırlı olduğundan ve çevreye ciddi zararlar verebildiğinden, son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Güneş, rüzgar, hidroelektrik ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklar, hem ekosisteme daha az zarar verir hem de sürekli olarak yenilenebilir özellik taşırlar. Enerjinin korunumu yasası, enerjinin yaratılamayacağını veya yok edilemeyeceğini, yalnızca dönüştürülebileceğini belirtir. Fosil yakıtlar yaygın olarak kullanılmaya devam ederken hava kirliliğine ve iklim değişikliğine önemli ölçüde katkıda bulunurlar. Yenilenebilir enerji kaynakları, azaltılmış emisyonlar ve iyileştirilmiş halk sağlığı gibi avantajlar sunar (Kaya vd., 2021).

Enerji kaynakları, toplumların ekonomik gelişimi, sanayileşmesi ve günlük yaşamını sürdürülebilmesi için hayati öneme sahiptir. Günümüzde enerji üretimi, hem geleneksel fosil yakıtların kullanımını hem de temiz, yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılmasını içermektedir. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar, hala dünyada en yaygın kullanılan enerji kaynaklarıdır. Ancak, bu kaynakların tükenebilirliği ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, yenilenebilir enerjiye olan geçişi hızlandırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli olarak yenilenen ve tükenmeyen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, çevre dostu olmaları ve karbondioksit emisyonlarını azaltmaları nedeniyle son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin en önemli dezavantajı fazla enerjinin (kullanılmayan enerjinin) depolanma sorunudur.

Enerji depolama, enerjinin üretildiği anda kullanılamayacaksa depolanması süreçlerini ifade eder. Enerji depolama sistemleri, enerjinin verimli bir şekilde yönetilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Örneğin, güneş enerjisi panelleri gün boyunca elektrik üretirken, bu elektrik, aküler veya diğer depolama teknolojileri sayesinde daha sonraki zamanlarda kullanılmak üzere saklanabilir. Bu durum, enerji arz ve talep dengesinin sağlanmasına yardımcı olur ve

yenilenebilir enerjinin entegrasyonunu kolaylaştırır. Hidrojen, enerji depolama, taşıma ve düşük karbonlu gelecekte önemli bir oyuncu olma potansiyeline sahiptir. Temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, yanma sırasında sadece su buharı üretir, bu da onun çevre dostu bir alternatif olmasını sağlar. Hidrojen, çeşitli yöntemlerle üretilebilir; bunlar arasında elektroliz, biyolojik süreçler ve fosil yakıtların reformasyonu yer alır. Özellikle elektrikli araçlar ve diğer ulaşım sistemlerinde hidrojen yakıt hücreleri sayesinde sıfır emisyonlu bir enerji kaynağı olarak kullanılması teşvik edilmektedir. Son zamanlarda aktif olarak araştırma yapılan konulardan biri, güneş enerjisini doğrudan hidrojene dönüştürmek ve daha sonra hidrojeni bir enerji taşıyıcısı ve örneğin araçlarda bir yakıt olarak kullanmaktır. Hidrojen ekonomisini diğer yenilenebilir kaynaklarla entegre eden akıllı bir enerji şebekesinin şeması Şekil 1.1’de verilmektedir (Nagar et al., 2017). Hidrojen hava kirliliği ve sera gazı emisyonu oluşturmadığı için temiz ve yeşil enerji sınıfında oldukça önemli bir yakıttır. Suyun, dünya yüzeyinin yaklaşık %71’ini kapladığı düşünüldüğünde, ideal bir enerji taşıyıcısı olan sınırsız bir hidrojen kaynağına sahip olduğumuzu söyleyebiliriz.



**Şekil 1.1:** Hidrojen ekonomisini diğer yenilenebilir kaynaklarla entegre eden akıllı bir enerji şebekesinin şeması

Hidrojen, enerji depolama açısından kritik bir role sahiptir, çünkü yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve temiz bir yakıt olarak çevreye zararı yoktur. Yanma işlemi sırasında yalnızca su buharı üreterek sera gazı emisyonlarını azaltır, bu da onu sürdürülebilir enerji sistemleri için ideal bir seçenek haline getirir. Yenilenebilir enerji kaynakları (güneş ve rüzgar gibi) dalgalı üretim gerçekleştirdiğinden, hidrojen fazla üretilen enerjinin

depolanmasına olanak tanır. Bu, enerji güvenliğini artırarak, gerektiğinde bu depolanan enerjinin kullanılmasını sağlar. Hidrojenin çeşitli üretim yöntemleri (elektroliz, biyokütle vb.) ve depolama yöntemleri (gaz, sıvı) bulunması, onu esnek bir enerji taşıyıcısı yapar. Ayrıca, enerji taşıma kapasitesi sayesinde uzak bölgelere taşınabilmesi, enerji altyapıları için önemli bir avantaj sunar. Tüm bu özellikleri nedeniyle hidrojen, gelecekteki enerji politikalarında ve stratejilerinde giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

## 1.2 Hidrojen

Hidrojen, periyodik tabloda en hafif ve en basit element olarak yer almakta olup, sembolü “H” ve atom numarası 1’dir. İki temel izotopu vardır: protiyum ( $^1\text{H}$ ) ve döteryum ( $^2\text{H}$ ). Protiyum, doğada en yaygın olan formudur ve doğanın %99’unu oluşturur. Hidrojen, renksiz, kokusuz ve yanıcı bir gazdır. Normal bir atmosfer basıncında  $-253\text{ }^\circ\text{C}$ ’de sıvı hale dönüştüğünden, düşük sıcaklıklarda depolanması gerektiği anlamına gelir (Kaya vd., 2021).

Hidrojenin, sürdürülebilir bir gelecek için çevre dostu kaynaklar ve taşıyıcılar temelinde gelecekteki enerji ekonomisinde önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Krishna et al., 2012). Hidrojen, doğada en bol bulunan element olup, enerji taşıyıcısı olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Hafif bir gaz olması nedeniyle düşük yoğunluktadır, bu da taşıma ve depolama açısından avantaj sağlar. Yanma sürecinde hidrojenin yalnızca su buharı üretmesi, onu çevresel açıdan en temiz yakıtlardan biri yapar. Bu özellik, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında karbon salınımı gibi zararlı emisyonların olmaması anlamına gelir. Hidrojenin yüksek gravimetrik enerji içeriği, sıvı hidrokarbonlarınınin (47 MJ/kg) üç katından fazla olup, yaklaşık 142 MJ/kg’a ulaşmaktadır. Uzun mesafelerde enerji iletiminde hidrojen, elektrik taşımaya göre daha ekonomik bir seçenek sunar. Yüksek alev hızı, hidrojenin içten yanmalı motorlarda ve diğer enerji sistemlerinde etkin bir şekilde kullanılmasına olanak tanır. Aynı zamanda, hidrojen düşük alev sıcaklığına sahiptir, bu da güvenli bir yanma süreci sağlar. Hidrojenin depolanma özellikleri, enerji sistemleri açısından büyük önem taşır. Hidrojen, gaz, sıvı veya metal hidrür şeklinde depolanabilir. Gaz formunda depolama, yüksek basınçlı tanklar içinde yapılırken, sıvı formda depolama, hidrojenin  $-253\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar soğutulması gerektirir. Metal hidrürler ise hidrojenin metallerle birleşerek bir bileşen halinde depolanmasını sağlar ve bu, daha düşük basınçlarda ve daha güvenli bir şekilde depolama imkanı sunar (Veziroğlu, 1987). Hidrojenin kullanım alanları oldukça geniştir. Enerji sektörü, hidrojenin en önemli uygulama alanlarından birini oluşturmaktadır. Yakıt hücreleri, hidrojenin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayarak,

elektrikli araçlar ve sabit enerji sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrojen, yüksek enerji içeriği nedeniyle roket yakıtı olarak da kullanılır ve uzay araştırmalarında önemli bir rol oynar. Endüstriyel süreçlerde, metallerin işlenmesi ve amonyak üretimi gibi kimyasal reaksiyonlarda da hidrojen kullanımı yaygındır (Kaya vd., 2021).

Hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir ve ulaşım, evsel enerji ihtiyaçları ve endüstriyel prosesler dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Veziroglu, 1987). Karbon salınımını azaltma hedefleri doğrultusunda birçok ülke, hidrojen teknolojilerine yatırım yapmaktadır. Hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmesi ve kirletici olmadığı için çevresel sorunlara yol açmaması nedeniyle önemli bir yeşil enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Üretim sonrası, hidrojenin taşınması için güvenilir ve sızdırmaz altyapılar geliştirilmiştir. Bununla birlikte, hidrojenin en büyük zorluklarından biri, sızdırmazlık problemleri ve güvenlik endişeleridir. Ancak mevcut teknoloji, bu sorunları aşmak için sürekli geliştirilmektedir (Veziroglu, 1987).

Sonuç olarak, hidrojenin yüksek verimliliği, çevre dostu özellikleri ve çeşitli uygulama alanları, onu geleceğin enerji sistemlerinde önemli bir rol oynamaya aday hale getirir. Enerji dönüşümünde hidrojenin kullanılması, hem kaynakları koruma hem de çevresel etkileri azaltma açısından büyük bir fırsat sunmaktadır. Bu özellikleri sayesinde enerji yönetimi ve çevresel sürdürülebilirlik açısından vazgeçilmez bir kaynak haline gelmektedir.

### **1.2.1 Hidrojen Üretim Yöntemleri**

Hidrojen üretimi, sıfır emisyonlu enerji sistemlerinin geliştirilmesinde temel bir rol oynar ve fosil yakıt bağımlılığını azaltarak iklim değişikliğiyle mücadeleye katkı sağlar. Temiz bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla entegre edilebilir ve enerji depolama çözümleri sunar. Ayrıca, endüstriyel uygulamalarda ve ulaşımında alternatif bir yakıt olarak kullanılma potansiyeli, hidrojen ekonomisinin gelecekteki enerji çözümleri için önemini artırmaktadır. Bu nedenle, hidrojen üretimi, sürdürülebilir enerji geçişinin önemli bir parçasıdır. Hidrojen farklı yöntemlerle üretilebilmektedir. Bunlardan birkaçı aşağıda verilmektedir (Wang and Zhang, 2017; Demirci ve Miele, 2013; Kalamaras and Efstathiou, 2013).

### **1.2.1.1 Buhar reformu**

Buhar reformu, doğal gaz gibi fosil yakıtların buharla işlenmesi suretiyle hidrojen üretimini sağlar. Bu süreçte, doğal gaz yüksek sıcaklıkta buhar ile reaksiyona girer ve hidrojen ile karbondioksit üretir. En yaygın hidrojen üretim yöntemi olarak, maliyet etkinliği ve yüksek verim sağlama özellikleri nedeniyle tercih edilir. Ancak, bu yöntem karbondioksit emisyonlarına neden olduğu için çevresel etkileri göz ardı edilmemelidir. Günümüzde hidrojen üretiminde en yaygın olarak bu yöntem kullanılır; bu yöntem, doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanılması sayesinde ekonomik açıdan avantajlıdır ve büyük ölçekli üretim imkanı sunar. Ayrıca, buhar reformu teknolojisi uzun yıllardır uygulanmakta olduğu için olgunlaşmış bir tekniktir, bu da işletmelerin bu yöntemi benimsemesini kolaylaştırır.

### **1.2.1.2 Gazlaştırma**

Gazlaştırma, katı veya sıvı organik maddelerin yüksek sıcaklık ve düşük oksijen koşullarında, gaz haline dönüştürülmesi ile hidrojen elde eden bir süreçtir. Bu yöntem, kömür, biyokütle veya atık maddelerin, hidrojen ve karbondioksit gibi gazlara dönüştürülmesini sağlar. Gazlaştırma, özellikle biyokütle ve atık yönetimi açısından çevresel fayda sağlayabilir. Bununla birlikte, gazlaştırma işlemi de karbon emisyonlarına yol açabilir ve maliyetler, kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişkenlik gösterir.

### **1.2.1.3 Elektroliz**

Su elektrolizi, elektrik enerjisi kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırıştıran bir yöntemdir. Yenilenebilir enerji kaynaklarıyla desteklendiğinde, hidrojen üretimi için sıfır emisyonlu bir alternatif sunar ve çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkar. Elektroliz işlemi, genellikle yüksek saflıkta hidrojen sağlama sebebiyle endüstriyel uygulamalarda avantajlıdır. Ancak, elektroliz sistemlerinin maliyetleri ve enerji verimliliği, dünya genelindeki uygulama potansiyelini sınırlayabilir.

### **1.2.1.4 Fotobiyolojik su ayırma**

Bu yöntemde, mikroorganizmalar güneş ışığını kullanarak suyu hidrojen üretmek için ayırıştırır. Güneş ışığı, bu mikroorganizmaların fotosentez süreçlerinde hidrojen üretebilmesi için gerekli enerji kaynağını sağlar. Bu yöntem, yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı olduğu için çevresel olarak sürdürülebilir bir yöntemdir. Ancak, bu teknolojinin verimliliği ve ölçeklenebilirliği üzerinde daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

### **1.2.1.5 Nükleer hidrojen üretimi**

Nükleer enerji, suyu yüksek sıcaklıkta ayrıştırarak hidrojen üretmek için kullanılabilir. Bu süreçte, nükleer reaktörler kullanılarak elde edilen ısı, suyun hidrojen ve oksijene ayrılması için kullanılır. Nükleer hidrojen üretimi, gerekli enerji kaynaklarını sağladığı için büyük ölçekli hidrojen tüketim birimleri için ekonomik bir seçenek olarak görülmektedir. Ancak, bu yöntemin uygulanmasında güvenlik, atık yönetimi ve yüksek maliyetler gibi çeşitli zorluklar bulunmaktadır.

### **1.2.1.6 Termokimyasal**

Termokimyasal yöntemle hidrojen üretimi, genellikle yüksek sıcaklık ve kimyasal reaksiyonlar kullanarak hidrojen elde etme sürecidir. Bu yöntem, özellikle fosil yakıtların (doğal gaz, kömür) veya biyokütlenin termal dönüşümü ile hidrojen üretiminde yaygın olarak uygulanır. Termokimyasal süreçler, genellikle 700-1000 °C arasında gerçekleşir ve bu süreçte hidrokarbonlar buharla işlenerek hidrojen ve karbondioksit üretilir. Bu yöntem, yüksek enerji yoğunluğu ve ekonomik verimliliği nedeniyle tercih edilir, ancak karbondioksit emisyonları gibi çevresel etkileri de göz önünde bulundurulmalıdır.

## **1.2.2 Hidrojen Depolama Yöntemleri**

Hidrojen, bilinen en hafif gaz olduğundan, depolanması oldukça zor bir iştir. Hidrojen, kullanım amacına göre gaz veya sıvı formda tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak adsorpsiyon yoluyla, kimyasal olarak hidritler şeklinde veya elektrokimyasal yöntemlerle de depolanabilir (Schlapbach and Züttel, 2001). Bununla birlikte, hidrojenin mobil taşımacılıkta tercih edilen bir yakıt olarak yaygın kullanımını engelleyen önemli zorluk, güvenli ve kolay bir depolama yönteminin eksikliğidir. Hidrojenle çalışan araçlar ve diğer sistemler, atık ürün olarak yalnızca su emisyonu yapma avantajına sahiptir. Hidrojenin verimli ve güvenli bir şekilde depolanması, hidrojen ekonomisini teşvik etmek için kritik öneme sahiptir (Krishna et al., 2012).

### **1.2.2.1 Yüksek Basınçlı Gaz Depolama**

En basit depolama yöntemi, sıkıştırılmış H<sub>2</sub> gazıdır. Bu, ortam sıcaklığında mümkündür. Bu yöntemde hidrojen gazı yüksek basınçta (>200 bar veya 2850 psi) sıkıştırılır. Hidrojen tanklarında 350 bar (5000 psi) ve 700 bar (10000 psi) basınçta sıkıştırılmış hidrojen, hidrojenle çalışan araçlarda kullanılır. Sıkıştırılmış gaz tanklarının gravimetrik ve volumetrik depolama kapasitelerini artırmak için iki yaklaşım vardır. İlk yaklaşım, Şekil

1.2’de gösterildiği gibi kriyojenik-sıkıştırılmış tankları içerir. Bu, sabit basınç ve hacimde, tank sıcaklığı azaldıkça gaz tankının hacimsel kapasitesinin arttığı gerçeğine dayanmaktadır. Bu nedenle, bir tankı oda sıcaklığından sıvı nitrojen sıcaklığına (77 K) soğutarak hacimsel kapasitesi artırılır. Bu sistemin sınırlaması, gazın sıkıştırılması için gereken enerjidir. Hidrojenin enerji içeriğinin yaklaşık %20’si depolama yöntemi nedeniyle kaybolur. Hidrojenin depolanması için kaybedilen enerji, yeni sınıf hafif kompozit silindirlerin geliştirilmesiyle azaltılabilmektedir. Dahası, yüksek basınçlı hidrojen tankı için geleneksel malzemelerle ilgili ana sorun, çok sayıda şarj/deşarj döngüsü sırasında silindir malzemesinin kırılma eğilimidir (Abdin et al., 2020; Li and Yang, 2006). Ayrıca, yüksek basınç gereksinimi nedeniyle, sızıntı yapma eğiliminden dolayı tankların güvenliği ve dayanıklılığı da çok önemlidir (Durbin and Malardier-Jugroot, 2013).

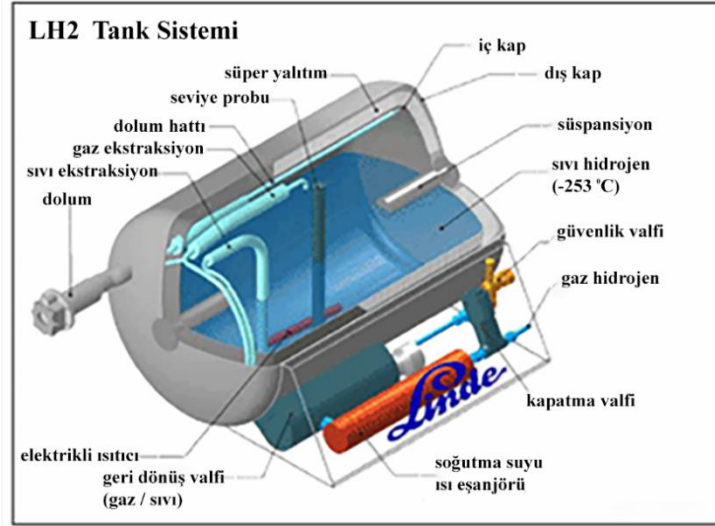


**Şekil 1.2:** Hidrojenle çalışan araçlarda kullanılan tanklarda hidrojen depolama sistemi (Krishna et al., 2012)

### 1.2.2.2 Sıvı Halde Depolama

Hidrojenin enerji yoğunluğu, hidrojeni sıvı halde depolayarak iyileştirilebilir. Ayrıca, sıvı hidrojeni Fe-Ti gibi bir metal hidrürle birleştirerek ve bu şekilde kaynama nedeniyle oluşan hidrojen kayıplarını en aza indirmek de mümkündür. Bu depolama yönteminde, ilk gaz fazı, yüksek basınçta sıkıştırılır ve ardından sıvı hidrojen tankında kriyojenik sıcaklıkta sıvılaştırılır. Düşük sıcaklık koşulu, Şekil 1.3’te gösterildiği gibi sıvı helyum silindiri kullanılarak korunur (Krishna et al., 2012). Hidrojen, -253 °C’ye (mutlak sıfırın 20 derece üzerine) kadar sıvılaşmaz; bu sıcaklığa ulaşmak için çok fazla enerji kullanılmalıdır. Ancak, hidrojenin buharlaşması, hidrojenin sıvılaştırılması için gereken enerji, hacim, ağırlık ve tank maliyeti nedeniyle sıvı hidrojen tanklarında sorunlar devam etmektedir. Hidrojenin enerji içeriğinin yaklaşık %40’ı depolama yöntemleri nedeniyle kaybolabilir. Sıvı hidrojenin

kullanımıyla ilgili güvenlik de bir başka sorundur; ayrıca, bu elementi bu kadar düşük sıcaklıklara depolarken, basınçlandırırken ve soğuturken aracın tank bütünlüğü de önemlidir (Ahluwalia and Peng, 2009).



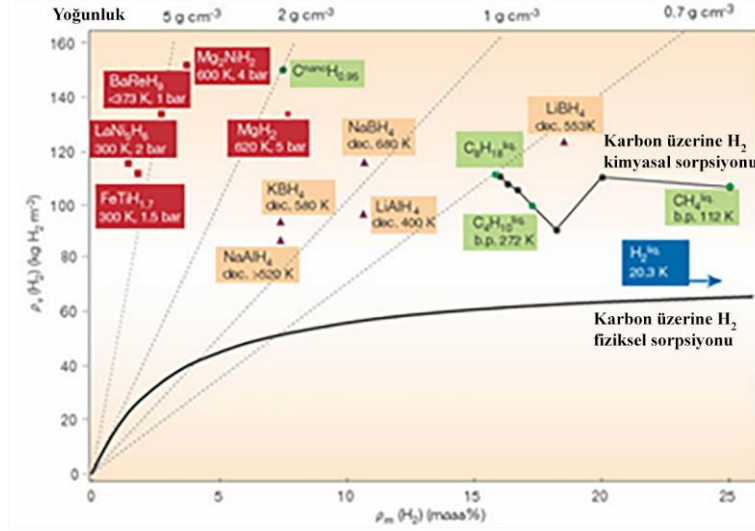
**Şekil 1.3:** Çift conta ve çift sızdırmazlıklı yatay olarak monte edilmiş sıvı hidrojen depolama tank sistemi (Krishna et al., 2012)

### 1.2.2.3 Elektrokimyasal Depolama

Elektrokimyasal hidrojen depolama, düşük verimlilik, yüksek maliyet ve sınırlı depolama kapasitesi gibi dezavantajlara sahiptir (Durbin and Malardier-Jugroot, 2013).

### 1.2.2.4 Metal Hidrürlerde Depolama

LaNi<sub>5</sub>, TiFe ve MgNi gibi metal alaşımları, daha önce Şekil 1.2’de (sıkıştırılmış tank) gösterildiği gibi kimyasal hidrojenasyon yoluyla metal hidrürler oluşturdukları için depolama tankları olarak önerilmiştir (Krishna et al., 2012). Daha sonra, yüksek sıcaklıkta yüksek gravimetrik hidrojen yoğunlukları nedeniyle, metal hidrürlerin hafif elementlerle (ikili hidritler ve karmaşık hidritler) dehidrojenasyonu yoluyla hidrojeni serbest bırakılabilir (Dimitrakakis et al., 2008; Perl et al., 2011). Araç uygulamaları açısından, metal hidrürler yüksek veya düşük sıcaklık malzemeleri olarak ayrılabilirler (Dillon et al., 1997). Bu, hidrojen adsorpsiyonun veya desorpsiyonunun gerçekleştiği sıcaklığa bağlıdır. Normalde, metal hidrürlerde hidrojen giderim ve salınım kinetiği sırasıyla 150 °C’nin üstünde veya altında dikkate alınır (Krishna et al., 2012). La-bazlı ve Ti-bazlı alaşımlar, ana dezavantajları olarak çok düşük gravimetrik kapasite (ağırlıkça < %2) sağlamaları nedeniyle bazı düşük sıcaklık malzemelerine örnektir. Metal hidrürlerin karşılık gelen hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 1.4’te gösterilmektedir.



**Şekil 1.4:** Metal hidrürler ve karbon esaslı malzemelerde hidrojen depolamanın gösterimi (Abdin et al., 2020)

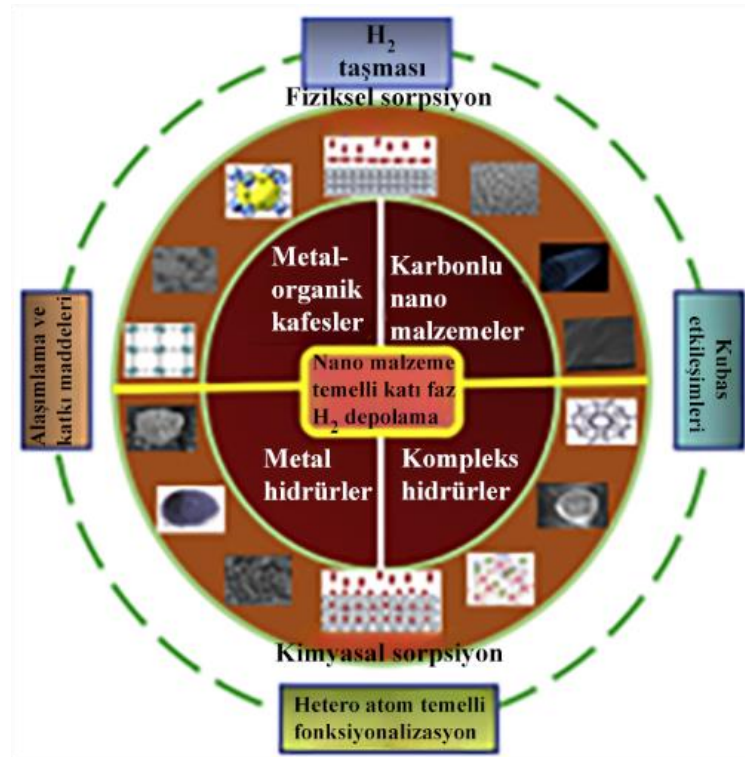
Yukarıdaki  $\text{LiAlH}_4$  grafiğinin analizi, hidrojenin gravimetrik ağırlık oranının ağırlıkça %10,6 olduğunu göstermektedir; dolayısıyla lityum alüminyum hidrür, gelecekteki yakıt hücresiyle çalışan araçlar için potansiyel bir hidrojen depolama ortamı gibi görünmektedir. Ancak, pratikte hidrojen depolama kapasitesi, son ürün olarak  $\text{LiH}^+\text{Al}$  türlerinin oluşumu nedeniyle ağırlıkça %7,96'ya düşmüştür. Bundan dolayı, metal hidrürlerde katalitik doplama yoluyla bozunma kinetiğini hızlandırmak için önemli bir araştırma çabası sarf edilmiştir (Dimitrakakis et al., 2008). Ti-doplanmış  $\text{NaAlH}_4$ 'ın tersinir hidrojen depolama özelliğinin yanı sıra yüksek hidrojen içeriği de rapor edilmiştir. Toplam hidrojen kapasitesinden yararlanmak için, ara bileşik olan lityum hidrürün de dehidrojenasyonu gerekmektedir. Yüksek termodinamik stabilitesi nedeniyle bu, 400 °C'nin üzerinde sıcaklıklar gerektirir ki bu da taşıma amaçları için uygun görülmemektedir (Abdin et al., 2020). Hidrojen depolama ile ilgili bir diğer problem ise, nispeten düşük stabilitesi nedeniyle  $\text{LiAlH}_4$ 'e geri dönüşümün, 10000 barın üzerinde son derece yüksek bir hidrojen basıncı gerektirmesidir (Krishna et al., 2012). Bu nedenle, yüksek çalışma sıcaklığı ve yavaş reaksiyon hızı (yüksek aktivasyon enerjisi), kimyasal hidrür sistemlerinin pratik uygulamasını sınırlar. Bu özellikler, nanokompozit malzemelerle iyileştirilebilir (Kojima, 2010). Hidrojen depolamaya yönelik nanokompozit malzemeler, nanometre ölçeğinde bir katalizör ve kompozit kimyasal hidrürleri içerir. Katalizör, reaksiyon hızını artırır. Nanokompozit malzemelerin termodinamik stabilitesi, hidrür ( $\text{H}^{\delta-}$ ) ve proton ( $\text{H}^{\delta+}$ ) içeren kompozit kimyasal hidrürlerle kontrol edilebilir. Ayrıca, hidrojen adsorpsiyon kinetiği, nanoboyutlu malzemelerle hızlandırılır ve bu, malzemelerin termodinamik stabilitesini değiştirebilir (Kojima, 2010).

Etkileşim enerjisini artırmanın bir diğer stratejisi yüzey işlemleri, iyon değişimi, doplama gibi metotlarla kimyasal özelliklerin modifikasyonlarıdır. Mezo gözenekli nikel oksit ve magnezyum oksite Pt eklendiğinde, hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir (Sun et al., 2010). Seryum kabuk yapısına sahip Ni-nanopartiküllerin hidrojen depolama özelliğinin analizi, salıverilen hidrojen miktarının 400 °C'ye kadar artan sıcaklıkla giderek arttığını, daha sonra 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda giderek azaldığını göstermiştir. Benzenin gaz fazı hidrojenasyonunda nanopartiküllerin katalitik aktivitesi, hidrojen depolama özellikleriyle ilişkilidir ve maksimum miktarda hidrojen salındığında en yüksek değere ulaşır. Seryum kabuk yapısına sahip olan ve olmayan nano-Ni parçacıklarının katalitik aktivitesini karşılaştırarak, Seryum kabuğuna sahip nano-Ni'nin daha yüksek aktivitesi, hidrojen depolama özelliğine ve kabuk yapısındaki Ce ve Ni'nin sinerjik etkisine atfedilmiştir. Bu durum, destekli nano-NiCe parçacıkları üzerinde gaz fazında benzen hidrojenasyonu sonuçlarıyla da gösterilmiştir (Chen et al., 1997). Sonuç olarak hidrojenin metal hidrürlerde depolanması, genellikle yüksek maliyet, düşük gravimetrik kapasite ve sınırlı sıcaklık aralıklarında çalışma gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir, bu da onları araç uygulamaları için pratik olmaktan uzaklaştırmaktadır (Satyapal et al., 2007). Ancak metal ve kompleks hidrürlerin çok ağır olması, belli bir şarj-deşarj kapasitelerinin olması, nadir bulunan elementlerden oluşmaları, patlama riskinin yüksek olması ve kimyasal olarak yapıya bağlanan hidrojenin geri salıverilmesi için yüksek sıcaklık gerektirmesinden dolayı (ekstra maaliyet getirmekte) hidrojen depolama amacıyla kullanımları pek mümkün gözükmemektedir.

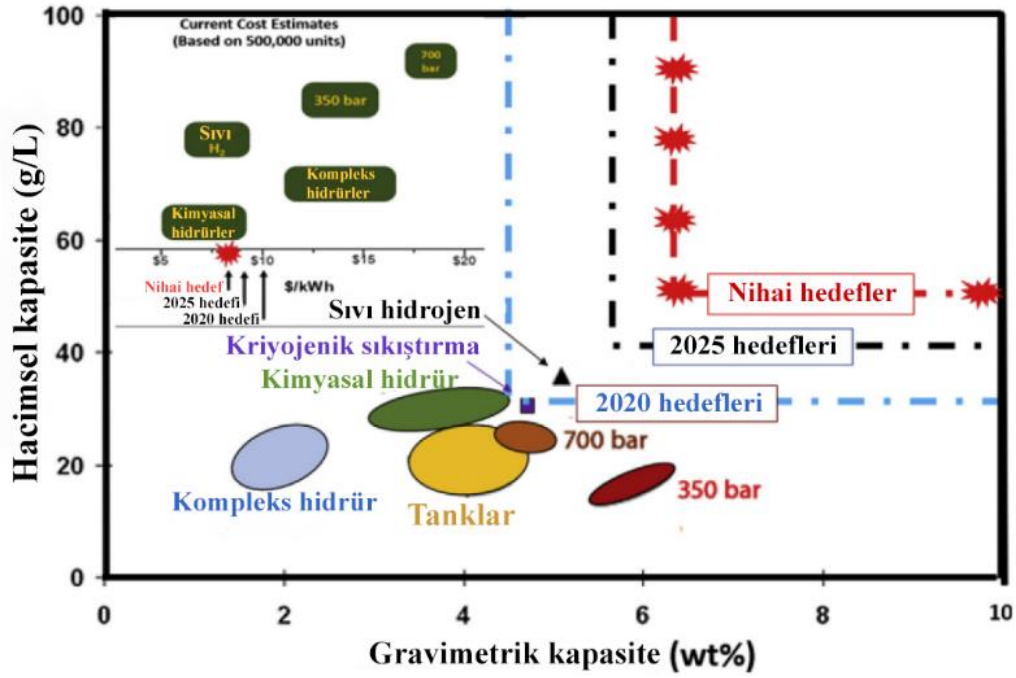
### **1.2.2.5 Adsorbentlerde Depolama**

Yukarıda bahsedildiği gibi, yüksek basınçlı depolama ile ilgili güvenlik endişeleri ve sıvı depolama ile ilgili kaynama sorunları gibi aşılması mümkün gözükmeyen bazı pratik problemler hidrojen depolama için zorluk teşkil etmektedir. Hidrojenin kullanımı etkili, güvenli ve sağlam depolama ortamı gerektirir. Bununla birlikte hidrojenin kolay ve ucuz bir şekilde nasıl depolanacağı hala büyük bir problemdir. Şimdiye kadar hidrojen depolamaya yönelik hiçbir malzeme ve yöntemin ticari elektrikli araç uygulamaları için gerekli olan tüm talepleri karşılamadığı bulunmuştur. Görünüşe göre, hidrojen depolama alanındaki araştırmacılar, ortam sıcaklığında yüksek hidrojen depolama kapasiteli malzemelerin üretimine önem vermelidirler. Bu hedefe ulaşmak için en azından hidrojeni fiziksel olarak adsorplayan üstün özellikli yeni nanomalzemelerin sentezi büyük önem arz etmektedir. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan hidrojenin desorpsiyonu yüksek sıcaklıkta

yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu da maliyeti arttırmaktadır. İdeal bir hidrojen depolama malzemesi ortam sıcaklığı ve basınçlarında yüksek gravimetrik depolama yoğunluğuna ve hızlı şarj/deşarj kinetiği özelliklerine sahip olmalıdır (Barman et al., 2008). Hidrojenin adsorbentlerde depolanmasının düşük sıcaklık ve basınçta çalışma imkanı sağlamasından ve genellikle daha hafif ve kompakt sistemler oluşturma potansiyeli bulmasından dolayı diğer yöntemlere göre daha güvenli ve verimlidir. Şekil 1.5, katı-hal hidrojen depolama için potansiyel farklı nanomalzemeleri göstermektedir. Şekil 1.5'de hidrojen depolama amacıyla en yaygın olarak araştırılan malzemeler karbon esaslı malzemeler, metal-organik kafesler, kompleks ve metal hidrürler ve zeolitler gibi malzemelerdir (Dimitrakakis et al., 2008; Perlt et al., 2011; Kato et al., 2005). Bu sistemlerde, hidrojen molekülleri mikro ve mezo gözenekli malzemelerde fiziksel adsorpsiyon (zayıf Van der Waals kuvvetlerinin karakteristiği) yoluyla depolanır. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesi, özgül yüzey alanıyla orantılıdır (Rzepka et al., 1998; Herbst and Harting, 2002). Bu yöntemlerin avantajları, hacimsel ve kriyojenik kısıtlamaların ortadan kaldırılmasıdır (Viculis et al., 2003; Graetz, 2009). Bu malzemelerin karşılık gelen hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



**Şekil 1.5:** Katı-hal hidrojen depolama için potansiyel farklı nanomalzemeler (Boateng and Chen, 2020)



Şekil 1.6: ABD Enerji Enstitüsü hedeflerine göre gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama sistemlerinin kapasiteleri nanomalzemeler (Boateng and Chen, 2020)

### 1.3 Hidrojen Depolama Materyali Olarak Adsorbentler

#### 1.3.1 Zeolitler

Zeolitler, silisyum-oksijen ve alüminyum-oksijen tetrahedronlarından oluşan üç boyutlu bir kafes yapısına sahip kataliz, adsorpsiyon ve iyon değişimi sağlayan mikro gözenekli alümina silikat minerallerdir. Zeolitler, yapısal ve yüksek termal kararlılıkları, geniş iç yüzey alanları, düşük maliyetleri ve ayarlanabilir bileşimleri nedeniyle hidrojen depolama ortamı için öne çıkan adaylardır. Zeolitlerin hidrojen adsorpsiyon kapasitesi, esas olarak zeolit türü, gözenek boyutu ve doplanmış metal iyonlarının varlığı gibi faktörlerden etkilenen Van der Waals kuvvetlerine ve hidrojen bağına dayanır (Krishna et al., 2012; Wen et al., 2025; Tian et al., 2021; Salehi et al., 2023; Erdoğan vd., 2022).

Literatürde zeolit ve türevlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesine yönelik bazı çalışmalar bulunmaktadır. Manda ve arkadaşları (2024), Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonlarını kullanarak 233 zeolitini incelemişler ve LTA zeolitinin ağırlıkça %4,8 oranı ile en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu, bunu sırasıyla %3,25 ile JBW ve %2,89 ile RTH zeolitlerinin izlediğini bulmuşlardır. Maksimum boşluk çapı, yoğunluk ve kütle hidrojen depolama kapasitesini olumsuz etkilediğini, spesifik yüzey alanı ve hacmin ise pozitif korelasyonlar gösterdiğini belirlemişlerdir (Manda vd., 2024). Ayrıca, Hai ve arkadaşları (2023), yüzey ve gözenek özelliklerini hidrojen

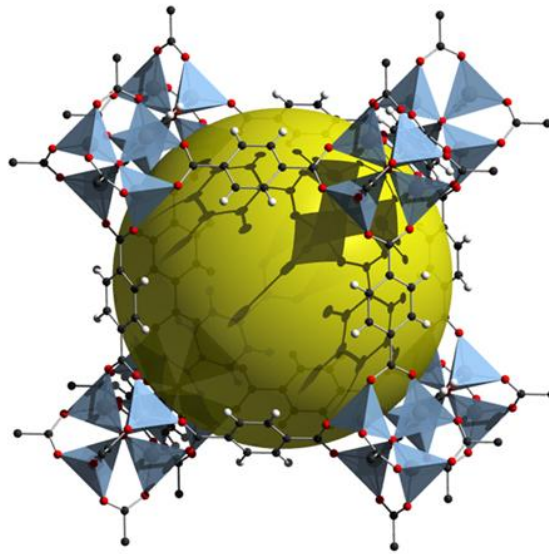
adsorpsiyon kapasitesine bağlayan modeller geliştirmek için yapay zekayı kullanmışlar ve adsorpsiyon performansı için BET yüzey alanının önemini vurgulamışlardır (Hai vd., 2023). Bu bulgulara ek olarak, Erdoğan ve arkadaşları (2023), ticari grafen ve çok duvarlı karbon nanotüp kompozitlerine kıyasla yüksek spesifik yüzey alanı ve hidrojen depolama özelliklerine sahip yeni bir zeolit/aktif karbon kompoziti sentezlemişler ve ağırlıkça %1,3 hidrojen depolama kapasitesine ulaşmışlardır (Erdoğan vd., 2023).

Zeolit esaslı karbon (ZTC), fiziksel adsorpsiyon yoluyla hidrojen depolama konusunda önemli bir ilgi gören yenilikçi bir karbon malzemesidir. Bunun başlıca nedeni yüksek spesifik yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek boyutudur. Ayrıca, zeolit esaslı karbonun olağanüstü termal stabilitesi, yüksek sıcaklıklarda etkili hidrojen depolanmasına ve salınımına olanak sağlamaktadır (Wen et al., 2025). Deniz ve arkadaşları (2022) tarafından gerçekleştirilen GCMC simülasyonları, yeni tanımlanan 68 kararlı zeolit esaslı karbon yapısı üzerinde yapılmış ve RHO yapısının 77 K ve 100 barda en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesini göstererek %9,23'e ulaştığı ortaya konmuştur. Çalışma, hidrojen kapasitesini etkileyen kritik faktörleri, özellikle gözenek hacmini ve spesifik yüzey alanını vurgulamıştır (Deniz vd., 2022). Han ve arkadaşları (2019), zeolit esaslı karbonun kafes yapısına skandiyum (Sc), titanyum (Ti) ve vanadyum (V) gibi geçiş metallerinin doplanma etkisini incelemişlerdir. Doplanmanın hidrojen adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur (Han vd., 2019). Örneğin, zirkonyumla modifiye edilmiş zeolit esaslı karbon, her zirkonyum atomu başına yedi hidrojen molekülü adsorplayabilme yeteneğini göstermiş ve H<sub>2</sub> molekülü başına 0,433 eV bağlanma enerjisi ile ağırlıkça %9,24'lük depolama kapasitesine ulaşmıştır (Mondal et al., 2022). Ayrıca, bor substitute zeolit esaslı karbonlar üzerinde yapılan density functional teorisi (DFT) hesaplamaları, sodyumla modifiye edilmiş zeolit esaslı karbonların 15 hidrojen molekülüne kadar adsorplayabileceğini ve ağırlıkça %6,55 depolama kapasitesine ulaşabileceğini göstermiştir. Bu bulgular, zeolit esaslı karbonların hidrojen depolama uygulamalarındaki çok yönlülüğünü ve potansiyelini vurgulamaktadır (Isidro-Ortega et al., 2020). Zeolitler, yüksek yüzey alanı ve iyi selektif adsorpsiyon gibi avantajlar sunsa da, hidrojen depolama kapasiteleri genellikle sınırlıdır ve sıcaklık ve basınçtan etkilenir. Ayrıca, yüksek performanslı zeolitler üretmek pahalı olabilir. Bu nedenle, gelecekteki araştırmaların yeni zeolit malzemeleri geliştirmeye ve hidrojen depolama koşullarını iyileştirmeye odaklanması muhtemeldir, böylece zeolitlerin hidrojen ekonomisini desteklemedeki etkinliği artırılabilir.

### 1.3.2 Metal-organik kafesler (MOF)

Umut vaat eden malzemeler arasında metal-organik kafesler (MOF)'lar ve karbon esaslı malzemeler yer almaktadır. MOF'lar metal iyonu içeren yüksek poroziteye sahip organik koordinasyon bileşiklerdir (Yaghi et al., 1995). Hidrojen, MOF'larda yüzey etkileşimli olarak zayıf Van der Waals etkileşimleriyle depolanmaktadır. MOF'ların en önemli avantajı istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olmasıdır (Rowsell et al., 2004). Bu boşluklarda hidrojenin depolanabilmesinden dolayı son zamanlarda hidrojen depolama amacıyla üzerinde araştırmaların yapıldığı gelecek vaat eden bir adsorbent olarak düşünülmektedir.

Son zamanlarda, MOF'lar gibi yeni nanogözenekli malzemeler, hidrojen depolama sorununa çözüm olarak incelenmiştir (Li and Yang, 2006; Graetz, 2009; Cote et al., 2005). MOF'lar, çok dişli ligandlar ile metal atomları veya küçük metal içeren kümeler arasında koordineli bağları ile oluşturulan gözenekli malzemelerdir. MOF'lar genellikle farklı organik bağlayıcılar ve metal nodüllerinden kendi kendine birleşme yoluyla sentezlenebilir. Değişken yapı taşları nedeniyle, MOF'lar çok büyük yüzey alanlarına, yüksek gözenekliliğe, düzgün ve ayarlanabilir gözenek boyutlarına ve iyi tanımlanmış hidrojen işgal alanlarına sahiptir. Bu özellikler, MOF'ları hidrojen depolama için umut verici adaylar haline getirmektedir. Genellikle, MOF'lar düğümler (nodes) olarak metal kümeleri veya iyonları ve bağlayıcı olarak organik ligandları içeren yüksek kristalin inorganik-organik hibrit yapılarıdır (Şekil 1.7) (O'Keeffe et al., 2000).



Şekil 1.7: MOF-5 için metal-organik kafes yapısı (O'Keeffe et al., 2000)

Gözenekleri işgal eden misafir moleküller (çözücü), çözücü değişimi ve vakum altında ısıtma sırasında uzaklaştırıldığında, çerçeveyi dengesizleştirmeden elde edilebilir ve hidrojen molekülleri, fiziksel adsorpsiyon yoluyla gözeneklerin yüzeyine adsorbe edilir. Geleneksel zeolitler ve gözenekli karbon malzemeleri ile karşılaştırıldığında, MOF'lar çok yüksek gözenek ve yüzey alanına sahiptir, bu da belirli bir hacimde daha yüksek hidrojenin depolanmasına izin verir (Dinca and Long, 2008). MOF'larda hidrojen depolamaya yönelik araştırma ilgisi, ilk MOF tabanlı hidrojen depolama malzemesinin tanıtıldığı 2003 yılından bu yana artmaktadır (Ferey et al., 2003). İkincil yapı birimlerinin ve bağlayıcıların farklı kombinasyonlarına dayanan MOF'ların sonsuz geometrik ve kimyasal varyasyonları olduğundan, birçok araştırma, metal iyonları ve bağlayıcıların değişen malzemeleriyle hangi kombinasyonun maksimum hidrojen giderimi sağlayacağı üzerine odaklanmıştır (Klontzas et al., 2008).

MOF'larda hidrojen adsorpsiyonu üzerine yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorpsiyon ısısının etkileri tartışılmıştır ve sonuç olarak, yüksek yüzey alanlarına ve gözenek hacimlerine sahip MOF'ların sentezine yönelik kapsamlı çalışmaların yapılması gerektiği vurgulanmıştır (Frost and Snurr, 2007). Örnek olarak, 1,6 MPa ve 77 K'de, 8,5 Å gözenekli ve 1100 m<sup>2</sup>/g ortalama yüzey alanlı, nanogözenekli metal-benzendikarboksilat M(OH)(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) (M=Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), MIL-53 sistemlerinde biçimlendirilmiş 1D eşkenar dörtgen şeklindeki tünellerde ağırlıkça %3,1 depolama kapasitesi bildirilmiştir. Yüksek yüzey alanlı Zn<sub>4</sub>O(L) formülüne sahip bir seri izoretiküler (aynı temel topolojiye sahip olan anlamına gelir) metal organik kafesler, farklı bağlayıcı çinko oksit kümelerinin doğrusal karboksilatlar L ile değiştirilmesiyle elde edilmiştir. Son zamanlarda, aynı kümeleri trigonal karboksilat ile bağlayarak MOF-177 (Zn<sub>4</sub>O(BTB)<sub>2</sub>) oluşturulmuştur. MOF-177'nin 5640 m<sup>2</sup>/g'lık yüksek bir Langmuir yüzey alanına ve 77 K ve 70 barda %7,5'lik en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu ortaya konmuştur. MOF-177 için daha anlamlı olan BET yüzey alanı yaklaşık 3000 m<sup>2</sup>/g civarındadır. Yakın zamanda, tüm MOF'lar arasında en yüksek Langmuir yüzey alanına (4500-5900 m<sup>2</sup>/g) sahip nanogözenekli bir krom tereftalat bazlı bir malzeme (MIL-101) rapor edilmiştir (Ferey et al., 2003). Bu malzemenin 8 MPa'daki hidrojen depolama kapasitelerinin 77 K'de %6,1 ve 298 K'de %0,43 olduğu bildirilmiştir. Bu MOF'lar 77 K'de dikkate değer hidrojen kapasitelerine sahip olsalar da, oda sıcaklığında önemli bir hidrojen depolama kapasitesi elde edilememiştir (Wang and Yan, 2008).

### 1.3.3 Karbon bazlı malzemeler

Karbon bazlı nanoyapılar ise hafiflikleri, geniş erişilebilir yüzey alanları, ayarlanabilir gözenekleri, olağanüstü mekanik ve termal özellikleri nedeniyle özel ilgi görmektedir (Tylianakis et al., 2014; Froudakis, 2011; Ströbel et al., 2006; Dillon et al., 1997). En önemli karbon esaslı nanomalzemeler aktif karbonlar/nanoaktif karbonlar, grafenler, karbon nanotüpler ve fullerenlerdir. Çeşitli araştırmalar, karbon esaslı malzemelerin saf formlarının, özellikle ortam sıcaklığında ve orta basınçlarda ABD Enerji Enstitüsü'nün 2025 yılı için hedeflediği depolama performanslarını karşılamaktan uzak olduğunu ortaya koymuştur (Züttel, 2003; Tylianakis et al., 2014; Ströbel et al., 2006; Hirscher ve Becher, 2003). Şekil 1.6, ABD Enerji Enstitüsü hedeflerine göre farklı sistemlerin gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir (Boateng ve Chen, 2020). Bu nanomalzemelerin hidrojen depolama performansları farklı stratejiler ile iyileştirilebilse de (Zhao et al., 2004; Froudakis, 2001), depolama kapasitelerindeki iyileşme hala istenilen düzeyde değildir (Yürüm vd., 2009; Ströbel et al., 2006).

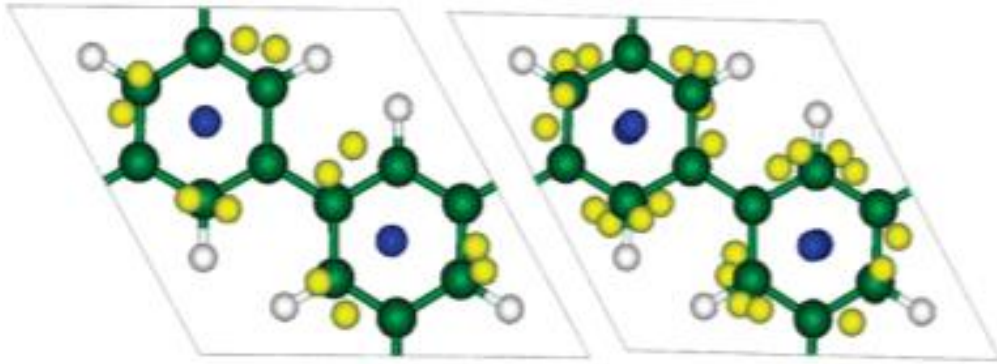
#### 1.3.3.1 Aktif karbon

Aktif karbonlar, en çok çalışılan gaz adsorpsiyon malzemelerinden biridir ve oldukça iyi hidrojen depolama performansına sahiptir. Bu tür malzemelerin yüzey alanları başlangıç maddesi, ajan, sentez yöntemi gibi parametrelere bağlı olarak 3300 m<sup>2</sup>/g'a kadar çıkabilmektedir. Aktif karbonların 77 K ve 40 barda ağırlıkça %6 hidrojen adsorpladıkları rapor edilmiştir (Fierro et al., 2010). Bu deneysel değer aktif karbonlar için teorik olarak hesaplanmış maksimum hidrojen adsorpsiyon değerine oldukça (%6,6) yakındır (Schlapbach and Züttel, 2001). Teorik hesaplamalarda, bir grafen tabakası üzerinde hidrojen moleküllerinin maksimum teorik adsorpsiyonu ve grafen tabakasının hidrojen tarafından çift taraflı kaplanması dikkate alınarak yapılmıştır. Ortam sıcaklıklarında aktif karbonlarda hidrojen adsorpsiyonun normalde ağırlıkça %1'i geçmediği belirtilmiştir (Jin et al., 2007). Örneğin mandalina kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla üretilmiş aktif karbonların oda sıcaklığı ve 30 barda hidrojen depolama kapasiteleri ağırlıkça %0,1-0,2 aralığında ve 77 K ve 30 barda %0,2-1,6 aralığında değiştiği bulunmuştur (Doğan vd., 2021). Yine nanoaktif karbonların hidrojen depolama özelliklerini içeren patente ise elde edilen sonuçların ABD Enerji Enstitüsü'nün 2025 yılı için belirlediği hedeflerden uzak olduğu görülmektedir (Doğan vd., 2017). Bu sonuçlar aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin hidrojenin enerji uygulamaları için beklenen hedeflerden kısmen uzak olduğunu göstermektedir. Çünkü deneysel ve teorik çalışmalar aktif karbonların sırasıyla en fazla

ağırlıkça %6,0 ve 6,6 oranında hidrojen depolayabileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar, hidrojen uygulamaları için ABD Enerji Enstitüsü'nün 2025 yılı için hedeflediği değerlerin altında olduğundan yeni malzemelerin araştırılması daha önemli olmaktadır.

### 1.3.3.2 Grafen

Grafen, hidrojen depolama malzemesi olarak bir başka olası adaydır. Bu malzeme aktif karbonlara çok benzerdir ancak 600-1000 m<sup>2</sup>/g mertebesinde daha küçük bir yüzey alanına sahiptir. 640 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip grafen benzeri bir malzemede hidrojen adsorpsiyonu, 298 K ve 100 barda ağırlıkça %0,72 olarak belirlenmiştir (Murray et al., 2009). Du ve arkadaşları (2010), Li atomları ile dekore edilmiş gözenekli grafen üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonun ağırlıkça %10'a kadar çıkabileceğini teorik hesaplamalarla belirlemiştir ve hesaplamalarda kullandığı yapısal geometriyi Şekil 1.8'deki gibi göstermiştir (Du et al., 2010).



**Şekil 1.8:** İki ve dört Li atomu ile dekore edilmiş gözenekli grafen üzerine adsorbe edilen 6 ve 12 hidrojen molekülü için optimize edilmiş geometrilerin üstten görünüşleri (Yeşil, beyaz, mavi ve sarı toplar sırasıyla C, H, Li ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş hidrojen moleküllerini temsil etmektedir) (Du et al., 2010)

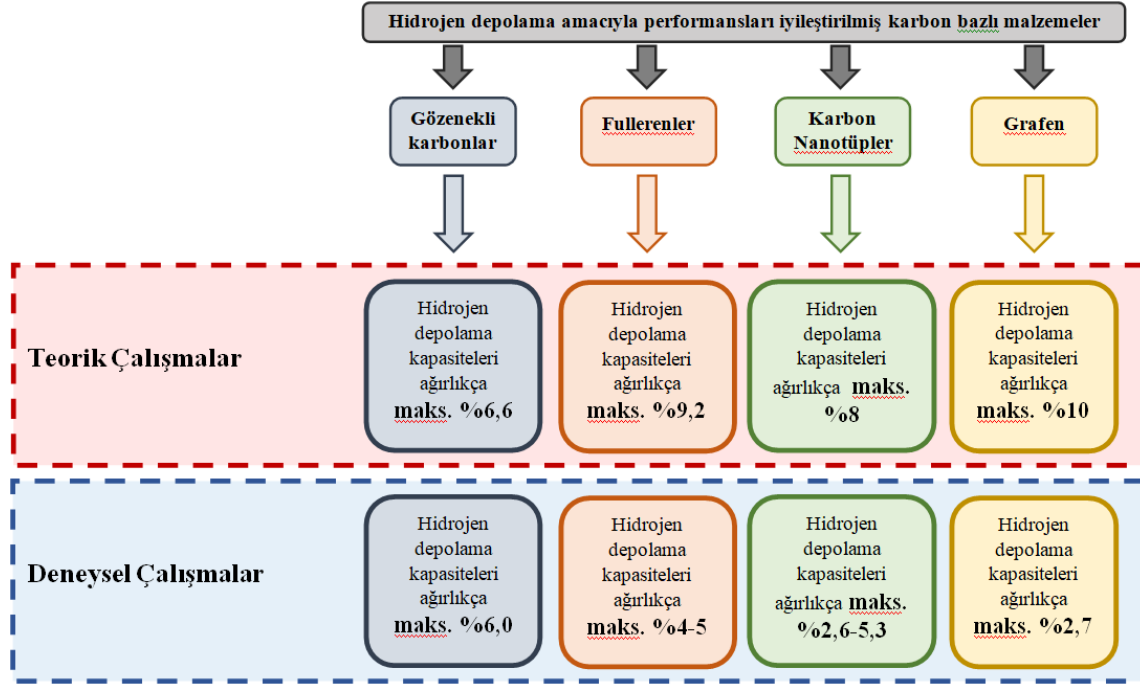
Durgun ve arkadaşları (2008) ve Liu ve arkadaşları (2010), Ti atomları ile doplanmış grafenin ağırlıkça %7'ye kadar hidrojeni adsorplayabileceğini Density Functional Theory (DFT) çalışmaları ile göstermişlerdir. Bu çalışmalarda Ti atomlarının dört hidrojen molekülünü yakaladığını ve hidrojen moleküllerinin grafen tabakalarının her iki tarafına da bağlandığını belirlemişlerdir (Durgun vd., 2008; Liu et al., 2010). Jindal ve arkadaşları (2020), deneysel olarak grafen örneklerinin elektrokimyasal hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça %1,21-2,7 aralığında değiştiğini ölçmüşlerdir (Jindal et al., 2021).

### 1.3.3.3 Karbon nanotüp

1991’de keşfedilen karbon nanotüpler benzersiz içi boş tüpsü yapısı, geniş yüzey alanı ve istenen kimyasal ve termal kararlılık nedeniyle gaz adsorpsiyonu için umut verici bir aday olarak kabul edilmiştir (Krishna et al., 2012). Karbon nanoyapılar ile hidrojenin depolanması, ilk kez Dillon ve arkadaşları (1997) tarafından incelenmiştir. Bu araştırma grubu, saf karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin ortam sıcaklıklarında ağırlıkça %1’den daha yüksek olmadığını belirlemiştir (Dillon et al., 1997). Aynı zamanda teorik çalışmalar, saf karbon nanotüplerin hidrojeni fizisorpsiyon ile yüksek miktarlarda depolayamayacağını da göstermiştir (Durgun vd., 2008). Çakır ve arkadaşları (2021) çok duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesinin fonksiyonallasyonla arttığını ancak bu artışın oldukça düşük olduğunu belirlemiştir. Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpler ilk önce hidrosillenmiştir, sonra yapıya Schiff bazı bağlanmıştır ve oluşan yapının metallerle kompleksi oluşturulmuştur. En yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip yapının MWCNT-Schiff bazı-Cu olduğu belirlenmiştir. Ancak bu değer kriyojenik sıcaklıkta ağırlıkça %0,4 civarındadır (Çakır vd., 2021). Başka bir çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüplerin açılasyonu ve h-BN’nin fenilendiaminle fonksiyonallasyonu sonucunda her iki yapının da hidrojen depolama kapasitesinde önemli artışların meydana geldiği belirlenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin 77 K ve 80 barda hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %2,02 iken, MWCNT-COCl’nin aynı şartlarda hidrojen depolama kapasitesi %3,17 olarak ölçülmüştür (Doğan vd., 2021). Sıvı azot sıcaklıklarında karbon nanotüplerin, hidrojeni ağırlıkça %8,0’e kadar adsorbe edebileceği belirtilmektedir (Ye et al., 1999). Bununla birlikte, ortam sıcaklıklarında karbon nanotüplerin 100 bara kadar olan basınçlarda ağırlıkça %1’den daha az hidrojen depoladığı gösterilmiştir (Çakır vd., 2021; Çalışır vd., 2021; Xu et al., 2007; Panella et al., 2005). Deneysel sonuçlar, bu malzemelerde hidrojen adsorpsiyonunun ortam sıcaklığında ve orta basınçlarda ağırlıkça %1’i geçmemesi gerektiğini gösteren en son teorik hesaplamalarla iyi bir uyum içindedir (Zhang et al., 2003). Bu sonuçlar, saf karbon nanotüplerin hidrojen giderimini incelemek için en iyi malzeme olmadığını önermektedir.

Şekil 1.9’deki verilerden görüldüğü gibi, aktif karbon/nanoaktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon esaslı malzemelerin hidrojen depolama kapasiteleri ile ilgili teorik ve deneysel çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Deneysel ve teorik çalışmalar, saf karbon türevlerinin düşük gravimetrik yoğunluk ve düşük desorpsiyon kinetiklerinden dolayı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanımlarının ekonomik olmadığını göstermektedir.

Ayrıca malzemelerin deneysel ve teorik hidrojen depolama kapasiteleri arasında büyük farklar bulunmaktadır. İdeal bir hidrojen depolama malzemesi ortam sıcaklığı ve basınçlarında yüksek gravimetrik depolama yoğunluğuna ve hızlı şarj/deşarj kinetiği özelliklerine sahip olmalıdır. Hidrojen depolama amacıyla nanokarbon esaslı yeni bir olasılık fulleren (C60) yapılarının kullanımı olabilir.



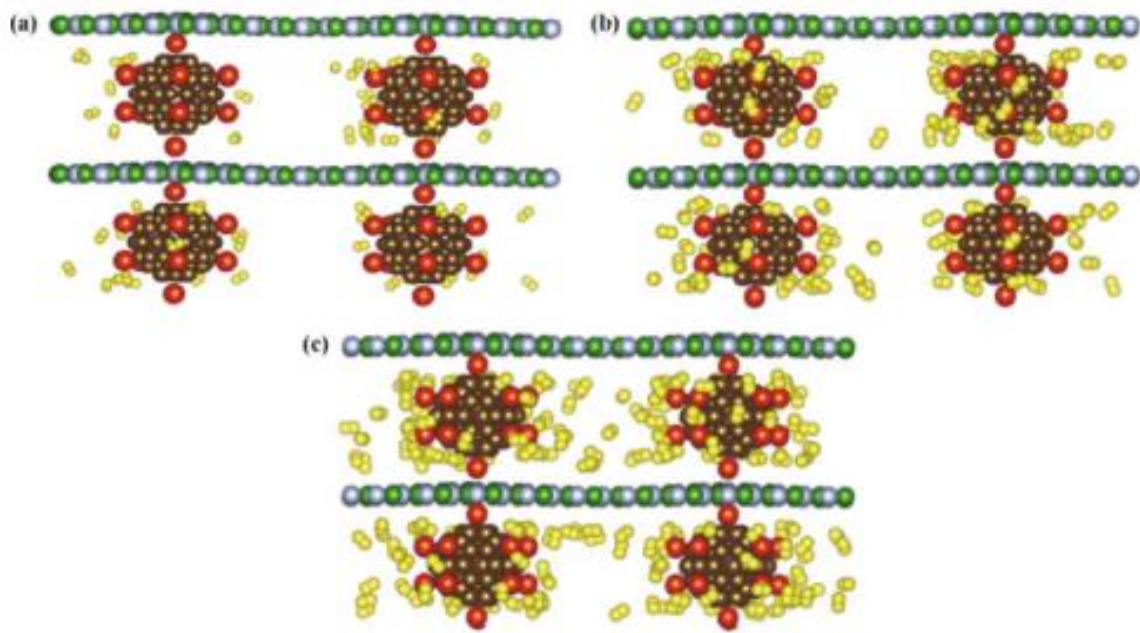
**Şekil 1.9:** Bazı karbon türevlerinin teorik ve deneysel hidrojen depolama kapasiteleri

#### 1.3.3.4 Fulleren

Fulleren (C60) molekülü, küresel bir konfigürasyonda bağlanmış 60 karbon atomundan oluşur (Ströbel et al., 2006; Margadonna and Prassides, 2001). Hidrojen depolama uygulaması için küresel fulleren kullanmanın birçok avantajı vardır. “Buckytüp” veya “nanotüp” olarak adlandırılan silindirik fullerenlerin saf halde ve belirli boyutlarda sentezi zordur, oysa “buckyball” veya küresel fullerenler yüksek saflıkta hazırlanabilir. Ayrıca, eğrilikleri yüzeylerinde kümelenmeyi önler ve böylece doplanmış metallerin izole formda kalmasına yardımcı olur (Venkataramanan et al., 2009). Literatürde, fullerenler ve modifiye fulleren yapılarının teorik olarak hesaplanan hidrojen depolama kapasiteleri ABD Enerji Enstitüsünün hedefleri ile oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Ancak teorik simülasyon programları ile sentezlenen yapıların deneysel olarak sentezi ve hidrojen depolama kapasiteleri ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır. Örneğin, Teprovich ve arkadaşları (2013), hidrojeni tersinir olarak depolayabilen polimerik Li ve Na-doplanmış fullerenleri deneysel olarak sentezlemişlerdir. Sodyum doplanmış fullerenin tersinir olarak ağırlıkça

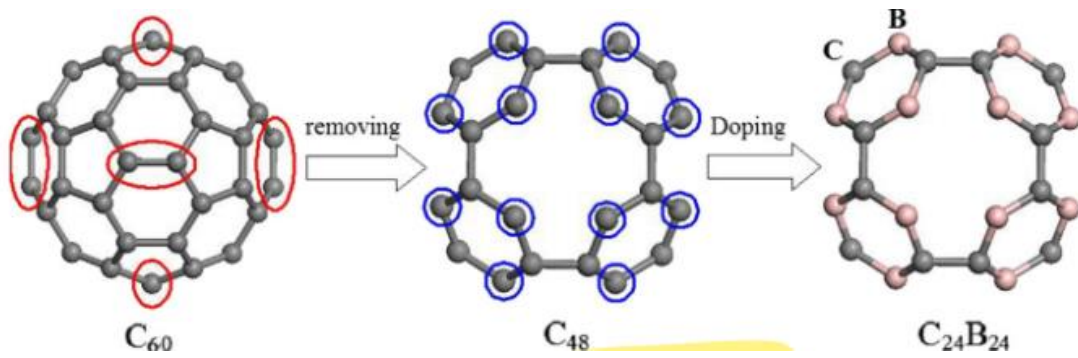
%4,0 ve lityum doplanmış fullerenin ise tersinir olarak ağırlıkça %5,0 hidrojen depolayabildiğini belirlemişlerdir (Teprovich et al., 2013). Teorik simülasyonlar ve hesaplamalarda fulleren yapıları farklı geçiş metalleri ile doplanmış, grafen ve h-BN ile interkale yapıları oluşturulmuştur, mekaniksel proseslere tabii tutulmuştur ve ayrıca metal-organik kafes yapıları oluşturulmuştur. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Cheng ve arkadaşları (2016), DFT metodunu kullanarak hidrojen depolama amacıyla Li-doplanmış fulleren (C<sub>20</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>)-hegzagonal bornitrür (h-BN) yapılarını tasarlamışlardır. First-principles moleküler dinamik simülasyon çalışmaları C<sub>n</sub>-BN yapılarının oda sıcaklığında kararlı olduğunu ve interkalasyonla h-BN'nin tabakalar arası uzaklığının arttığını göstermiştir. Bu üç boyutlu yapının hidrojen depolama kapasitesi Grand Canonical Monte-Carlo (GCMC) simülasyonu kullanılarak incelenmiştir. GCMC simülasyon sonuçlarına göre 77 K ve 100 barda C<sub>50</sub>-BN yapısının gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %6,86 iken, 193 K ve 100 barda ağırlıkça %3,72 olarak hesaplanmıştır. Li-doplanmış-C<sub>50</sub>-BN yapısının 293 K'de a. 5, b. 20 ve c. 100 bar basınçlarda hidrojen depolama simülasyon görüntüleri Şekil 1.10'da verilmektedir. Şekilde Li-doplanmış-C<sub>50</sub>-BN yapısının artan basınçla hidrojen depolama kapasitesinin arttığı gösterilmeye çalışılmıştır. C<sub>50</sub>-BN yapısının Li doplanmasıyla, artan basınçla ve azalan sıcaklıkla hidrojen depolama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir (Cheng et al., 2016).



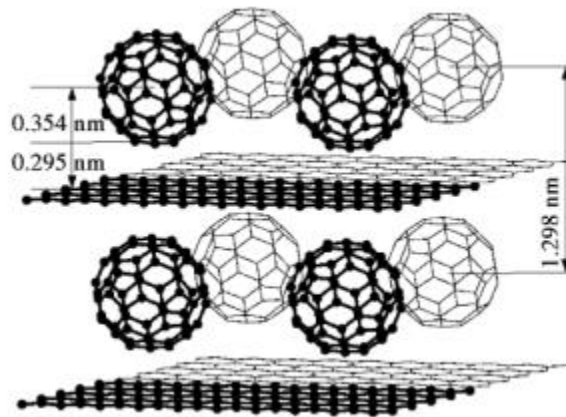
**Şekil 1.10:** Li-doplanmış C<sub>50</sub>-BN yapısının hidrojen depolama kapasitesinin basınçla değişimi: a) 5, b) 20 ve c) 100 bar (Cheng et al., 2016)

Tang ve arkadaşları (2015), geçiş metal atomu Ti ile dekore edilmiş gözenekli fullerenin ( $C_{24}B_{24}$ ), hidrojen depolama kapasitesini pseudo-potansiyel DFT metodu ile incelemiştir.  $C_{24}B_{24}$  kafesi, ortalama çapı 3,88 Å olan altı  $B_4$  halkası içermektedir. Ti atomları, altı  $B_4$  halkasına güçlü bir şekilde bağlanmıştır. Her Ti atomu altı adeta kadar hidrojen molekülünü adsorbe etmiştir. Yapının en yüksek hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %8,1 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar kararlı  $Ti_6C_{24}B_{24}$  yapısının ortam koşullarında hidrojen depolama malzemeleri için aday olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Şekil 1.11,  $C_{60}$ 'dan  $C_{24}B_{24}$  yapısının teoriksel olarak elde edilmesini ve daha sonra yapıya 6 hidrojen molekülünün bağlanmasını göstermektedir (Tang et al., 2015).



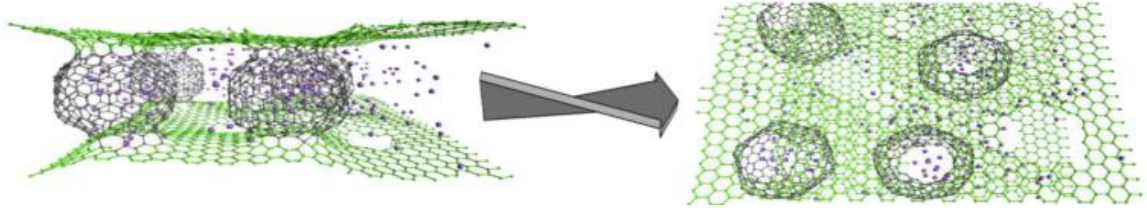
**Şekil 1.11:**  $C_{60}$ 'dan  $C_{24}B_{24}$ 'ün üretimi ve Ti-doplanmış yapıya hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonunun gösterimi (Tang et al., 2015)

Kuc ve arkadaşları (2007), DFT metodunu kullanarak  $C_{60}$  ile aralanmış grafit yapısının geometrik özelliklerini incelemiştir ve bu malzemenin fizisorpsiyonla moleküler hidrojeni depolamada kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Yapıyı oluşturan ana parçaların şeklinin, malzemenin yapısal ve mekaniksel özelliklerini etkilemeksizin hidrojenin malzemenin iç ve dış kısımlarına nüfuz etmesine izin verdiği belirlenmiştir.  $C_{60}$  ile aralanmış grafitin yapısı, Şekil 1.12'de verilmiştir (Kuc vd., 2007).



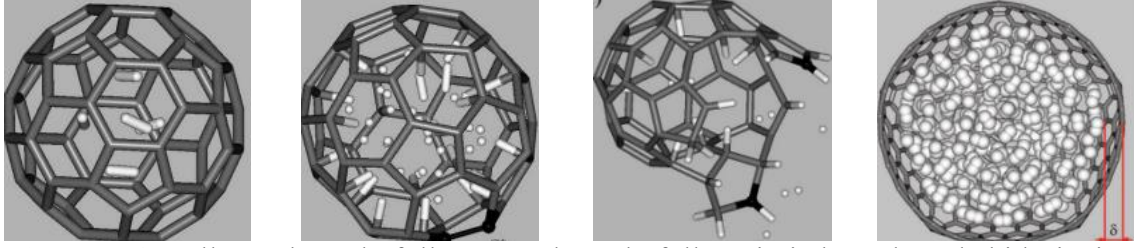
**Şekil 1.12:**  $C_{60}$  ile aralanmış grafitin yapısı (Kuc vd., 2007)

Öztürk ve arkadaşları (2016), paralel grafen levhaları arasında kovalent sandviçlenmiş fulleren birimleri tarafından oluşturulan yeni bir karbon esaslı nanogözenekli malzemenin hidrojen depolama kapasitesini araştırmışlardır. Mikro ve gözenek morfolojisinden dolayı son zamanlarda önerilen sandviç yapıları malzeme, yüksek yüzey/ağırlık oranlarına ve üstün yapısal kararlılığa sahiptir. Sandviç nanokompozit yapıların üç boyutlu atomistik modelleri, grafen katmanları arasında rastgele dağılmış fulleren birimlerinin kovalent olarak bağlanmasıyla üretilmiştir. Sandviç yapıların hidrojen adsorpsiyon özellikleri GCMC hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. Simülasyonlarda sandviç çekirdek olarak, farklı fulleren türleri (yani  $C_{180}$ ,  $C_{320}$  ve  $C_{540}$ ) dikkate alınmıştır. Önerilen yapıların hidrojen depolama performansı üzerine Li-doplamanın etkileri, simülasyonlarla ortaya konmuştur. Simülasyon sonuçları, Li:C=1:8 doplama oranına sahip lityum doplanmış sandviç yapının %5'lik gravimetrik hidrojen depolama kapasitesini aşabileceğini, doplanmamış yapının ise 77 K ve 1 barda %3,83 değerine ulaşabileceğini göstermektedir. Farklı açılardan Li-doplanmış sandviç nanokompozitin yapısı, Şekil 1.13'te gösterilmektedir (Öztürk vd., 2016).



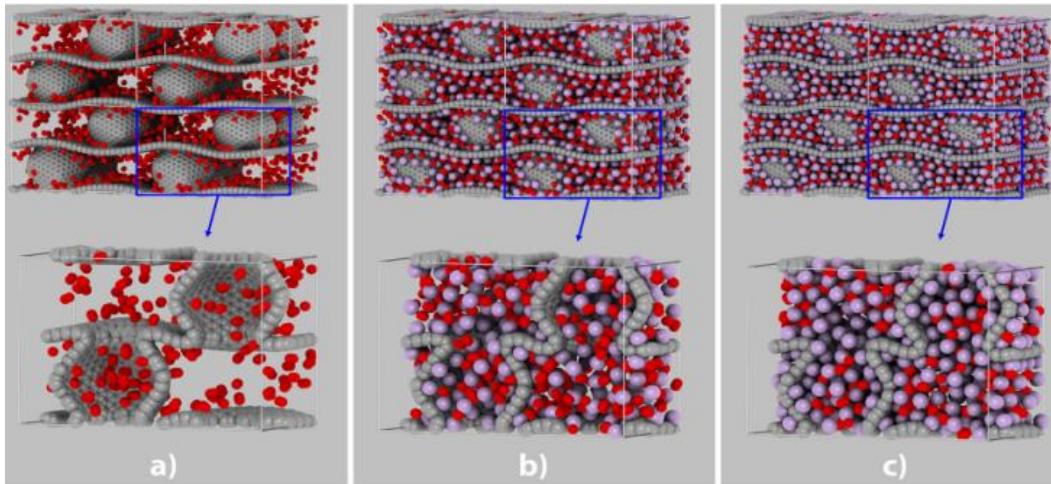
**Şekil 1.13:** Li-doplanmış fulleren/grafen nanokompozitlerinin farklı açılardan yapısı (Öztürk vd., 2016)

Pupysheva ve arkadaşları (2008),  $H_n@C_k$  genel formülüne sahip hidrojenle doldurulmuş fulleren nanokafesler modellemişlerdir ve bu tür endohedral fullerenlerin hidrojen depolama kapasitelerini DFT metodu ile incelemişlerdir. Teorik hesaplamalar sonucunda çok sayıda kapsüllenmiş hidrojen atomlarının bazılarının kafesin iç kısımlarında kimyasal olarak sorplandığını belirlemişlerdir.  $C_{60}$  kafesi içerisinde maksimum 58 hidrojen atomunun yarı kararlı bir yapı halinde bulunduğu belirlenmiştir ve parçalanma mekanizması ab initio moleküler dinamik simülasyonlarla incelenmiştir. Fulleren nanokafesinin içindeki hidrojen basıncı ilk kez ölçülmüştür ve hidrojen metalizasyon basıncından sadece birkaç kat daha küçük değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Fulleren, kusurlu fulleren ve kusurlu fullerenin iç kısımlarında 58 hidrojen molekülünün depolanmasına ait görsel, Şekil 1.14'te verilmiştir (Pupysheva et al., 2008).



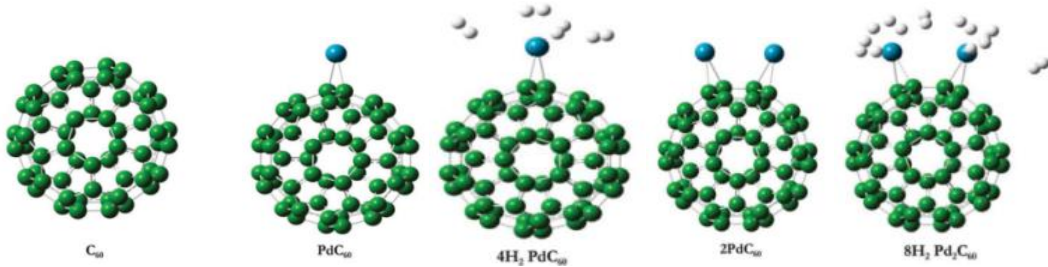
**Şekil 1.14:** Fulleren, kusurlu fullerene ve kusurlu fullerenin iç kısımlarında hidrojenin depolanması (Pupysheva et al., 2008)

Deniz ve arkadaşları (2021), ayarlanabilir gözenek yapısına sahip Li-doplanmış fulleren/grafen nanokompozitlerinde hidrojenin fizisorpsiyonunu farklı sıcaklık ve farklı basınçlarda Monte Carlo simülasyonu ile incelemiştirler (Şekil 1.15). Fulleren/grafen nanokompozitlerinin gözenek yapısı ve yüzey özellikleri üzerinde önemli etkileri olan farklı fullerenler ve Li-doplama oranı, fulleren/grafen nanokompozitlerin gravimetrik, hacimsel ve hidrojen desorpsiyon özelliklerini optimize etmek için incelenmiştir. Monte Carlo simülasyonu doplanmamış fulleren/grafen nanokompozitlerinin hidrojen depolama performanslarının özellikle ortam sıcaklığında veya düşük basınç koşullarında uygun doplama oranı ve fulleren türü seçimiyle önemli ölçüde artırılabilceğini göstermiştir. Özellikle GCMC simülasyonu, Li:C=15:100 doplama oranlı Li-doplanmış fulleren/grafen nanokompozitin toplam gravimetrik adsorpsiyon kapasitesinin 77 K ve 1 barda ağırlıkça %9,1'e eriştiğini göstermiştir. Ayrıca GCMC simülasyonu Li-doplamanın ortam sıcaklığında fulleren/grafen nanokompozitin hidrojen depolama kapasitesini yaklaşık 3 kat artırmıştır. Bu sonuçlar, Li-doplanmış fulleren/grafen nanokompozitin hidrojen depolama alanında umut verici bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır (Deniz vd., 2021).



**Şekil 1.15:** a) Doplanmamış ve b) Li:C=25:100, ve c) Li:C=40:100 oranlarında doplanmış fulleren/grafen nanokompozitlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin şematik gösterimi (Hidrojen molekülleri kırmızı ve lityum atomları mor renkte gösterilmektedir) (Deniz vd., 2021)

Paladyum (Pd), çok sayıda hidrojen teknolojisinde kullanımına olanak sağlayan bir dizi istisnai özelliklere ve oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında büyük hacimsel miktarlarda hidrojeni adsorplama yeteneğine sahiptir. Pd'nin moleküler hidrojenin birleşme ve ayrışmasında önemli bir rol oynaması daha da değerlidir (Cabria et al., 2012; Lopez-Corral et al., 2012). Karbon bazlı malzemelerin Pd ile fonksiyonizasyonundan sonra bile oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasiteleri önemli ölçüde artmaktadır. El-Mahdy (2015), Pd-doplanmış fullerenin hidrojen depolama kapasitesini DFT metodu ile araştırmıştır, ideal şartlarda metal kümelenmesinin gözlenmediğini ve hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça %5,8'den daha yüksek olabileceğini belirlemiştir (El-Mahdy, 2015). El-Mahdy, Pd-doplanmış fullerenlerin hidrojenle etkileşimini Şekil 1.16'daki gibi simüle etmiştir.



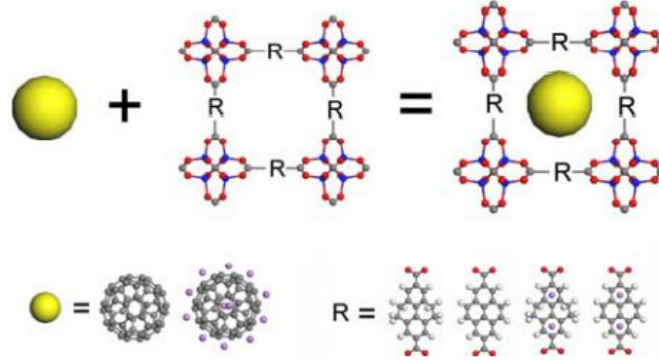
**Şekil 1.16:** C<sub>60</sub>, PdC<sub>60</sub>, 4H<sub>2</sub>PdC<sub>60</sub>, 2PdC<sub>60</sub> ve 8H<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>C<sub>60</sub>'ın optimize edilmiş geometrileri (Karbon, paladyum ve hidrojen sırasıyla yeşil, mavi ve beyaz olarak gösterilmektedir) (El-Mahdy, 2015)

Gao ve arkadaşları (2014), DFT metodu ile iki mikro gözenekli metal (Ca ve Li) doplanmış fulleren kafes yapılar tasarlamışlardır, bu yapıların mekaniksel olarak kararlı olduklarını belirlemişlerdir ve gravimetrik hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça %8-9,2 aralığında olduğunu hesaplamışlardır (Gao et al., 2014).

Guo ve arkadaşları (2011), DFT metodu ile Ti-doplanmış heterofullerenin yüksek hidrojen depolama özelliğine sahip olduğunu, tek bir Ti atomunun C<sub>60</sub>'ın çift bağ konumunda bulunduğunu ve Dewar etkileşimleri ile dört karbona bağlandığını, her bir Ti atomunun 6 tane hidrojen molekülü ile etkileştiğini ve bu yapıların ağırlıkça %7,7 hidrojen depolayabileceğini hesaplamışlardır (Guo et al., 2011).

Rao ve arkadaşları (2013), metal organik kafes yapılarda hidrojenin depolanmasına Li-doplamanın ve fulleren impregnasyonun etkilerini GCMC metodu ile araştırmışlardır. Simülasyon sonuçları Li-doplanmış ve fulleren impregne edilmiş metal organik kafes yapıların 243 K ve 100 barda hem gravimetrik hem de volumetrik hidrojen depolama

kapasitelerinin arttığı ve en yüksek değerin ağırlıkça %4,59 olduğunu göstermiştir. Teorik olarak hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmış yapıların sentezine ait reaksiyon Şekil 1.17’de verilmiştir (Rao et al., 2013).



**Şekil 1.17:** Monte Carlo simülasyonu ile hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanan Li-doplanmış ve fulleren impregne edilmiş metal organik kafes yapıların gösterimi (Çinko, oksijen, karbon, lityum ve hidrojen sırasıyla mavi, kırmızı, gri, mor ve beyaz olarak gösterilmektedir) (Rao et al., 2013)

Literatürden görüldüğü gibi, ABD Enerji Enstitüsü’nün 2025 hedefleri doğrultusunda hidrojen depolama amacıyla kullanılan adsorbentlerin depolama kapasiteleri henüz istenilen düzeyde değildir. Fullerenlerin hidrojen depolama kapasitelerinin deneysel olarak belirlenmesine yönelik çalışmaların literatürde yok denecek kadar az olduğu ve mevcut olanların da DFT, GCMC gibi yöntemlerle yapılan teorik çalışmalar olduğu görülmektedir. Teorik ve simülasyon çalışmaları, doplanmış ve nanokompozitleri oluşturulmuş fulleren esaslı malzemelerin hidrojen depolama uygulamaları için çok umut verici adaylar olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, enerji depolama sistemlerinde fulleren bazlı nanoyapıların potansiyel kullanımı, seri üretim tekniklerindeki ilerleme ile artacaktır. Bu hesaplamalarda elde edilen depolama kapasitelerinin ABD Enerji Enstitüsü’nün 2025 yılı hedefleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Eğer deneysel sonuçlarla da bu depolama kapasitelerine ulaşılabilirirse, hidrojenin depolanması ve hidrojen teknolojileri alanındaki kullanımının önündeki en önemli engel aşılmış olacaktır. Bu değerlerin doğrulanması için laboratuvar ortamında yukarıda bahsedilen yapıların sentezlenmesi ve hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

#### 1.4 Çalışmanın Amacı

Günümüzün en önemli problemlerinden birisi enerji kaynaklarının yetersizliği ve mevcutların da büyük kısmının fosil esaslı olmasıdır. Fosil esaslı enerjilerin rezervlerinin

sınırlı olması ve çevre kirliliğine sebep olmasından dolayı dünya yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan hidrojenin üretim teknolojilerinde önemli bir sorun olmamasına rağmen en önemli sorun depolanması ve taşınmasıdır. Bu kapsamda çalışmanın amaçları deneysel olarak ilk kez *i.* fullerenden yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücü ile kusurlu yapılar oluşturmak; *ii.* fulleren ve kusurlu yapıları hidroksilasyon ve aminasyon reaksiyonları ile fonksiyonelize hale getirmek; *iii.* fulleren, kusurlu fulleren ve fonksiyonelize örneklerini lityum ile doplamak; *iv.* üretilen yapıları FTIR, Raman, TG/d[TG], SEM/EDX, TEM, BET gibi farklı tekniklerle karakterize etmek; *v.* karakterize edilen ürünlerin oda ve kriyojenik sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak hidrojen depolama kapasitelerini ilk kez belirlemek; ve *vi.* literatürde teorik simülasyonlarla sentezlenmiş ve hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiş yapıların sonuçlarını bu çalışmada elde edilecek deneysel sonuçlarla karşılaştırmaktır.

## **2. MATERYAL VE METOD**

### **2.1 Materyal**

Çalışmada kullanılan fulleren Nanografi firmasından temin edilmiştir. Diğer malzemeler analitik saflıkta satın alınmış ve daha fazla saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

### **2.2 Metod**

Bu çalışmada, yüksek saflıktaki fulleren (C60), ilk aşamada mekanik öğütme işlemi ile yapısal deformasyona uğratılmıştır ve çeşitli yapısal kusurların oluşması sağlanmıştır. Öğütme işlemi ile elde edilen kusurlu fulleren, ikinci aşamada kimyasal işlevselleştirme süreçlerine tabi tutulmuştur ve sırasıyla hidroksillenme ve aminlenme reaksiyonlarına sokularak yüzeylerine –OH ve –NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplar kazandırılmıştır. Üçüncü aşamada ise, hem saf fulleren ve fonksiyonelleştirilmiş fulleren hem de saf kusurlu fulleren ve fonksiyonelleştirilmiş kusurlu fulleren türevlerine lityum katkılanmıştır.

#### **2.2.1 Fullerenin Öğütülmesi ve Kusurlu Fulleren Örneklerinin Optimizasyonu**

Bu çalışmada, fulleren moleküllerinin iç kısmında hidrojen moleküllerini depolamak, fullerenlerin yüzey alanı ve gözenek hacmini artırmak ve lityum katkılanmayı kolaylaştırmak amacıyla, fulleren önce yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli değirmende sabit 500 rpm öğütme hızıyla 0,5, 1, 4 ve 8 saat öğütülmüştür. Öğütülmüş örneklerin BET yüzey alanları, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Raman, Diferansiyel Termal ve Termogravimetrik Analiz (DTA/TG), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Ray (SEM/EDX), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile yüzey alanları ve gözenek hacimleri, yapıları, morfolojileri ve topoğrafyalarındaki değişimler incelenmiştir. Yüzey alanı ve gözenek hacmine göre zamanla özellikleri iyileşen örnek belirlendikten sonra öğütme hızlarının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, fulleren örnekleri 250, 500 ve 750 rpm'de 1 saat öğütülmüştür. Her öğütme işleminden sonra bilye yüzeyinde kalan safsızlıklar gidermek için, bilyeler fulleren çözücüsü olan toluen ve daha sonra saf su ile yıkanarak 24 saat boyunca 105 °C'de bir etüvde kurutulmuştur. Öğütme işlemi ile kusurlu hale getirilen fulleren örnekleri iç içe geçmiş fulleren örneklerini birbirinden ayırmak için, ayrı ayrı 50 mL saf su içeren 100 mL'lik bir beherlere yerleştirilerek ultrasonik homojenizatörde disperse edilmiştir. Ardından, kusurlu fulleren örnekleri süzülerek bol su ile yıkanmıştır ve 24 saat 105 °C'de etüvde kurutulmuştur (Yanmaz vd., 2021).

### **2.2.2 Fulleren ve kusurlu fullerenin hidroksilasyonu**

1 g fulleren veya kusurlu fulleren ve 0,3 M 30 mL  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi, 500 mL'lik bir reaksiyon balonuna konulup ultrasonik banyoda 1 saat 30 °C'de tutulmuştur. Bu karışım daha sonra magnetik karıştırıcıya alınarak üzerine damlatma hunisi yardımıyla 240 mL %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  damla damla ilave edilmiştir. Karışım tekrar 1 saat 30 °C'de ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu işlemden sonra, karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve ardından vakumlu süzme düzeneğinde ilk olarak %5'lik HCl çözeltisi ile birkaç defa yıkanmıştır, daha sonra süzütünün pH'sı 7 olana kadar saf su ile yıkanarak süzme işlemi tamamlanmıştır. Süzme işlemi sonucunda, süzüntü 24 saat 60 °C'de etüvde ve ardından 48 saat 60 °C'de vakumlu etüvde kurutulmaya bırakılmıştır.

### **2.2.3 Fulleren ve kusurlu fullerenin aminlenmesi**

1 g fulleren veya kusurlu fulleren ve 23 g  $\text{NaNO}_2$ , 22,5 mL EDA içerisine eklenmiştir. Elde edilen çözelti üniform bir süspansiyon oluşturmak için 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 21 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yavaş bir şekilde damla damla karışıma eklenmiştir. Elde edilen madde 60 °C'de 1 saat boyunca tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürün saf suyla yıkanarak süzölmüştür ve 60 °C'de 24 saat önce etüvde ve 48 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur.

## **2.3 Karakterizasyon**

Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin yapısal özellikleri Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi; termal özellikleri Diferansiyel Termal ve Termogravimetrik Analiz (DTA/TG); morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Ray (SEM/EDX) ve Geçirimli elektron mikroskopu (TEM); BET spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri Hidrojen Depolama cihazları ile karakterize edilmiştir.

### **2.3.1 FTIR-ATR analizleri**

Fulleren ve kusurlu fulleren türevlerinin FTIR spektrumları, PerkinElmer Spektrum 100 cihazı kullanılarak  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında KBr peleti hazırlanarak alınmıştır.

### **2.3.2 Raman analizleri**

Fulleren ve kusurlu fulleren türevlerinin Raman spektrumları, moleküler, elektronik, bant ve enerji yapılarının tanımlaması için WITech alpha 300R Raman spektrofotometresi (532 nm lazer) ile elde edilmiştir.

### **2.3.3 TG analizleri**

Seramik pan ile fulleren ve kusurlu fulleren türevlerinin termogravimetrik analizleri, 100 mL/dk akışlı analitik saflıkta azot gazı (N<sub>2</sub>) atmosferinde ve 30-1100 °C aralığında dakikada 20 °C'lik sıcaklık artışları ile PerkinElmer Diamond simultane DTA/TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **2.3.4 SEM/EDX analizleri**

Fulleren ve kusurlu fulleren türevlerinin SEM görüntüleri alınmadan önce, örnekler 20 mA akım altında 60 saniye boyunca Au-Pd ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir ve farklı büyütmelerde ZEISS EVO LS 10 marka SEM cihazı ile görüntülenmiştir. Örneklerin element bileşimi, Bruker marka EDX dedektörü ve 20 kV'luk bir hızlandırma voltajı kullanılarak belirlenmiştir.

### **2.3.5 TEM analizleri**

Fulleren ve kusurlu fulleren türevlerinin TEM görüntüleri, 100 kV'luk hızlandırma voltajı kullanılarak Hitachi HT7800 cihazında alınmıştır. TEM görüntüleri elde etmek için, 10 mg fulleren 10 mL toluende çözülmüştür. Bu çözeltilerden 10 µL, 10 mL etil alkole eklenmiştir ve daha sonra, bu çözeltilerden 10 µL karbon kaplı ızgaraya damlatılmıştır. Çözücü, 60 °C'de bir etüvde 1 saat boyunca uzaklaştırılarak ölçüme hazır hale getirilmiştir.

### **2.3.6 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi tayini**

Kusurlu hale getirilmiş fulleren ve fonksiyonel gruplar (-OH ve -NH<sub>2</sub>) ile işlevselleştirilmiş fulleren türevleri, BET analizinden önce yüzeylerinde adsorplanmış nem ve uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla 105 °C'de 24 saat süreyle vakum altında degaz işlemine tabi tutulmuştur. Degaz işlemi takiben, tüm örnekler için BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri, 77 K sıcaklığında sıvı azot atmosferinde ve adsorbat olarak yüksek saflıkta azot gazı (N<sub>2</sub>) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Quantachrome Nova 2200e serisi BET yüzey alanı analiz cihazı ile yürütülmüş olup, elde edilen veriler BET izoterm modeli kullanılarak değerlendirilmiştir.

### **2.3.7 Hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi**

Fulleren ve kusurlu fulleren türevlerinin hidrojen depolama kapasiteleri basıncın fonksiyonu olarak Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile 0-105 bar basınç aralığında ve oda ve kriyojenik sıcaklıklarda belirlenmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

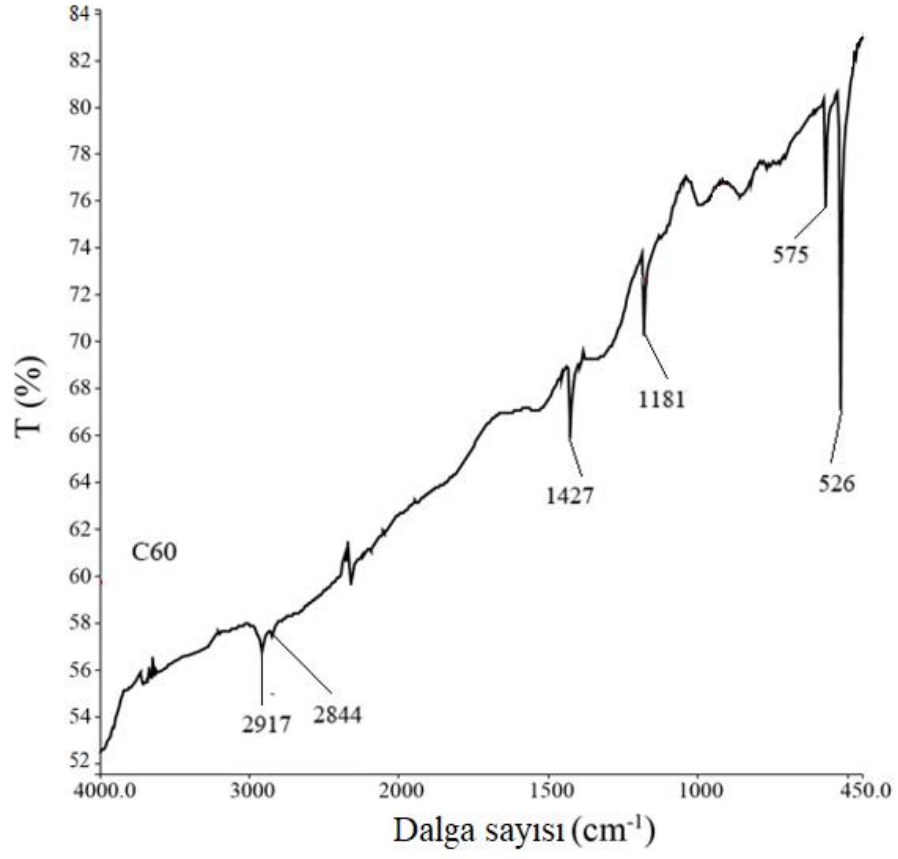
#### 3.1 Fullerenin Öğütülmesi ve Kusurlu Fulleren Örneklerinin Optimizasyonu

Bu bölümde, fulleren (C60) ve öğütülerek yapısal deformasyon ile elde edilen kusurlu fulleren (K-C60) örneklerinin karakterizasyonuna ait deneysel bulgular ile bu bulgulara ait tartışma sonuçlarına yer verilmiştir.

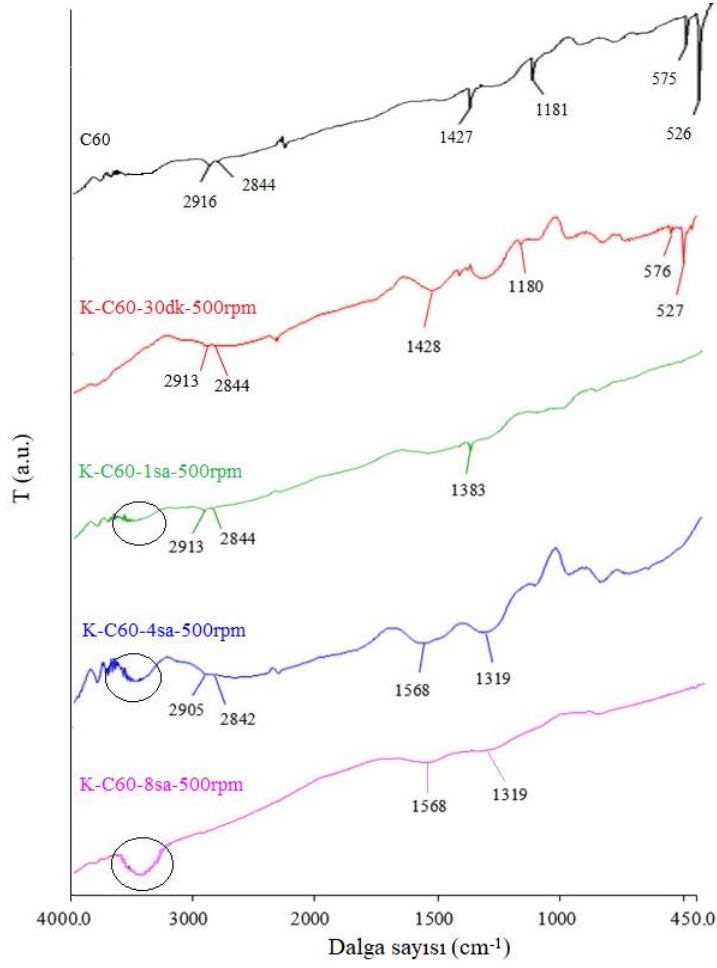
##### 3.1.1 FTIR analizleri

FTIR Spektroskopisi, IR radyasyonunun maddeyle etkileşimine dayalı olarak atomların bağ yapısını karakterize eden, maddenin adsorbe ettiği ve moleküllerde titreşim hareketlerine yol açan radyasyonun frekanslarını ölçen yapısal spektroskopik ve analitik bir yöntemdir. Bir IR spektrumunda soğurma bantları, kimyasal bağlara karşılık gelen soğurmanın meydana geldiği bir dalga sayısı ve madde miktarıyla orantılı olarak soğurma yoğunluğu ile karakterize edilir (Țucureanu et al., 2016). Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin yapısal karakterizasyonu FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Fullerenin FTIR spektrumu Şekil 3.1’de verilmektedir. Şekil 3.1 incelendiğinde, 2917, 2844, 1427, 1181, 575 ve 526  $\text{cm}^{-1}$ ’de fullerene ait bantlar görülmektedir. Literatürde, C60’ın FTIR spektrumu genellikle 1427, 1182, 576 ve 527  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında 4 bant belirtmektedir. 1427 ve 1182  $\text{cm}^{-1}$  bantları genellikle karbon atomlarının teğetsel hareketiyle ilişkilendirilirken, 576 ve 527  $\text{cm}^{-1}$  bantları karbon atomlarının öncelikli olarak radyal hareketiyle ilişkilendirilmektedir (Katiyar et al., 2014). Fullerenin FTIR spektrumunda gözlenen 1427  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan bant karbon-karbon çift bağlarının (C=C) gerilme titreşimlerine ve 1181  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan bant ise C–C bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 575  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan bant karbon atomları fullerenin küresel yapısındaki bağ bükülmelerini temsil eder. 526  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan bant karbon-karbon bağlarının dışa doğru bükülmesine atfedilebilir (El-Barbary, 2024). FTIR spektrumunda, C60’ın simetrik yapısı nedeniyle yalnızca belirli dalga sayılarında aktif titreşim modlarına sahip olması beklenmektedir. Özellikle 2917 ve 2844  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenen bantlar genellikle C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve bu bantlar genellikle  $\text{sp}^3$  hibritleşmiş doymuş karbon-hidrojen bağlarına işaret etmektedir. Ancak, C60 tamamen karbon atomlarından oluştuğu için, C-H bağlarına ait bantların gözlenmesi beklenmez. Eğer FTIR spektrumlarında herhangi bir farklı emilim bandı gözlenirse, bu durum çözücülerin varlığına veya örneğin içerdiği safsızlıklara bağlı olabilir (Smith, 1993; Resmi et al., 2001; Ibrahim et al., 2005; Ibrahim et al., 2008; Iglesias-Groth et al., 2011; Qu et al., 2011; Katiyar et al., 2014)

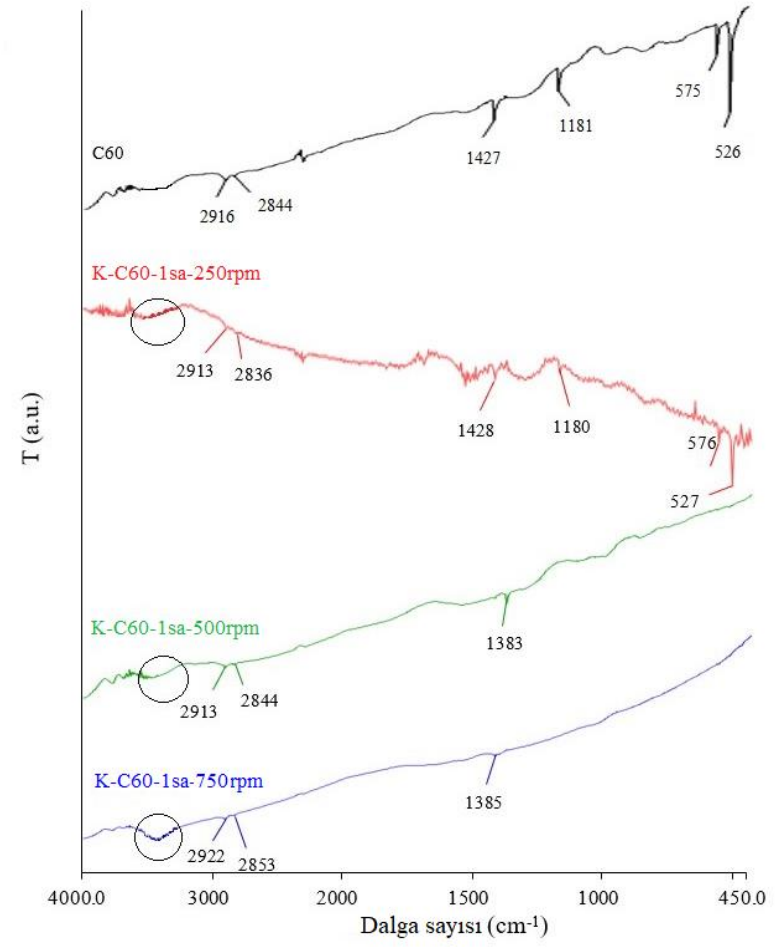
500 rpm öğütme hızında 30 dakika, 1 saat, 4 saat ve 8 saat süresince öğütülerek kusurlu hale getirilen fulleren örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.2a'da verilmektedir. Şekil incelendiğinde, öğütme süresi ile birlikte kusurlu fulleren örneklerinin yapısının birbirinden farklılaştığı görülmüştür. 500 rpm'de 30 dk öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneği 1428, 1180, 576 ve 527  $\text{cm}^{-1}$ 'de karakteristik bantlar göstermektedir ve bu bantların fullerenin karakteristik bantlarına atfedilebileceği düşünülmektedir (Katiyar et al., 2014). 500 rpm'de 1 saat öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneğinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 1383  $\text{cm}^{-1}$ 'de küçük ve keskin karakteristik bir bant görülmüştür ve fullerene ait karakteristik bantlar 1 saat öğütme sonrasında yapıda gözlemlenmemiştir. Bu durum, C60'in yapısal formunun 1 saat öğütme ile birlikte istenilen kusurlu hale ulaştığını düşündürmüştür ve 1383  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant  $\text{sp}^2$  ve  $\text{sp}^3$  hibridizasyonunun bir arada bulunmasıyla ilişkilendirilen C-C titreşim moduna atfedilebilir veya C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelebilir (Chu and Li, 2006). 500 rpm'de 4 saat ve 8 saat öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumlarında ise, farklı olarak 1568 ve 1319  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki yeni bant görülmüştür. 1568  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan bant genellikle C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve aromatik halkalar veya çift bağ içeren sistemlerle ilişkilendirilebilir. 1319  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan bant C-O veya C-OH titreşimlerine işaret edebilir ve oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını gösterir. ~2910 ve ~2840  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan C-H gerilme titreşimlerine atfedilen karakteristik bantlar K-C60-8sa-500rpm'nin FTIR spektrumunda gözlenmemiştir ve bu da amorf bir yapı olduğunu gösterir (Țucureanu et al., 2016). Öğütme süresi sabit tutularak farklı öğütme hızlarında elde edilen kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.2b'de verilmektedir. 250 rpm öğütme hızında elde edilen kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumu incelendiğinde, K-C60-30dk-500rpm örneğinde olduğu gibi 1428, 1180, 576 ve 527  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında fullerene ait karakteristik bantlara rastlanmıştır. Bu durum sonucunda, fulleren yapısını kusurlu hale getirmek için 500 rpm'de öğütme hızında 30 dakika öğütme ve 250 rpm'de öğütme hızında 1 saat öğütme işleminin yetersiz kaldığı düşünülmüştür. 750 rpm öğütme hızında elde edilen kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumu incelendiğinde ise, 2922 ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  bantları hariç herhangi bir spesifik bant gözlenmemiştir. Diğer tüm örneklerde olduğu gibi, ~2910 ve ~2840  $\text{cm}^{-1}$  civarında bulunan bantlar  $\text{sp}^3$  hibritleşmiş karbonlara bağlı C-H gerilme titreşimlerine atfedilir. Ayrıca, kusurlu hale getirilmek üzere öğütülen tüm örneklerin FTIR spektrumlarında, öğütme süresi ve öğütme hızı arttıkça 3550–3200  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında hidroksil gruplarına atfedilen bantın varlığı ve şiddeti dikkat çekicidir.



Şekil 3.1: Fullerene (C60) ait FTIR spektrumu



a



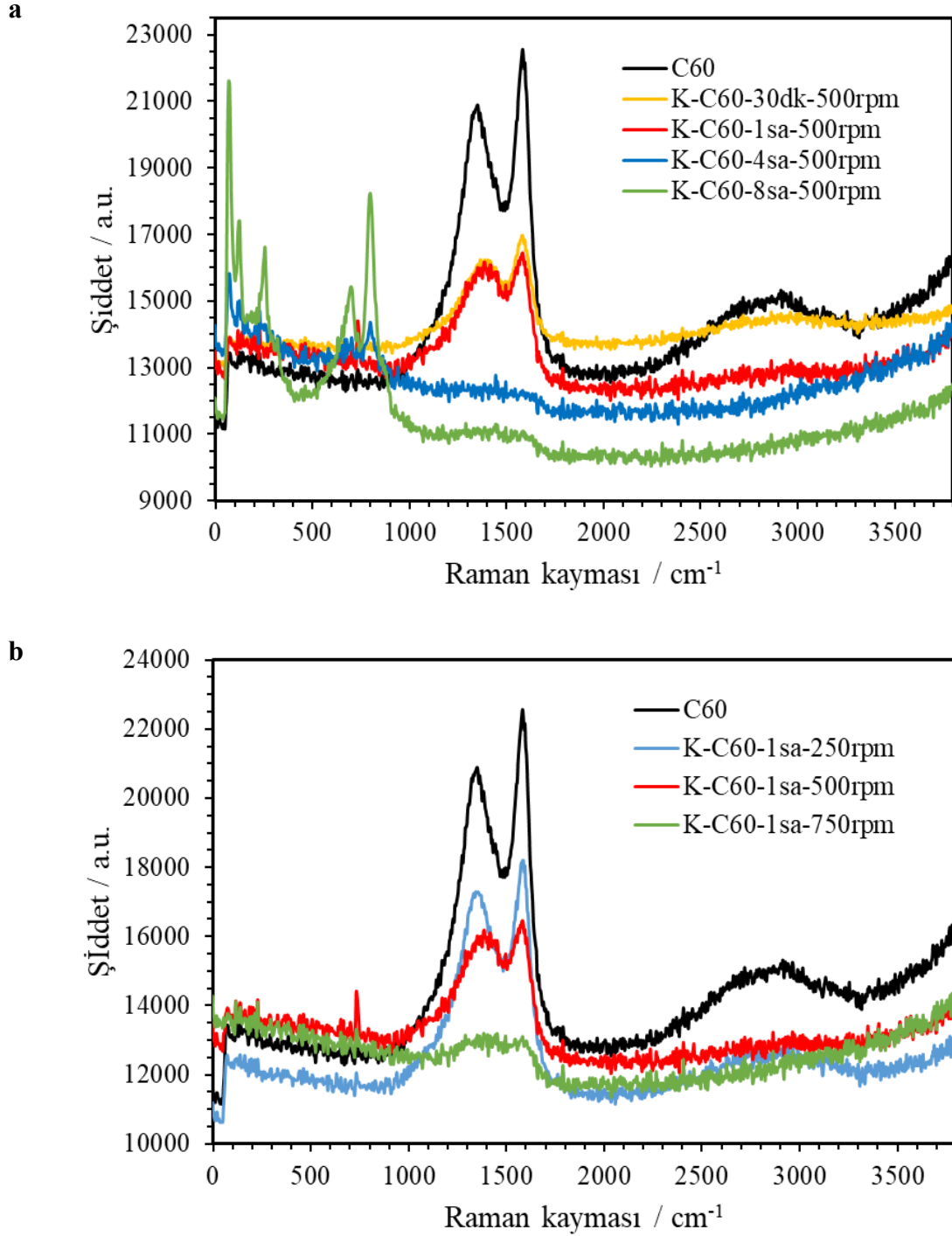
b

**Şekil 3.2:** a) Farklı öğütme sürelerinde b) Farklı öğütme hızlarında elde edilen kusurlu fulleren (C60) örneklerine ait FTIR spektrumları

### 3.1.2 Raman analizleri

Farklı seçim kurallarından dolayı Raman spektrumları, IR spektrumlarında gözlenen normal titreşimler hakkında tamamlayıcı bilgi verir (Laskowska et al., 2007]. Şekil 3.3a ve 3.3b sırasıyla sabit öğütme hızında farklı sürelerde ve sabit sürede farklı öğütme hızlarında üretilen fulleren örneklerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi hem zamanla hem de öğütme hızı ile fullerenin karakteristik piklerinin şiddetlerinde ve yerlerinde önemli değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Şekil 3.3a, fullerenin 1324 (D-bandı) ve 1584 (G-bandı)  $\text{cm}^{-1}$ 'de primer molekül içi Raman aktif modlarından ikisini göstermektedir. Bu bandlar izole edilmiş C60 molekülünün zayıf molekül içi etkileşimi ve ikosahedral simetrisi ile oldukça uyumludur (Alvarez-Zauco et al., 2005). Fullerenin 500 rpm'de 30 dakika ve 1 saat öğütülmesi ile fullerene ait piklerin şiddetinin azaldığı ve 1584  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin sırasıyla 1584 ve 1572  $\text{cm}^{-1}$ 'e ve 1324  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin 1388 ve 1352  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaydığı ve ayrıca K-C60-1sa-500 rpm örneğinde 734  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir pikin oluştuğu gözlenmiştir. Benzer sonuç Huck ve arkadaşları tarafından da bulunmuştur (Huck et al., 2002). Bu sonuç fullerenin 500 rpm'de 30 dakika ve 1 saat öğütülmesi ile kusurlu bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Öğütme süresi 4 saate çıkarıldığında fulleren yapısının tamamen bozulduğu söylenebilir. Çünkü Raman spektrumunda herhangi bir pik veya band gözlenmemektedir. Öğütme süresi 8 saate çıkarıldığında ise yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç öğütme süresi arttıkça fullerenin yapısının tamamen bozulduğu ve amorf karbon benzeri bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir (Alvarez-Zauco et al., 2005).

Sabit sürede farklı hızlarda öğütülen fulleren örneklerinin Raman spektrumları Şekil 3.3b'de gösterilmektedir. Şekilden öğütme hızının artması ile fulleren örneklerinin deforme oldukları ve 750 rpm'de yapının tamamen bozulduğu söylenebilir. Fulleren örnekleri 1 saatlik sabit sürede 250 rpm hızda öğütüldüklerinde fullerene ait karakteristik bandların şiddetinin azaldığı görülmektedir. Yine fullerenin 1584  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandı 1576  $\text{cm}^{-1}$ 'e ve 1324  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandı 1344  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Öğütme hızı artmaya devam ettiğinde (500 rpm) pik şiddetlerindeki azalma devam etmiştir. Yine fullerenin 1584  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandı 1572  $\text{cm}^{-1}$ 'e ve 1324  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandı 1352  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. 750 rpm'de ise fulleren yapısının tamamen bozulduğu söylenebilir. Bu sonuçlar fullerenin kusurlu yapılarının elde edilmesinde öğütme hızı ve sürenin önemli parametreler olduğunu göstermektedir. Yukarıdaki sonuçlardan, en iyi kusurlu yapının 500 rpm'de 1 saat öğütülmesiyle elde edildiği söylenebilir.



**Şekil 3.3:** a) Farklı öğütme sürelerinde b) Farklı öğütme hızlarında elde edilen kusurlu fulleren (C60) örneklerine ait Raman spektrumları

### 3.1.3 TG/d[TG] analizleri

Bu çalışmada sabit öğütme hızında farklı sürelerde ve sabit sürede farklı öğütme hızlarında üretilen fulleren örneklerinin TG ve d[TG] analizleri incelenmiştir ve TG analizlerine ait termogramlar Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6'da gösterilmektedir. TGA, bir örneğin kütlesindeki değişimleri sıcaklık veya zaman fonksiyonunda ölçerek malzemenin bozulma

sıcaklıklarının, rezidü miktarının ve diğer termal kararlılık verilerinin belirlenmesini mümkün kılar. Fullerenler, karbon atomlarının üç boyutlu kafes benzeri yapılar oluşturduğu, özellikle C60 (buckyball) gibi karbon atomlarının küresel düzenlemelerini içeren allotroplardır. Bunlar, güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlanmış karbon atomlarından oluşur ve hem kimyasal hem de fiziksel olarak kararlıdır. Bu kararlı yapının bozulabilmesi ancak yüksek sıcaklık veya 20 GPa'nın üzerindeki basınçlarda mümkün olmaktadır (Regueiro et al., 1992). Bu kararlı yapının çeşitli süre ve hızlarda öğütme işlemi uygulandığında da bozulmaya uğradığı TG/d[TG] eğrilerinin verileri tartışılarak anlaşılmasına çalışılmıştır.

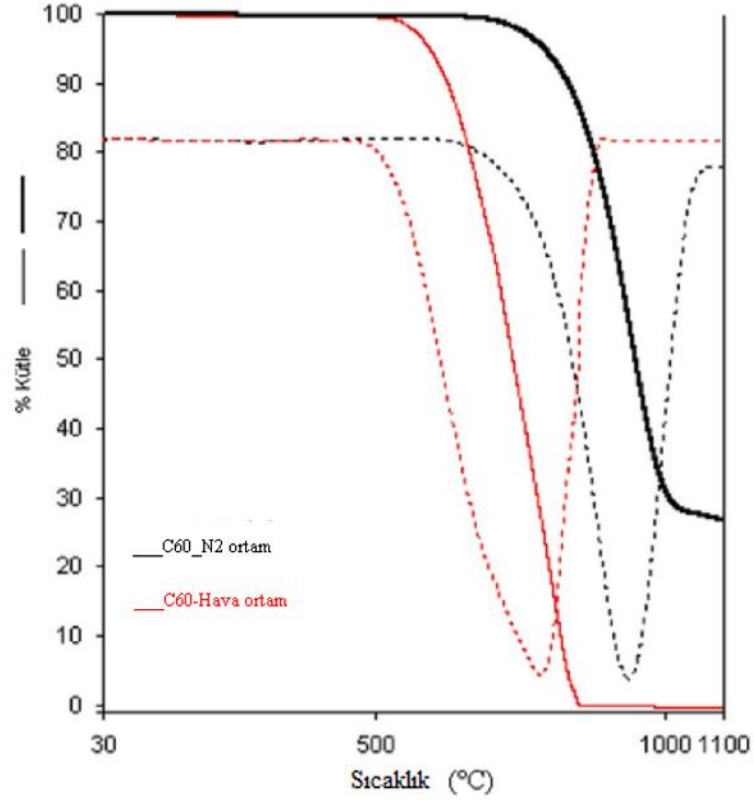
Literatür incelendiğinde, C60 molekülünün çok kararlı olmasına rağmen, katı yapıdaki bu moleküllerin toplamının 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsız olduğu görülmektedir. C60 kümeleri arasındaki etkileşimin yüksek sıcaklıklarda değiştirildiğini gösteren bazı mekanizmalar öne sürülmüştür (Chung et al., 1993; Sundar et al., 1992). Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[TG] analizleri, başlıca aşağıdaki konu başlıkları incelenerek değerlendirilmiştir.

- Termal dayanıklılık: Fullerenin oldukça kararlı bir malzeme olduğu açıktır. Yüksek sıcaklıklarda C60 fullereni gibi yapılar genellikle 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır (İlk bozunma sıcaklığı analiz ortamının inert olup olmamasına göre değişiklik göstermektedir). Bu bozunma genellikle karbon kafes yapısının bozulmasıyla meydana gelmektedir.
- Kütle kaybı profili: Analiz esnasında kütle kaybı, sıcaklık arttıkça kademeli olarak gerçekleşmektedir. Bu kütle kayıpları genellikle karbonlar arasındaki kimyasal bağların kopması ve karbon yapılarının parçalanması sonucu oluşmaktadır.
- Bozunma sıcaklığı: Bu analizlerde bozunmanın başladığı onset sıcaklığı, bozunmanın bittiği endset sıcaklığı ve maximum bozunmanın meydana geldiği  $T_{max}$  sıcaklığı bozunma sıcaklığının belirlenmesinde önemli rol oynar. Literatür incelendiğinde fullerenin bozunma sıcaklığı, genellikle 500 °C'den sonra başlamaktadır. TG analizinde bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı hızlanmakta ve kararlı olmayan yan ürünler oluşmaktadır. TGA verileri, fullerenin termal kararlılığı ile birlikte örneğin saf olup olmadığını ve örneğin içinde başka maddeler olup olmadığını da göstermesi açısından önemlidir.

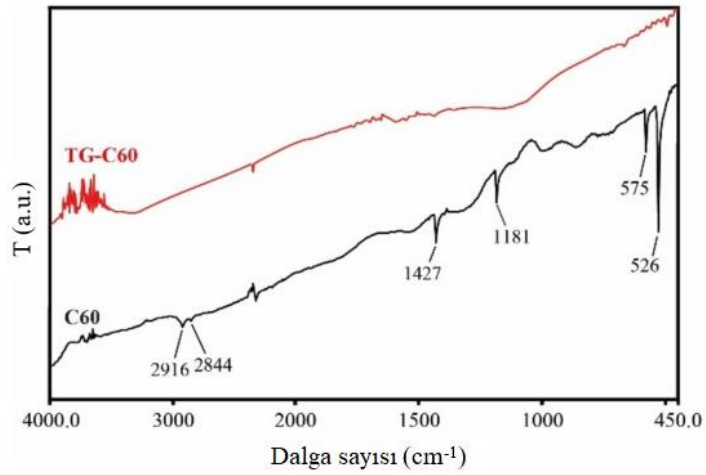
- Rezidü analizi: Rezidü TG analizi sonrasında örneğin kalan miktarını ifade eder. Analiz sonrasında fullerenlerin bozunması tamamlandığında rezidü içerikleri genellikle saf karbon yapılarından oluşur.

Şekil 3.4a fullerenin azot ve hava ortamında alınan TG ve d[TG] analizlerini göstermektedir. Termogramdan, literatür ile uyumlu olarak azot ortamında fullerenin yaklaşık %73,1'lik bir kütle kaybıyla 850 °C civarında bozunmaya başladığı ve C60 kafesinin yüksek sıcaklıkta tek basamaklı bir bozunma mekanizmasıyla amorf karbona dönüştüğü görülmüştür. Bu dönüşümün anlaşılabilmesi için, C60 örneğinin analiz öncesi ve sonrası FTIR spektrumu alınarak yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu analize ait grafik Şekil 3.4b'de verilmektedir. FTIR spektrumlarında, C60'a ait karakteristik piklerin kaybolduğu ve yapıda herhangi bir fonksiyonel gruba ait bantın bulunmadığı görülmüştür. Örneklerin hava ortamında alınan TG eğrilerinden ise bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı ( $T_{\text{onset}}=642$  °C) ve ortamdaki oksijenin karbonla reaksiyona girmesi sonucunda analiz için koyulan örneğin tamamının bozunduğu yani rezidü miktarının sıfır olduğu gözlenmiştir.

a



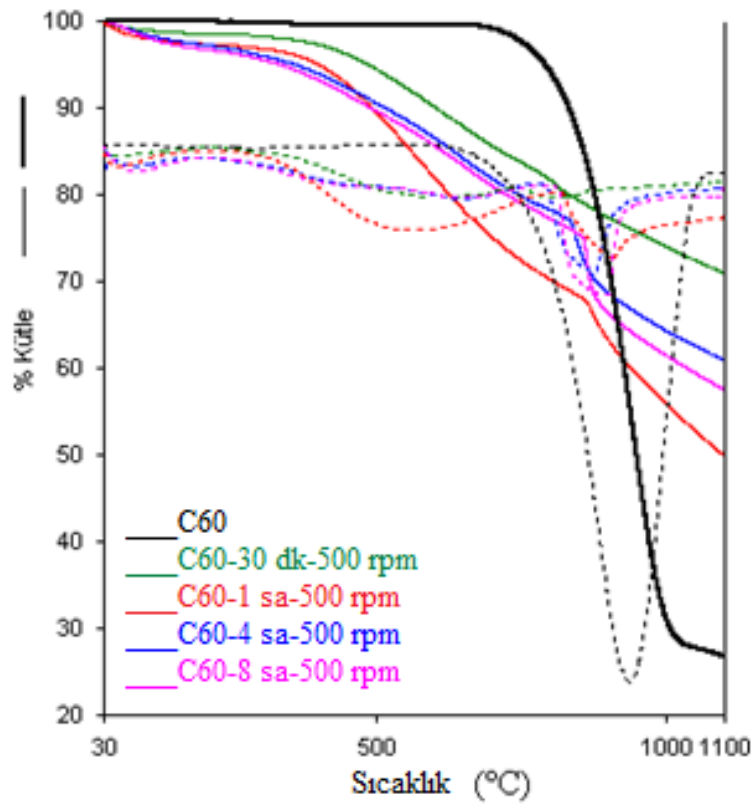
b



**Şekil 3.4:** a) Fullerene (C60) ait azot ve hava atmosferinde alınmış TG/d[TG] termogramları b) C60'ın TG analizinden önceki ve sonraki FTIR spektrumları

Şekil 3.5, 30 dk, 1, 4, 8 saat farklı öğütme sürelerinde ve 500 rpm öğütme hızında kusurlu hale getirilmiş fullerene örneklerine ait TG ve d[TG] termogramlarını göstermektedir. Fullerenin kafes yapısının öğütme süresi ve hızlarından etkilenip etkilenmediğini açıklamak amacıyla yapılmış bu analizlerde, öğütme süresi arttıkça C60 örneklerinin termal kararlılıklarındaki azalma artışı gözlenmektedir. Başlangıçtaki fullerene kararlı bir profil göstermiş olup 850 °C sıcaklığına kadar yapıda herhangi bir değişiklik gözlenmediği ancak K-C60-30dk-500rpm örneğinde 502 °C, K-C60-1sa-500rpm örneğinde ise 416 °C

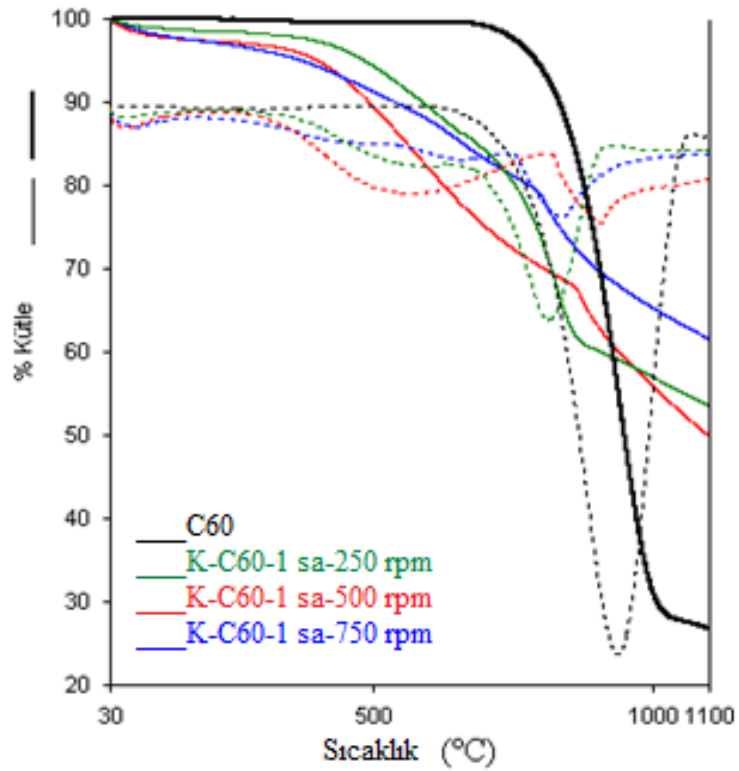
sıcaklıklarında bozunmanın başladığı görülmektedir. Yine maksimum bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 652 ve 564 °C'lere gerilediği açıktır. Tablo 3.1 incelendiğinde, öğütme süresinin artmasıyla  $T_{max}$  değerlerinin düştüğü yani termal kararlılığın azaldığı ve bu bilgiyle C60'ın kararlı stabil yapısının bozulmasıyla bozunma sıcaklığının da düştüğü sonucuna varılabilir. Rezidü miktarlarına bakıldığında ise, bulunan değerlerin değişkenlik gösterdiği söylenebilir. Ayrıca kusurlu hale getirilmiş tüm fulleren örneklerinin bozunma mekanizmasının 2 basamakta gerçekleştiği TG eğrilerinden gözlenirken,  $d[TG]$  eğrilerinden de bu durum desteklenmiştir. Yine, bu sonuç da kafes yapısının bozunmasından kaynaklanabilir.



**Şekil 3.5:** Farklı sürelerde (30 dk, 1, 4, 8 saat) ve 500 rpm hızında öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve  $d[TG]$  eğrileri

Şekil 3.6, 250, 500, 750 rpm farklı öğütme hızlarında 1 saat süreyle öğütme işlemine tabi tutularak kusurlu hale getirilmiş fulleren örneklerinin TG ve  $d[TG]$  analizlerini göstermektedir. Bu kütle kaybı profilleri incelendiğinde, termogramların sıralı bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Başka bir deyişle, öğütme hızı arttıkça yapının kararlılığı da azalmaktadır. Bu sonuçlar, öğütme işleminin fullerenin kararlı yapısını değiştirdiğini göstermektedir. Kusurlu fulleren örneklerinin 1100 °C'deki rezidü miktarları saf fullerenlerden daha yüksektir. Öğütme, fullerenin akışkanlığını, yoğunluğunu, süblimleşme ve gazlaştırma

işlemlerini etkileyebilir ve bu da termal analiz sonuçlarında ve kalıntı miktarlarında değişikliklere neden olabilir. Termal analizler, kusurlu fulleren örneklerinin saf fullerenlerden daha düşük termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, daha düşük sıcaklıklarda bile termal ayrışmalarına ve böylece daha fazla kalıntı bırakmalarına neden olabilir. Ek olarak, kusurlu fulleren örnekleri, yapılarındaki düzensizlikler ve kusurlar nedeniyle daha reaktif olabilir. Bu reaktivite, termal işleme sırasında daha fazla ayrışma ve gazlaşma ile sonuçlanabilir. Bu, kusurlu fulleren örneklerinin daha fazla yan ürün ve kalıntı oluşturmalarına neden olabilir (Cuesta et al., 1996).



**Şekil 3.6:** Farklı öğütme hızlarında (250, 500, 750 rpm) ve 1 saat öğütülerek elde edilen kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri

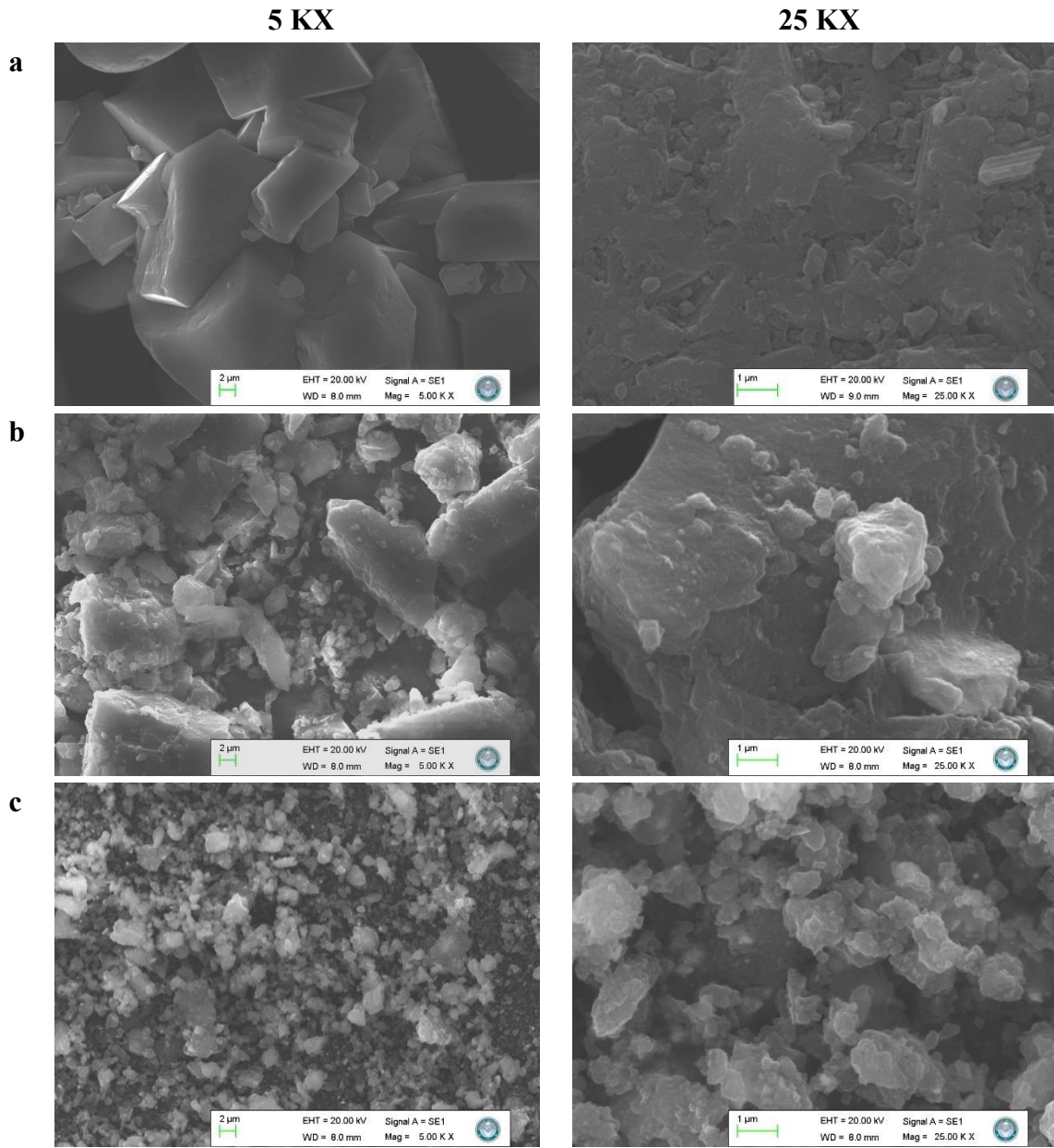
**Tablo 3.1:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[ $TG$ ] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri

Örnekler	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)	$\Delta Y$ (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	$\Delta Y$ (%)	Rezidü (%)
C60 (azot)	850,9	996,6	944,1	73,1	---	---	---	---	26,68
C60 (hava)	642,3	841,2	800,4	100	---	---	---	---	0
K-C60-30dk-500rpm	502,1	702,3	652,2	14,4	761,7	969,5	806,7	11,5	70,95
K-C60-1sa-500rpm	416,6	747,8	564,3	26,3	836,1	940,9	848,1	17,8	49,85
K-C60-4sa-500rpm	477,4	804,4	785,5	22,5	834,8	900,8	841,3	16,7	60,82
K-C60-8sa-500rpm	427,9	756,9	645,6	23,2	853,0	889,8	860,2	19,6	57,44
K-C60-1sa-250rpm	453,1	630,8	573,3	18,9	717,3	855,2	824,1	30,9	37,53
K-C60-1sa-750rpm	536,3	663,0	625,3	12,4	772,8	921,3	807,2	19,9	61,52

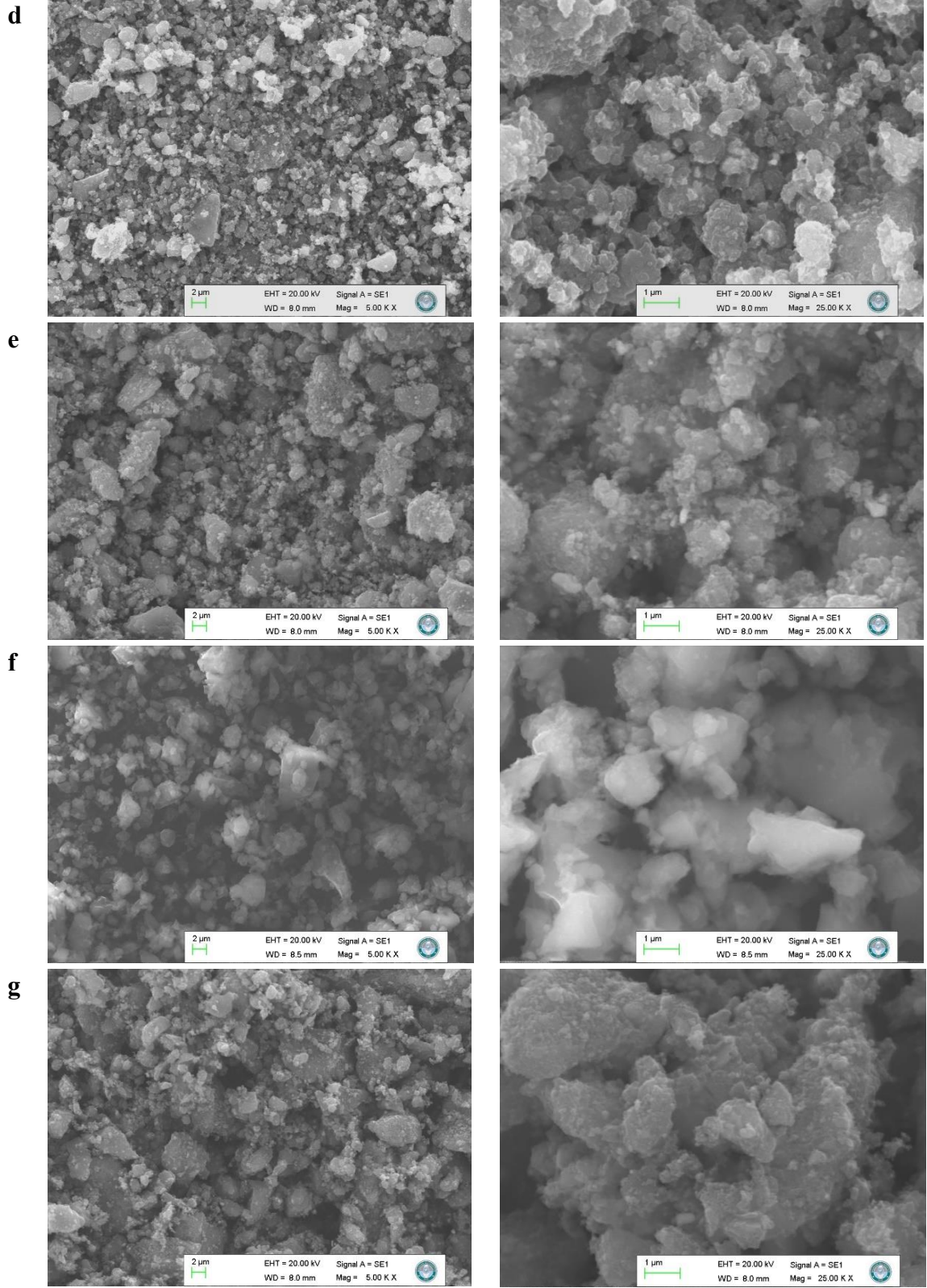
### 3.1.4 SEM/EDX analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yenilikçi karbon bazlı malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunmak için örneklerin morfolojik, yapısal ve kimyasal özelliklerini incelemek ve yüksek çözünürlüklü görüntüleme yapmak ve kapsamlı örnek bilgisini karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir (Nan and Wang, 2019; Sun et al., 2020). Tez kapsamında, fulleren ve yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme cihazı ile farklı koşullarda elde edilen kusurlu fulleren örneklerinin yüzey morfolojileri SEM cihazı ile 5 KX ve 25 KX büyütme oranlarında görüntülenmiştir. Örneklere ait mikrogramlar Şekil 3.7'de verilmektedir. C60 molekülleri tek başlarına yaklaşık 0,7 nm çapında çok küçük nano taneciklerdir (Smalley et al., 1985; Quay et al., 2007). Ancak, yapısında var olan Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle C60 küresel yapıları biraraya gelerek kümeleşme eğilimi gösterirler ve bu kümelerin boyutları birkaç mikrometreye kadar ulaşabilir. Bu nedenle, genellikle C60 moleküllerinin tek başına görüntülenmesi zordur ve SEM görüntülerinde fulleren aglomeratları homojen olmayan ve topaklanmış yapılar şeklinde ortaya çıkabilir (Wragg et al., 1990; Dresselhaus et al., 1996; Rudalevige et al., 1998). Şekil 3.7a'da verilen fullerene ait SEM görüntüleri incelendiğinde, literatür ile uyumlu olarak fullerenin morfolojik yapısının küresel olmayan, düzensiz kristalitler ve amorf granüllerden oluşan, aglomerasyona eğimli ve bir arada bulunan tanecikler şeklinde olduğu görülmüştür (Li et al., 1991; Zhu et al., 2004; Özfıdan-Konakçı vd., 2022). Öğütülerek kusurlu hale getirilen fulleren örneklerinin SEM görüntüleri genel olarak değerlendirildiğinde, K-C60-30dk-500rpm örneği hariç kusurlu örneklerin C60'a kıyasla daha küçük tanecik boyutlarına küçüldüğü görülmüştür. Kusurlu fulleren örnekleri tanecik boyutu homojen olmayan ve düzensiz yapıda birarada bulunan taneciklerden oluşmuştu ve bu kusurlu C60 partikülleri aglomerasyon eğilimindeydi. Şekil 3.7b'de verilen K-C60-30dk-500rpm örneğinin SEM

görüntüsünde yapının fullerene morfolojisine benzediği ve 30 dakika öğütme süresince yapıda çok fazla bir değişim olmadığı görülmüştür. Şekil 3.7c-e’de sırasıyla verilen 500 rpm 1, 4 ve 8 saat öğütülerek kusurlu hale getirilen C60 örneklerinin SEM görüntülerinde yüzey morfolojilerinin öğütme sürelerinden bağımsız olarak birbirine benzediği düşünülmektedir. K-C60-1sa-250rpm örneğinin, K-C60-1sa-500rpm örneğine kıyasla daha birarada bulunma eğiliminde olduğu ve partikül boyutlarının daha büyük olduğu görülmüştür. K-C60-1sa-750rpm örneğinin ise, diğer kusurlu fullerene örneklerine kıyasla aglomeratlar içinde gözenekli yapılar mevcuttu.



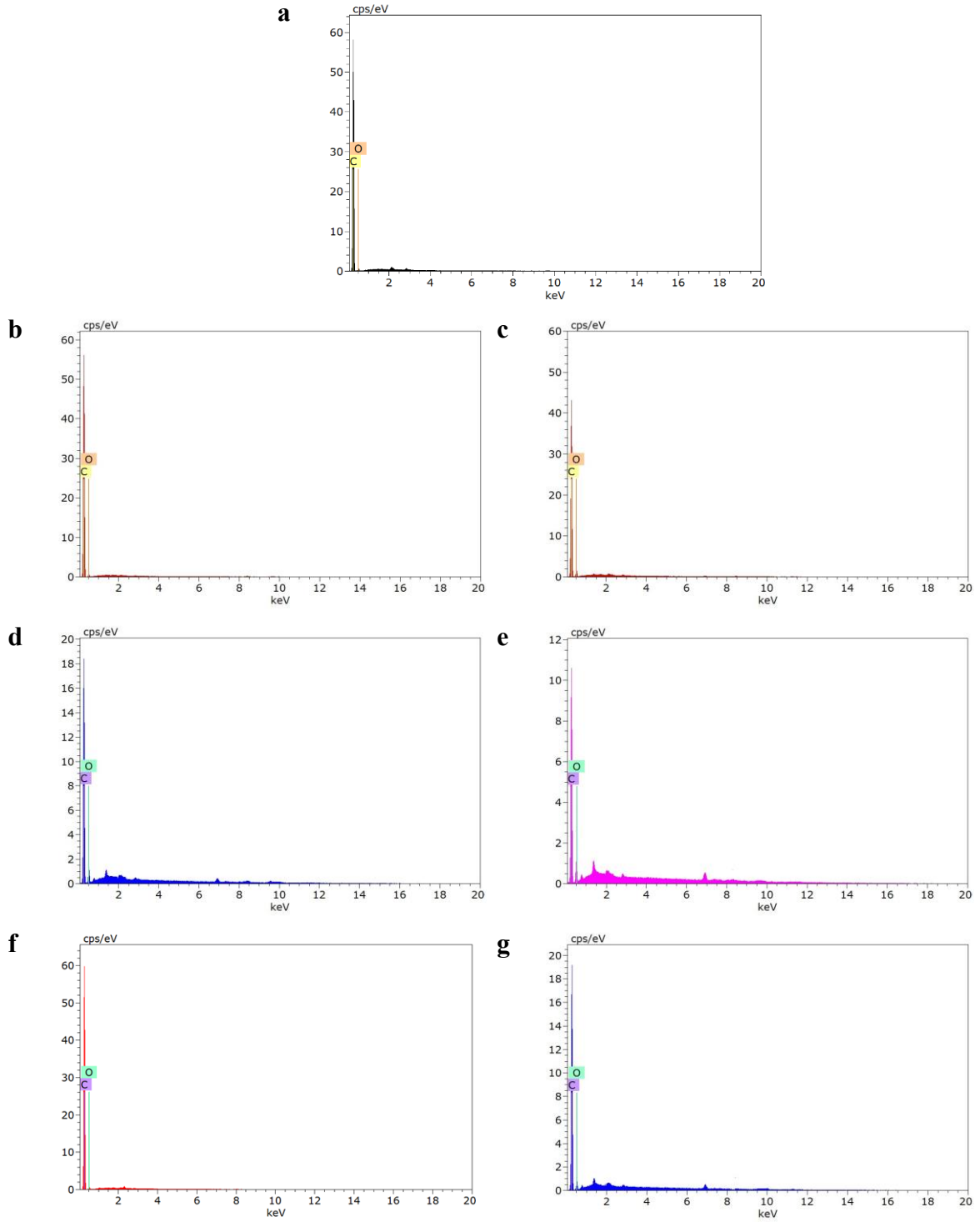
**Şekil 3.7:** a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin SEM görüntüleri



**Şekil 3.7 devamı:** a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin SEM görüntüleri

SEM ile birleştirilmiş Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDX), karbon malzemelerin morfolojisini, karbon içeriğini ve element kompozisyonunu etkili bir şekilde karakterize etmek için kullanılan güçlü bir tekniktir. Yöntem, yapı ve kompozisyonun eş zamanlı analizine izin vererek karbon malzemeler için çok önemli olan karbon, oksijen ve azot gibi düşük Z elementlerini 0,1 µm'ye kadar doğru belirlemede özellikle etkilidir (Laskin and Cowin, 2001; Ma et al., 2016).

SEM/EDX analizi ile elementel bileşimi belirlenen fulleren ve kusurlu fulleren örneklerine ait EDX spektrumları Şekil 3.8'de ve bu spektrumlardan elde edilen element mikro analizi sonuçları ise Tablo 3.2'de verilmektedir. Şekil 3.8a'da verilen fullerene ait EDX spektrumunda %94,23 karbon ve %5,77 oksijen bulunmuştur. Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerin % elementel içeriği değerleri karşılaştırıldığında, öğütme süresi ve öğütme hızı arttıkça fullerene kıyasla kusurlu fulleren örneklerinin karbon içeriği azalırken, aynı oranda oksijen içeriğinin arttığı görülmüştür. 500 rpm öğütme hızında 30 dakika, 1 saat, 4 saat ve 8 saat öğütülerek hazırlanan kusurlu fulleren örneklerinin C içeriği değerleri sırasıyla %93,99, %85,36, %79,18 ve %70,87; O içeriği değerleri ise %5,72, %13,61, %17,12 ve %22,70 olarak bulunmuştur. Yine 1 saat süresince 250 rpm ve 750 rpm öğütme hızlarında elde edilen kusurlu fulleren örneklerinin C içeriği değerleri sırasıyla %93,80 ve %83,14; O içeriği değerleri ise %5,64 ve %12,86 olarak belirlenmiştir. Bu durum, literatürde Mohanta ve arkadaşları ve Takaesu ve arkadaşlarının yaptığı karbon bazlı malzemelerin mekanik olarak öğütülmesi ile ilgili iki ayrı çalışma ile de uyumludur. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, mekanik öğütmenin karbon bazlı malzemelerde, element bileşimlerini ve yüzey özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği sonucuna varılmıştır. Tipik olarak, öğütme süresi arttıkça, karbon içeriğinin azalırken oksijen içeriği artması öğütme işlemi sırasında ortamdan kaynaklanan karbon yüzeyine oksijen ve/veya hidrojen içeren fonksiyonel grupların sokulmasına atfedilir. Oksijen içeriğindeki artış, karboksilik ve fenolik hidroksil grupları gibi asidik fonksiyonel grupların oluşumu ile ilişkilidir (Mohanta, et al., 2018; Takaesu et al., 2019). Ayrıca, örneklerin elementel bileşimlerinde C ve O dışında, eser miktarda gözlenen kobalt, kükürt ve sodyum varlığı çeşitli morfolojik özellikler ile homojen olmayan katalizör dağılımı, sentez parametrelerindeki dalgalanma ve parçacıkların alındığı aparatın farklı konumları gibi faktörlere atfedilebilir (Zhu et al., 2004).



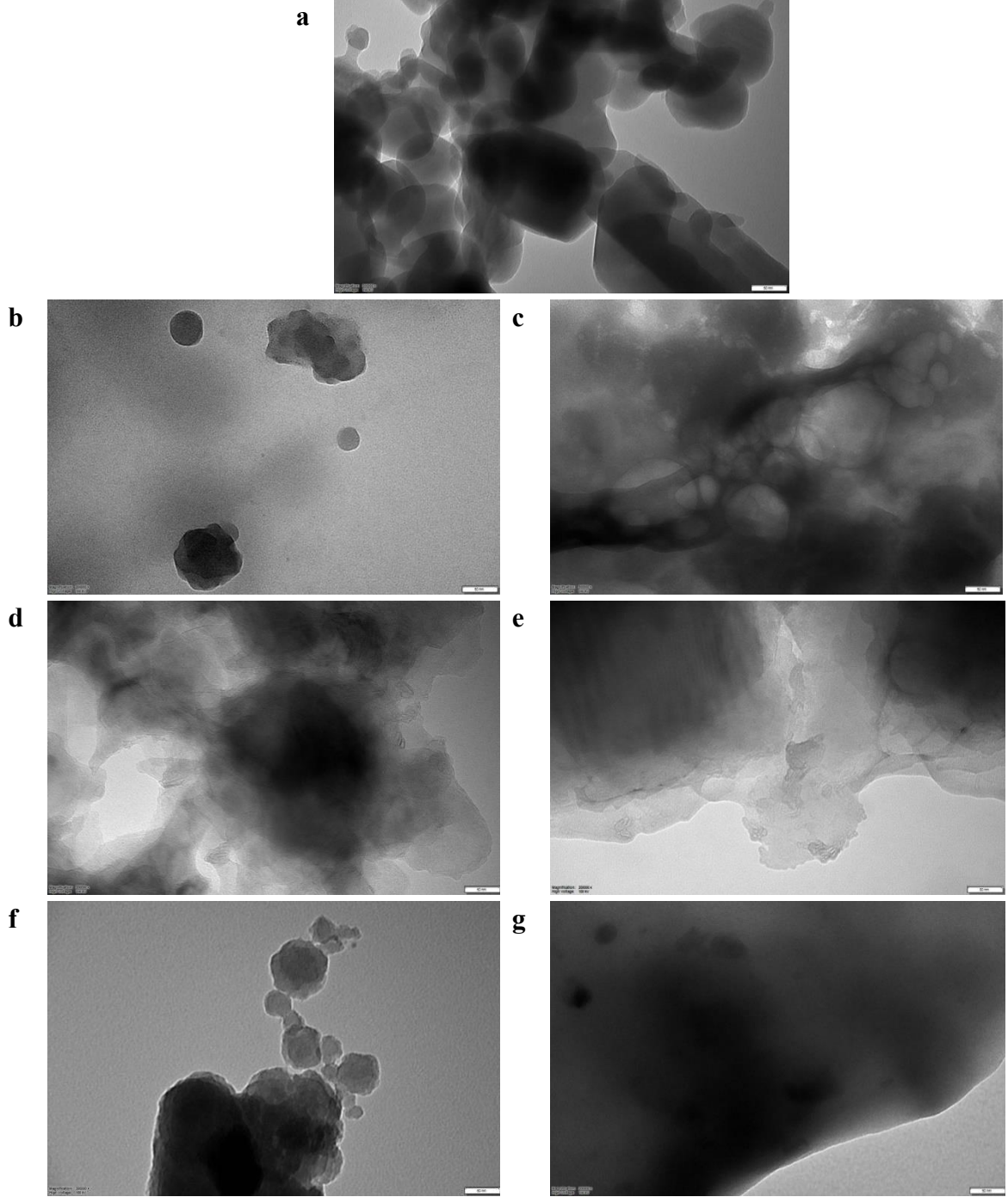
**Şekil 3.8:** a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin EDX spektrumları

**Tablo 3.2:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin EDX element mikro analizi

Örnekler	C (wt%)	O (wt%)	Diğer (wt%)	C (at%)	O (at%)	Diğer (at%)
C60	94,23	5,77	---	95,60	4,40	---
K-C60-30dk-500rpm	93,99	5,72	0,29	95,56	4,37	0,07
K-C60-1sa-500rpm	85,36	13,61	1,03	89,05	10,66	0,29
K-C60-4sa-500rpm	79,18	17,12	3,7	85,21	13,83	0,96
K-C60-8sa-500rpm	70,87	22,70	6,43	79,15	19,03	1,82
K-C60-1sa-250rpm	93,80	5,64	0,56	95,46	4,31	0,23
K-C60-1sa-750rpm	83,14	12,86	4,0	88,71	10,30	0,99

### 3.1.5 TEM analizleri

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), bir örneği görselleştirerek boyut analizi yapmak ve örneğin farklı şartlar altında yapısında meydana gelen değişimleri görüntülemek için kullanılan güçlü bir mikroskop tekniğidir. Sabit öğütme hızında farklı sürelerde öğütülmüş fulleren örneklerinin TEM görüntüleri Şekil 3.9'da verilmektedir. Görüldüğü gibi, Raman ve SEM sonuçlarına paralel olarak öğütme süresi arttıkça fullerenlerin TEM görüntülerinde ve büyüklüklerinde değişimler meydana gelmektedir. Fulleren moleküllerinin 0,7 nm boyutunda olduğu literatürde belirtilmektedir. Ancak aralarındaki Van der Waals türü etkileşimlerden dolayı aglomera oldukları belirtilmektedir. Bu durumda da, aglomera olmuş yapıların boyutlarının değiştiği belirtilmiştir. Şekil 3.9a'da fulleren yapılarının çaplarının yaklaşık 25-300 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Fulleren örneklerinin 30 dakika 500 rpm'de öğütülmesi ile bazı fulleren yapılarının deforme olurken bazılarının mevcut yapılarını korudukları Şekil 3.9b'den görülebilmektedir. Bu sonuç, Raman analiziyle de oldukça uyumludur. Öğütme işleminin etkisiyle birbirine dolanmış konsantrik tabakalardan oluşan ve aglomera olan fulleren yapıların boyutları yaklaşık olarak 30-160 nm aralığında değişmektedir. Öğütme süresi arttıkça fulleren moleküllerinin yapılarının bozulduğu, bir kısmının yapılarını koruduğu, aglomera olan yapıların boyutlarının değiştiği belirlenmiştir. Öğütme süresi 4 ve 8 saate çıkarıldığında ise, fulleren yapıların tamamen bozulduğu, Raman analizlerine paralel olarak amorf karbon tipi yapıların oluştuğu görülmüştür. Literatürde aglomera olan fulleren yapıların çaplarının 30-500 nm aralığında değiştiği belirtilmiştir (Levi et al., 2010; Gopiraman et al., 2020; Kokhkharov et al., 2012).



**Şekil 3.9:** a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm f) K-C60-1sa-250rpm g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin TEM görüntüleri

Sabit sürede farklı hızlarda öğütülmüş fullerene örneklerinin TEM görüntüleri Şekil 13.9c, 3.9f, 3.9g'den görülmektedir. Raman analizleri piklerin şiddetinde ve yerlerinde değişimlerin olduğunu ve yüksek öğütme hızında da yapının bozulduğunu göstermiştir. 1 saat 250 rpm'de öğütülmüş örneklerin TEM görüntüleri, öğütmenin etkisi ile örneklerin bazılarının üst üste çakışarak yapılarında deformasyonların meydana geldiğini bazılarının ise aglomera olmuş şekilde yapılarını koruduğunu göstermektedir. 1 saat 750 rpm'de

öğütülmüş örneğin ise tamamen yapısının bozulduğu ve amorf karbonumsu bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, fullerenin farklı hız ve sürelerde öğütülmesi ile yapısında kusurlu noktaların oluşturulabileceğini hatta süre ve hızın artması ile yapının tamamen bozulabileceğini göstermektedir. Tüm örneklerin TEM görüntüleri incelendiğinde, K-C60-1sa-500rpm örneğinin en iyi kusurlu yapıya sahip olduğu söylenebilir.

### 3.1.6 BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi

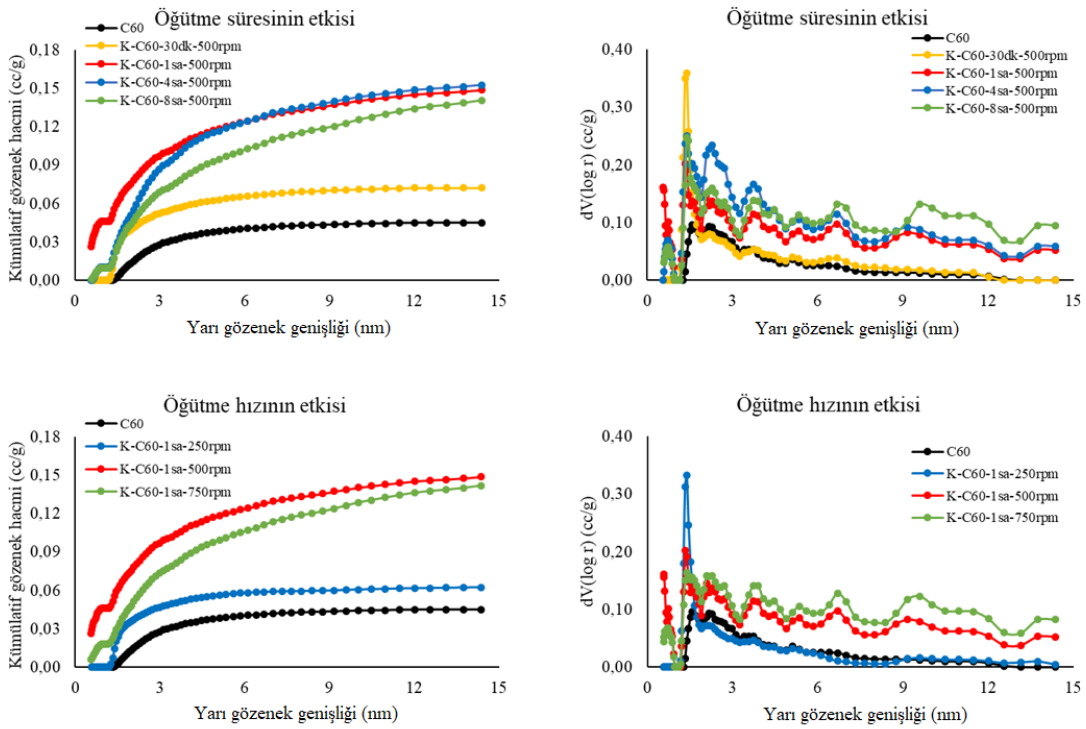
Malzemelerin hidrojen depolama kapasitesini etkileyen en önemli parametreler BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, özellikle de mikro gözene hacmidir. Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri Tablo 3.3'te verilmektedir. Tablo 3.3'ten görüldüğü gibi, fullerenin öğütülmesi ile BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değişmektedir. C60, K-C60-30dk-500rpm, K-C60-1sa-500rpm, K-C60-4sa-500rpm ve K-C60-8sa-500rpm örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 61,7, 55,1, 168,9, 110,6, ve 94,1 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Örnekler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip örnek K-C60-1sa-500rpm'dir. Fullerenin 500 rpm'de 1 saat öğütülmesi sonucunda elde edilen kusurlu yapının BET yüzey alanının yüksek olması, küresel yapıda olan fullerenin karbon-karbon bağlarının kırılması sonucunda fullerenin iç kısmında kalan alanın yaptığı katkıdan dolayı olabilir. Fullerenler nano boyutta olduğundan ve fullerenin iç kısmında ölçülecek gözenekler ve/veya alan nano boyutta olduğundan dolayı da mikro gözenek hacminin arttığı söylenebilir. Tablo 3.3'den görüldüğü gibi fullerenin gözenek hacmi oldukça düşüktür ve neredeyse hiç mikro gözeneğe sahip değildir. Raman analizlerinden de görüldüğü gibi, fulleren öğütme ile bir dereceye kadar yapısal bozunmaya uğramaktadır. Şekil 3.10, BET yüzey alanı ölçümleri ile uyumlu bir şekilde fulleren ve öğütülmüş fulleren örneklerinin gözenek hacimlerinin gözenek boyutu ile değişimine ait grafikleri göstermektedir. Yine Tablo 3.3 incelendiğinde, fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin gözenek hacimlerinin birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir. Örneklerin genelde mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu söylenebilir. C60, K-C60-30dk-500rpm, K-C60-1sa-500rpm, K-C60-4sa-500rpm ve K-C60-8sa-500rpm örneklerinin mikro ve mezo gözenek hacimleri sırasıyla 0,009 ve 0,036; 0,022 ve 0,050; 0,072 ve 0,079; 0,038 ve 0,117; ve 0,036 ve 0,109 cc/g olarak ölçülmüştür. Örnekler içerisinde en yüksek mikro gözenek hacmine sahip örnek BET yüzey alanı sonuçlarına paralel olarak K-C60-1sa-500rpm'dir.

250, 500, 750 rpm farklı öğütme hızlarında 1 saat süreyle öğütme işlemine tabi tutularak kusurlu hale getirilmiş K-C60-1sa-250rpm, K-C60-1sa-500rpm ve K-C60-1sa-750rpm

örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 41,9, 168,9 ve 108 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Yine bu örneklerin mikro, mezo ve makro gözenek hacimleri sırasıyla 0,018, 0,044 ve 0,007; 0,072, 0,079 ve 0,021; ve 0,043, 0,100 ve 0,029 cc/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar en yüksek yüzey alanına sahip örneğin K-C60-1sa-500rpm olduğunu ve örneklerin genelde mezo gözenek hacmine sahip olduklarını göstermektedir. Tablo 3.3'teki veriler incelendiğinde, tüm örneklerin mezo gözenek hacimlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu sonuç, fulleren moleküllerinin aralarındaki Van der Waals çekimlerinden dolayı agregatlar oluşturduğunu göstermektedir. Çünkü fulleren molekülleri nano boyutta oldukları için gözenek hacimlerinin de mikro gözenek olması beklenir. Ancak hidrojen molekülünden daha büyük olan ve BET yüzey alanı ölçümünde kullanılan azot gazının fullerenin küresel yapısının iç kısımlarına girememesinden dolayı fullerenin mikro gözenek hacminin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Van der Waals çekim kuvvetlerinden dolayı agregatlar oluşturan fulleren molekülleri arasında kalan boşluklar mezo gözenek hacmine önemli katkı yapmaktadır. Bu nedenle fulleren ve öğütülmüş fulleren moleküllerinin mezo gözenek hacimleri daha yüksektir. Kusurlu yapı oluşumu ile fullerenlerin mikro gözenek hacimlerinde de özellikle K-C60-1sa-500rpm'in mikro gözenek hacminde önemli bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Ancak bu fullerenin gözenek hacminin oranında önemli bir değişme neden olmamaktadır. Fulleren örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, tüm örneklerin çok tabakalı adsorpsiyon izoterm eğrisi sergilediği görülmektedir. Literatürde gazların adsorpsiyon izotermi ile ilgili 6 tür sınıflandırma bulunmaktadır (Doğan et al., 2021). Yine izotermi incelendiğinde, adsorpsiyon-desorpsiyon histerizesine sahiptirler. Tüm örnekler esas olarak mezo gözeneklerden oluştuğu ve histerizis sergiledikleri için deneysel veriler, Type I ile açıklanamaz. Adsorpsiyon izotermi çok tabakalı, fulleren agregatları mezo gözenekli ve histeris sergilediklerinden dolayı izoterm türünün Tip II'den ziyade Tip IV olacağı söylenebilir.

**Tablo 3.3:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri

Örnekler	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_t$ ( $cc/g$ )	$V_{mikro}$ ( $cc/g$ )	$V_{dft}$ ( $cc/g$ )	$V_{mezo}$ ( $cc/g$ )	$V_{makro}$ ( $cc/g$ )
C60	61,7	0,0533	0,009	0,0451	0,0361	0,0082
K-C60-30dk-500rpm	55,1	0,0791	0,0223	0,0723	0,0500	0,0068
K-C60-1sa-500rpm	168,9	0,1723	0,0720	0,1509	0,0789	0,0214
K-C60-4sa-500rpm	110,6	0,1765	0,0380	0,1553	0,1173	0,0212
K-C60-8sa-500rpm	94,0	0,1756	0,0360	0,1448	0,1088	0,0308
K-C60-1sa-250rpm	41,9	0,0696	0,0180	0,0625	0,0445	0,0071
K-C60-1sa-750rpm	108,0	0,1723	0,0430	0,1433	0,1003	0,0290



**Şekil 3.10:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin gözenek hacimlerinin gözenek boyutu ile değişimine ait grafikleri

### 3.1.7 Hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi

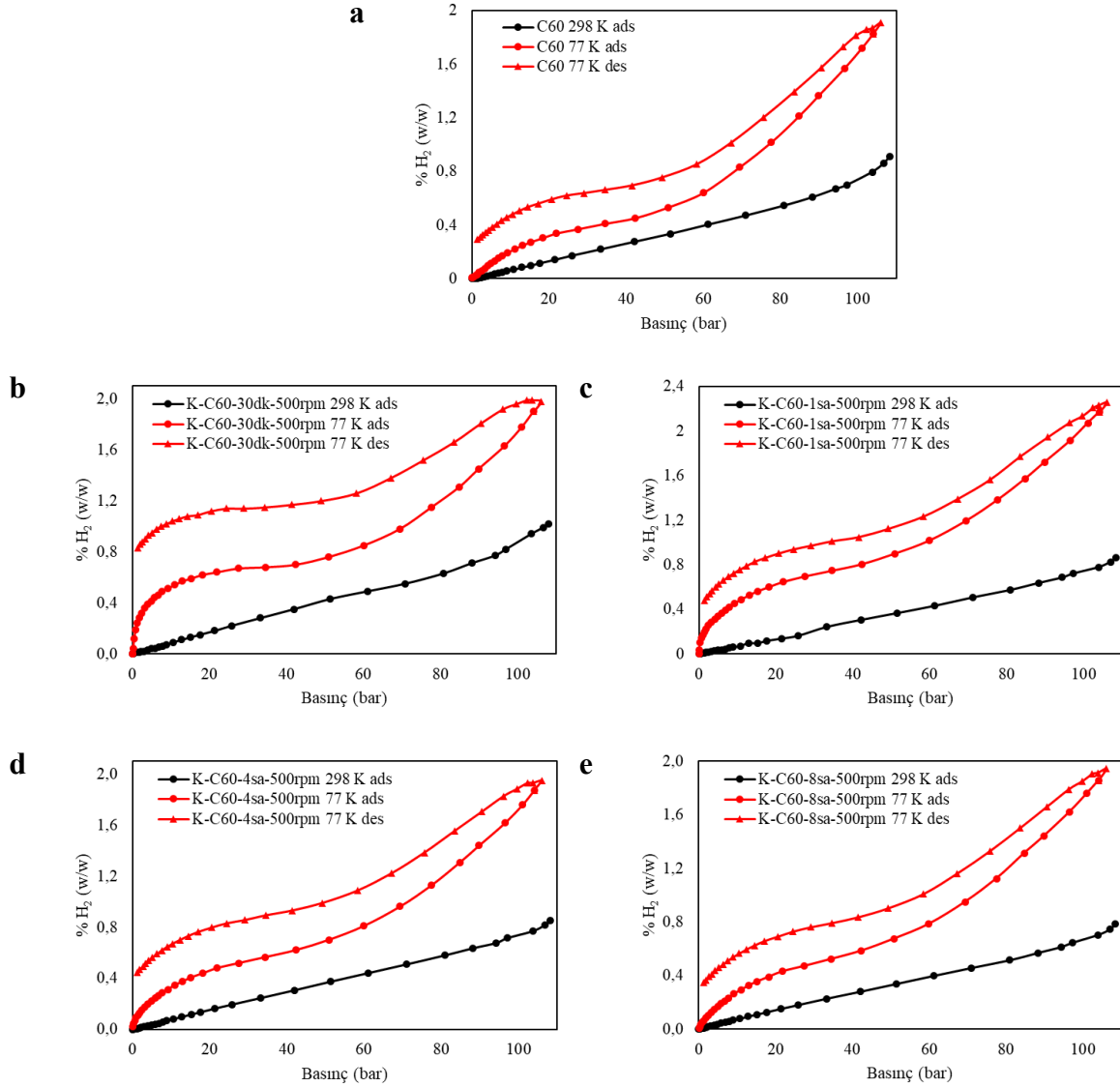
Fulleren ve sabit öğütme hızında farklı sürelerde üretilen kusurlu fulleren örneklerinin oda ve kriyojenik sıcaklıklardaki hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.11’de verilmektedir. Oda sıcaklığında örneklerin hidrojen depolama kapasitesi artan basınçla Henry yasasına uygun bir şekilde doğrusal olarak artmaktadır. Bunun nedeni artan basınçla gaz yoğunluğunun artması ve fulleren molekülü ile daha fazla etkileşmesinden dolayı olabilir. Fulleren örneklerinin depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında ise kusurlu yapı oluşumu ile depolama kapasitesinin arttığı ancak yapının amorf karbon benzeri bir yapıya dönüşmesi ile

azaldığı görülmektedir. Bu sonuç örneklerin Raman spektrumları, BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri ile de oldukça uyum içerisindedir. Şekil 3.11'den görüldüğü gibi en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip örnek de K-C60-1sa-500rpm'dir. Bunun nedeni hem fulleren hem de diğer örnekler göre K-C60-1sa-500rpm'nin hem daha yüksek yüzey alanına hem de gözenek, özellikle mikro gözenek hacmine sahip olmasıdır. Fullerene hidrojen atomları fullerenin yüzeyinde ve fulleren molekülleri arasında fiziksel olarak depolanırken, kusurlu fullerene yapının kısmen deforme olması ile fullerenin iç kısımlarına girerek de depolanabilir. Bundan dolayı K-C60-1sa-500rpm yapısının depolama kapasitesi hem fulleren hem de öğütülmüş diğer yapılardan daha yüksektir. Benzer sonuç literatürde mevcuttur. Pupysheva ve arkadaşları (2008) fulleren ve kusurlu fulleren yapılarının hidrojen depolama kapasitesini DFT metodu ile belirlemeye çalışmışlardır. Çalışmalarında fulleren kusurlu fulleren üretildiğinde, basınca bağlı olarak 58 tane hidrojen molekülünün fulleren kafesinin iç kısımlarına girerek adsorplanabileceğini hesaplamışlardır. Bunun sonucunda da kusurlu fullerenin depolama kapasitesinin fulleren daha yüksek olacağını ifade etmişlerdir (Pupysheva et al., 2008). Daha uzun süre öğütülen fulleren örneklerinin depolama kapasitesinin düşük olması veya azalması, yapının tamamen bozulması ile BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi düşük amorf karbon esaslı bir yapının oluşmasından dolayı olabilir. Farklı sürelerde öğütülen tüm örnekler için, kriyojenik sıcaklıkta ise başlangıçta artan basınçla hidrojenin adsorplanan miktarının hızlı bir şekilde arttığı, bu artışın belli basınç aralığında azaldığı ve belli bir basınçtan sonra adsorplanan miktarın tekrar arttığı Şekil 3.11'den görülmektedir. Bu durumda fulleren ve öğütülmüş örneklerinin kriyojenik sıcaklıklarda hidrojen depolama kapasitesinin çok tabakalı izoterm eğrisi sergilediği söylenebilir. Bu, fulleren yüzeyinin belli oranda hidrojen molekülleri ile kaplandığını ve adsorbe olan moleküllerin ideal bir iki boyutlu gaz gibi davrandığını göstermektedir (Bader and Abdelmottaleb, 2017). Yine eğriler incelendiğinde, desorpsiyon izotermi adsorpsiyon izotermi ile üst üste çakışmamaktadır. Bu durumda adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri histerizis sergilemektedir. Bu durum genelde mezo gözenekli adsorbanlarda gözlenir. Tablo 3.3 incelendiğinde, fulleren ve kusurlu fulleren örnekleri en fazla mezo gözeneğe, daha sonra da mikro ve makro gözeneklere sahiptirler. Oda sıcaklığında örneklerin izoterm eğrileri artan basınçla Henry yasasına uygun bir şekilde doğrusal olarak artarken, kriyojenik sıcaklıkta Henry yasasından saparak çok tabakalı izoterm eğrisi sergilemektedirler. Artan basınçla örneklerin depolama kapasitesinin artması, artan gaz yoğunluğundan dolayıdır. Örneklerin kriyojenik sıcaklıktaki depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında, oda sıcaklığındaki sonuçlara paralel olarak en yüksek depolama

kapasitesine sahip örneğin K-C60-1sa-500rpm olduğu söylenebilir. Bunun nedeni BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin diğer örneklerden daha yüksek olmasıdır. Örneklerin oda ve kriyojenik sıcaklıklardaki depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında kriyojenik sıcaklıkta depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Hidrojen -239 °C ve 13 barda bir kritik noktaya sahiptir. Deneylerin gerçekleştirildiği her iki sıcaklık da (77 ve 298 K) kritik noktanın üzerindedir. Bu sonuç, kritik noktanın üzerindeki sıcaklıklarda basınç ne olursa olsun hidrojenin gaz halinde bulunacağını gösterir. Artan basınç ve azalan sıcaklıkla hidrojenin yoğunluğu artar. Sıcaklık düştüğünde özellikle kriyojenik sıcaklıklarda hidrojen molekülleri arasında Van der Waals çekim kuvvetleri etkin olur. Düşük sıcaklıklarda fulleren örneklerinin depolama kapasitesinin daha yüksek olması artan yoğunluk ve artan Van der Waals etkileşimlerinden dolayı fulleren molekülleri ile hidrojen moleküllerinin daha fazla etkileşmesindedir.

C60, K-C60-30dk-500rpm, K-C60-1sa-500rpm, K-C60-4sa-500rpm ve K-C60-8sa-500rpm örneklerinin oda sıcaklığında 21,4 bardaki hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla ağırlıkça %0,141, 0,180, 0,137, 0,178 ve 0,151; ve aynı örneklerin kriyojenik sıcaklıkta 21,4 bardaki depolama kapasiteleri ise ağırlıkça %0,337, 0,640, 0,645, 0,479 ve 0,43 olarak ölçülmüştür. Deneysel verilerde, örneklerin aynı sıcaklıklarda ölçülen depolama kapasitelerinde önemli ve anlamlı bir değişim söz konusu değildir. Ancak örneklerin oda ve kriyojenik sıcaklıklardaki depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında, önemli artışların meydana geldiği görülmektedir. Sıcaklığın azalmasıyla C60, K-C60-30min-500rpm, K-C60-1sa-500rpm, K-C60-4sa-500rpm ve K-C60-8sa-500rpm örneklerinin depolama kapasitelerinde 21,4 barda sırasıyla %239, 355, 470, 269 ve 274 oranında artış meydana gelmiştir. Yine C60, K-C60-30min-500rpm, K-C60-1sa-500rpm, K-C60-4sa-500rpm ve K-C60-8sa-500rpm örneklerinin oda sıcaklığında 97 barda hidrojen depolama kapasiteleri ağırlıkça %0,72, 0,82, 0,719, 0,937 ve 0,644; ve aynı örneklerin kriyojenik sıcaklıkta 97 bardaki depolama kapasiteleri ise ağırlıkça %1,567, 1,630, 1,912, 1,617 ve 1,622 olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın azalmasıyla örneklerin 97 barda depolama kapasitelerinde meydana gelen artış sırasıyla %218, 199, 266, 103 ve 251 olarak hesaplanmıştır. Örneklerin sıcaklığa bağlı düşük ve yüksek basınçtaki depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında düşük basınçta depolama kapasitesinde meydana gelen artışın daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni hidrojen moleküllerinin başlangıçta düşük basınçlarda fulleren yapılarının aralarında, yüzeyinde ve mevcut gözeneklerinde tutunmasıdır. Yüksek basınçlarda depolama yüzdesinin azalması ise düşük basınçlarda fulleren yüzeyi ve fulleren molekülleri arasının

hidrojen molekülleri tarafından kaplanmasından dolayı artan basınçla hidrojen moleküllerinin sadece sıkışmaya zorlanmasından dolayı bir artış meydana gelir. Bir diğer artış ise çok tabakalı adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Ancak yüksek basınçlarda hidrojen moleküllerinin sıkışmasından ve çok tabakalı adsorpsiyondan meydana gelen artışın düşük basınçta (21,4 bar) meydana gelen artıştan daha düşük olduğu söylenebilir.

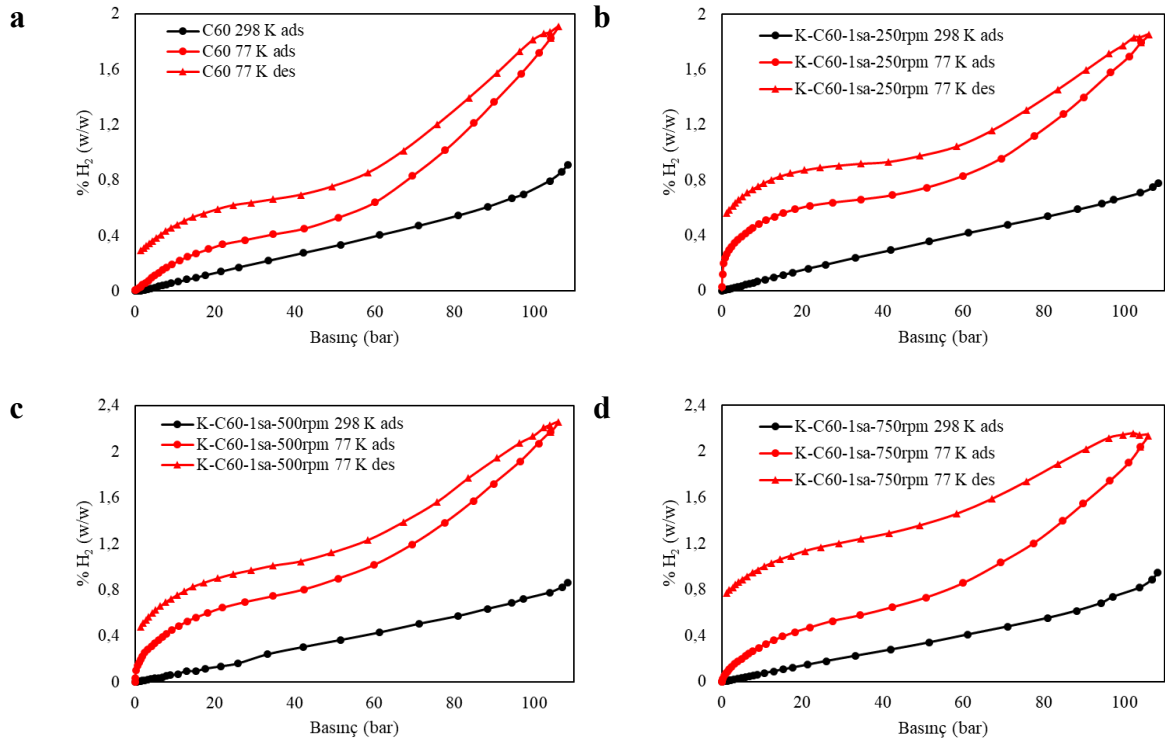


**Şekil 3.11:** a) C60 b) K-C60-30dk-500rpm c) K-C60-1sa-500rpm d) K-C60-4sa-500rpm e) K-C60-8sa-500rpm örneklerinin H<sub>2</sub> depolama kapasitesi izotermi

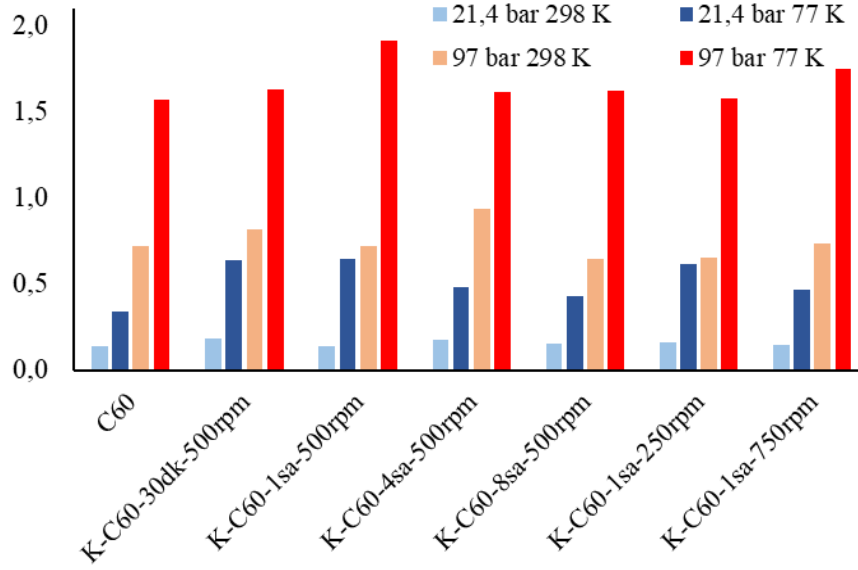
Malzemelerin yapısının bozulmasında veya kusurlu noktalar oluşturmada öğütme ve öğütme prosesinin hızı, önemli bir parametredir. Şekil 3.12, oda ve kriyojenik sıcaklıklarda, sabit sürede ve farklı öğütme hızlarında elde edilmiş kusurlu fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. C60, K-C60-1sa-250rpm, K-C60-1sa-500rpm ve K-C60-1sa-750rpm örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri artan basınçla artmaktadır.

Bunun nedeni artan basınçla hidrojen moleküllerinin yoğunluğunun ve fulleren yapıları ile hidrojen molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin artmasıdır. Fulleren yapılarında depolanan hidrojenin basınçla değişimini gösteren eğriler incelendiğinde (Şekil 3.12) Henry yasası ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Çünkü tüm örneklerin izoterm eğrilerinde, adsorplanan hidrojenin miktarı basınçla doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri BET yüzey alanına ve gözenek hacmine oldukça bağlıdır. BET yüzey alanı ise örneğin morfolojisine, tekstür özelliklerine, tabii tutulduğu proseslere, yapıdaki kusurlu noktaların oranına gibi özelliklere bağlı olarak değişir (Turhan et al., 2008; Yalçınkaya et al., 2024). Şekil 3.12 incelendiğinde, örneklerin oda sıcaklığındaki hidrojen depolama kapasiteleri arasında önemli bir değişimin olmadığı ve birbirine yakın depolama kapasitelerine sahip oldukları görülebilir. C60, K-C60-1sa-250rpm, K-C60-1sa-500rpm ve K-C60-1sa-750rpm örneklerinin kriyojenik sıcaklıkta ölçülen hidrojen depolama kapasiteleri oda sıcaklığındakinden farklı davranış sergilemektedir. Örneklerin kriyojenik sıcaklıktaki depolama kapasitelerinin başlangıçta artan basınçla artan gaz yoğunluğu ve Van der Waals etkileşimlerinden dolayı hızlı bir şekilde arttığı, basınç arttırılmaya devam edildiğinde depolanan miktarın azalarak bir düzleşme eğilimine eriştiği ve basınç daha da arttırılırsa depolanan miktarın tekrar arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, sabit sürede farklı hızlarda öğütülen örnekler yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonunun çok tabakalı olduğunu göstermektedir. Örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, BET yüzey alanı ve gözenek hacmine paralel olarak K-C60-1sa-500rpm örneğinin en yüksek depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Yine örneklerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, tüm örneklerin histerizise sahip oldukları söylenebilir. Örneklerin oda ve kriyojenik sıcaklıklardaki hidrojen depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında, hidrojen gazının artan yoğunluğundan ve artan Van der Waals çekim kuvvetlerinden dolayı örneklerin depolama kapasitesi artmaktadır. C60, K-C60-1sa-250rpm, K-C60-1sa-500rpm ve K-C60-1sa-750rpm örneklerinin 21,4 barda oda sıcaklığında depolama kapasiteleri sırasıyla %0,141, 0,158, 0,137 ve 0,145, ve kriyojenik sıcaklıkta %0,337, 0,613, 0,645 ve 0,469 olarak hesaplanmıştır. Azalan sıcaklıkla depolama kapasitelerinde meydana gelen artış ise sırasıyla %239, 388, 470 ve 323'dür. Aynı örneklerin 97 bar ve oda sıcaklığındaki depolama kapasiteleri sırasıyla %0,72, 0,655, 0,719 ve 0,734, ve kriyojenik sıcaklıkta %1,567, 1,577, 1,912 ve 1,747'dir. Sıcaklığın azalmasıyla depolama kapasitelerinde meydana gelen artışlar ise sırasıyla %218, 240, 266 ve 238'dir. Hesaplanan verilerden düşük basınçlarda örneklerin depolama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, düşük basınçlarda örneklerin yüzeylerinin, gözeneklerinin ve

örnekler arasının hidrojen molekülleri ile kaplanmasından dolayıdır. Yüksek basınçlarda ise depolanan hidrojen molekülleri sıkıştırılmaya zorlanarak ve çok tabakalı adsorpsiyonun meydana gelmesi ile örneklerin depolama kapasitesi arttırılmaktadır. Oda ve kriyojenik sıcaklıklarda 21,4 ve 97 barda tüm örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.13'teki sütun grafiğinde verilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi en yüksek depolama kapasitesine sahip örneğin K-C60-1sa-500rpm olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.12: a) C60 b) K-C60-1sa-250rpm c) K-C60-1 sa-500rpm d) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin H<sub>2</sub> depolama izotermi



**Şekil 3.13:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin oda ve kriyojenik sıcaklıklarda 21,4 ve 97 bardaki hidrojen depolama değerleri

Literatürde farklı karbon türevlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesine yönelik oldukça fazla sayıda çalışma vardır. Ancak fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitesini belirlemeye yönelik deneysel çalışmalar yok denecek kadar azdır. Tablo 3.4, farklı karbon türevlerinin farklı şartlardaki hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça %0,26-1,95 aralığında (Yürüm vd., 2009; Doğan vd., 2018; Doğan vd., 2020; Türkyılmaz vd., 2024; Işınkaralar vd., 2022); karbon nanotüp örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça %0,1-2,85 aralığında (Geng et al., 2010; Çalışır vd., 2021; Doğan vd., 2021; Çakır vd., 2021; Yalçınkaya vd., 2024); fulleren ve doplanmış fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça %0,3-0,85 aralığında (Saha and Deng, 2011); karbon küre örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin ise ağırlıkça %0,55-1,1 aralığında (Kızılduman vd., 2021) değiştiği görülmektedir. Bu çalışmada en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip örnek ise K-C60-1sa-500rpm'dir ve depolama kapasitesi ağırlıkça %2,17'dir. Bu sonuç fulleren ve/veya kusurlu fullerenlerin hidrojen depolama kapasitelerinin literatürdeki karbon türevlerinin birçoğunun depolama kapasitelerinden daha yüksek veya onlara benzer olduğunu göstermektedir. Literatürde, teoriksel olarak, fullerenin küresel yüzeyinin hem iç (endohedrale) hem de dış (ekzohedrale) tarafına en fazla 58 ve/veya 60 hidrojen atomu bağlayabileceği ve ağırlıkça %7,7 oranında hidrojen depolama kapasitesine sahip olacağı belirtilmiştir (Viswanathan, 2017; Pupysheva et al., 2007). Deneysel çalışmamızda fulleren ve K-C60-1sa-500rpm örneklerinin depolama kapasitelerini

sırasıyla yaklaşık ağırlıkça %1,72 ve 2,07 olarak hesapladık. Bu durumda fulleren molekülünün 13 ve K-C60-1sa-500rpm örneğinin ise 16 tane hidrojen atomunu depoladığı söylenebilir.

**Tablo 3.4:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırılması

Örnekler	Sıcaklık (K)	Basınç (bar)	wt.% H <sub>2</sub>	Kaynaklar
AC	77	-----	0,85-1,95	Yürüm et al., 2009
MWCNT	Room	5	0,1	Geng et al., 2010
C60	298	300	0,3	Saha and Deng, 2011
Pd-C60	298	300	0,85	Saha and Deng, 2011
Ru-C60	298	300	0,69	Saha and Deng, 2011
Aryl-MWCNT	298	30	0,45	Çalışır vd., 2021
AC	77	80	0,43	Doğan vd., 2018
CNT	77	80	1,14	Doğan vd., 2018
MWCNT-COOH	77	80	1,17	Doğan vd., 2021
Karbon küre	77	30	0,55-1,1	Kızılduman vd., 2021
Schiff bazı esaslı MWCNT	77	10	0,37	Çakır vd., 2021
Li-doplanmış MWCNT	77	80	2,85	Yalçınkaya vd., 2024
MWCNT-O-L-Tyrosine-PABA	77	80	2,41	Yalçınkaya vd., 2024
Li-doplanmış MWCNT-O-L-Tyrosine-PABA	77	80	2,64	Yalçınkaya vd., 2024
ACs	77	30	0,96-1,67	Doğan vd., 2020
AC	298	30	0,44	Türkyılmaz vd., 2024
AC	298	45	0,26	Işınkaralar vd., 2022
AC	77	45	1,94	Işınkaralar vd., 2022
K-C60-1sa-500rpm	77	100	2,17	Bu tez çalışması

Örneklerin karakterizasyon ve hidrojen depolama sonuçlarına göre, hidrojenin C60 molekülünün yüzeylerinde ve C60 molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri ile adsorplandığı düşünülmektedir. K-C60-1sa-500rpm örneğinde ise hidrojen fullerenin yüzeyi ve fulleren örnekleri arasına ilaveten kusurlu fullerenin iç kısımlarında da depolanabilmektedir. K-C60-8sa-500rpm ve K-C60-1sa-750rpm örneklerinde ise fulleren yapısının bozularak amorf karbonumsu bir yapıya dönüştüğü Raman ve XRD sonuçları ile açıklanmıştı. BET yüzey alanı ve gözenek hacmi azalan bu yapılarda ise hidrojen amorf karbonun yüzeylerinde ve kısmen de gözeneklerinde depolanabilir.

## 3.2 Fullerenin Hidroksillenmesi, Aminlenmesi ve Fonksiyonelleştirilmiş Fulleren

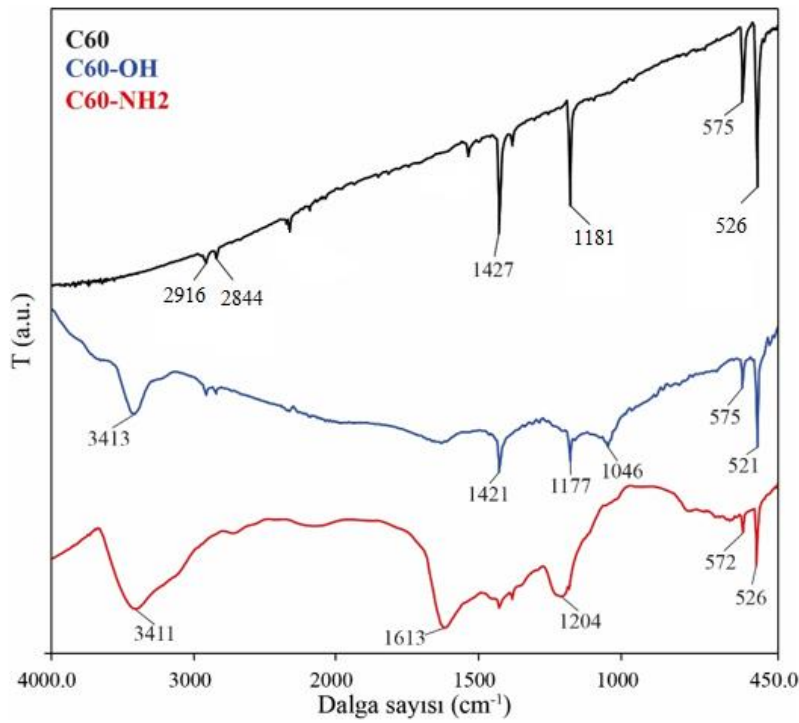
### Örneklerinin Lityum Doplanması

Bu bölümde, fulleren (C<sub>60</sub>) yapısının hidroksilleme ve aminleme ile modifikasyonu ve bu işlemler sonucunda elde edilen fonksiyonelleştirilmiş fulleren örneklerinin lityum ile doplanmasına ilişkin deneysel bulgular ve bu bulgulara ait tartışmalara sonuçlarına yer verilmiştir. Kimyasal modifikasyonların fulleren yapısında meydana getirdiği değişiklikler, çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analiz edilerek incelenmiştir.

#### 3.2.1 FTIR analizleri

Fulleren (C<sub>60</sub>), küresel bir yapıda düzenlenmiş 60 karbon atomundan oluşur ve FTIR spektrumları karbon-karbon bağlarının titreşim modlarını ve molekülün genel simetrisini yansıtır. Şekil 3.14, C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-OH ve C<sub>60</sub>-NH<sub>2</sub> örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Saf fullerene ait bandlar 2916, 2844, 1427, 1181, 575 ve 526 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1427 ve 1181 cm<sup>-1</sup> bantlar genellikle karbon atomlarının teğetsel hareketiyle ilişkilendirilirken, 576 ve 526 cm<sup>-1</sup> bantları öncelikli olarak karbon atomlarının radyal hareketiyle ilişkilidir (Katiyar et al., 2014). Saf fullerenin FTIR spektrumunda gözlenen 1427 ve 1181 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar sırasıyla hegzagonal halkalar arasındaki ve hegzagonal ve beşgen halkalar arasındaki C-C bağlarının gerilme titreşimlerine atfedilebilir. 576 cm<sup>-1</sup>'deki bant, karbon atomlarının küresel yapısındaki bağ bükülmesini temsil eder. 526 cm<sup>-1</sup>'deki bant, karbon-karbon bağlarının dışa doğru bükülmesine karşılık gelir (El-Barbary et al., 2024). FTIR spektrumunda, C<sub>60</sub>'ın simetrik yapısı nedeniyle yalnızca belirli dalga sayılarında aktif titreşim modlarına sahip olması beklenir. Özellikle, 2916 ve 2844 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında gözlenen bantlar genellikle C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve bu bantlar genellikle sp<sup>3</sup> hibritlenmiş doymuş karbon-hidrojen bağlarını gösterir. Ancak, C<sub>60</sub> tamamen karbon atomlarından oluştuğu için C-H bağlarına ait bantların gözlenmesi beklenmez. FTIR spektrumlarında herhangi bir farklı emilim bandı gözlenirse, bu, örnekteki çözücülerin veya safsızlıkların varlığından kaynaklanıyor olabilir (Katiyar et al., 2014; Resmi vd, 2010; Ibrahim ve El-Haes, 2005; Ibrahim et al, 2008; Iglesias-Groth et al, 2011; Qu et al., 2011). Hidroksillenmiş fullerenin FTIR spektrumu, özellikle hidroksil (-OH) grubu eklenmesi nedeniyle belirgin değişiklik gösterir. Hidroksil grubu, FTIR spektrumunda genellikle 3200-3550 cm<sup>-1</sup> arasında geniş, keskin bir band gösterir. Şekil 3.14'te 3413 cm<sup>-1</sup>'de hidroksil fonksiyonel grubuna ait bu keskin bant görünmektedir. Ayrıca 1046 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilme bandı gözlenmiştir. Bu bantlar, fulleren yüzeyinin başarılı bir şekilde hidroksile edildiğini kanıtlamaktadır. Fullerenin yapısına amin grubunun eklenmesiyle FTIR

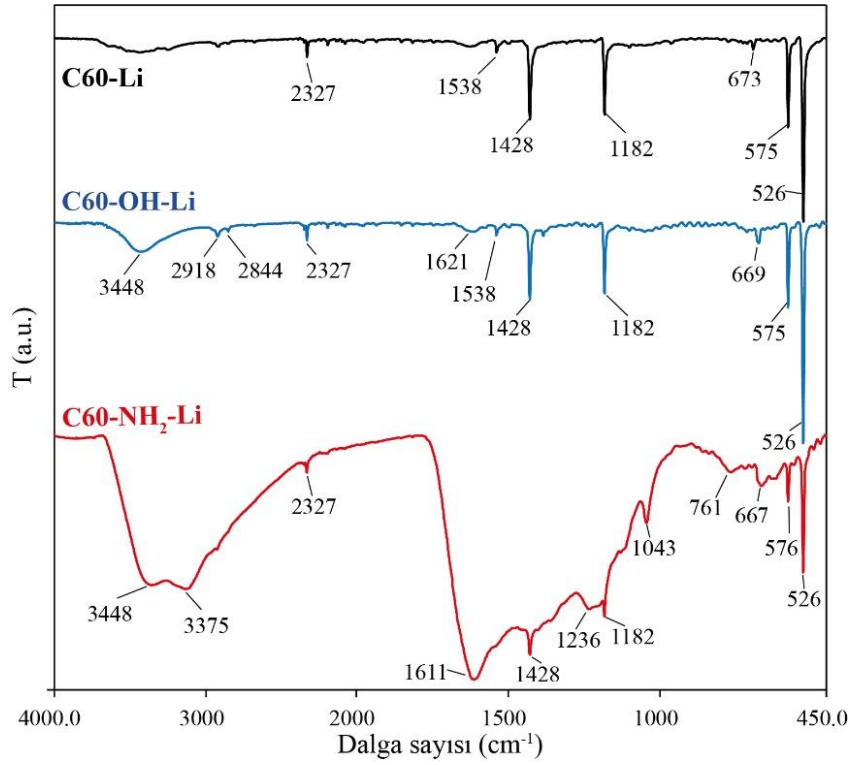
spektrumunda önemli değişiklikler meydana gelir. Amin grubu, FTIR spektrumunda geniş ve güçlü bir bant oluşturur. Bu bant,  $-NH_2$  grubunun gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Eğer amin grubu birincil ( $-NH_2$ ) ise, bu bant daha belirgindir ve yaklaşık  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlemlenir. Amin grubunun eğilme titreşimleri genellikle  $1550-1650\text{ cm}^{-1}$  ( $N-H$ ) arasında gözlemlenir. Bu bant, amino grubunun bağlanmış olduğu karbon atomlarıyla etkileşiminden kaynaklanır. Amin fonksiyonelize olmuş fullerenin FTIR spektrumunda, C-N bağının gerilme titreşimlerine bağlı bir bant  $1000-1350\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülebilir. Bu bandın varlığı, amino grubunun fulleren yapısına bağlanmış olduğunu doğrular. Şekil 3.14'te  $3411\text{ cm}^{-1}$ 'deki band  $-NH_2$  grubunun eğilme titreşimini,  $1613\text{ cm}^{-1}$ 'deki band N-H gerilme titreşimini ve  $1204\text{ cm}^{-1}$ 'deki band ise C-N gerilme titreşimine ait bandların varlığını göstermektedir. Bu sonuçlar, fulleren yüzeyinin başarılı bir şekilde hem hidrosillendiğini hem de aminlendiğini göstermektedir.



**Şekil 3.14:** Fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerinin FTIR spektrumları

Özellikle lityum gibi alkali metallerin fulleren yapısına entegrasyonu ile oluşan yeni bağların tanımlanmasında FTIR analizleri önemli bilgiler sunar. Şekil 3.15, C60, C60-OH ve C60-NH<sub>2</sub> yapılarının hidrotermal yöntemle lityum katkılanması sonucu elde edilen C60-Li, C60-OH-Li ve C60-NH<sub>2</sub>-Li örneklerine ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. C60-Li örneğinde, katkısız C60 yapısına ait  $2327, 1538, 1428, 1182, 575$  ve  $526\text{ cm}^{-1}$  dalga

sayılarında karakteristik bantların korunarak gözleendiği, ancak 673  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir bantın ortaya çıktığı izlenmiştir. Bu bantın, lityumun C60 yüzeyinde oluşan oksijenli fonksiyonel gruplara koordinatif olarak bağlanması sonucu oluşan Li–O titreşim moduna karşılık geldiği değerlendirilmektedir (Qu et al., 2011). Ayrıca 2327  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, muhtemelen  $\text{CO}_2$  adsorpsiyonuna bağlı olarak ortaya çıkmakta ve spektrumun yüzey etkileşimlerine duyarlılığını yansıtmaktadır. C60–OH–Li yapısında 3448  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş bant O–H gerilme titreşimlerine işaret ederken, 2918 ve 2844  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf bantlar muhtemel kontaminasyon kaynaklı C–H titreşimleriyle ilişkilendirilmektedir. 1538, 1428 ve 1182  $\text{cm}^{-1}$  bantları kafes yapısının korunduğunu gösterirken, 669  $\text{cm}^{-1}$ 'deki belirgin bant Li–O bağının varlığını doğrulamakta; 1621  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon ise O–H bükülme titreşimi ya da hidrojen bağı kaynaklı genişlemiş bir mod olarak değerlendirilmektedir. C60–NH<sub>2</sub>–Li örneğinde ise 3448 ve 3375  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar N–H gerilme titreşimlerini, 1611  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant N–H eğilme titreşimini, 1236 ve 1043  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise C–N bağlarının gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 667  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant, amin modifikasyonlu yüzeylerde lityum katkısı ile oluşan Li–O bağına yansıtırken, 761  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan ek bant, amin grubu ile lityum arasında olası ikincil titreşim modlarını işaret etmektedir. Ayrıca 576 ve 526  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantların korunmuş olması, C60 kafes yapısının katkılama sonrasında da bütünlüğünü büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir. FTIR analizleri genel olarak değerlendirildiğinde, hidrotermal yöntemle uygulanan lityum katkılamaının hem fonksiyonel gruplar içeren hem de saf C60 yüzeylerine başarıyla entegre olduğu, bu katkının kimyasal etkileşim yoluyla gerçekleştiği ve özellikle 670  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen karakteristik Li–O titreşimleri ile spektral olarak doğrulandığı anlaşılmaktadır.



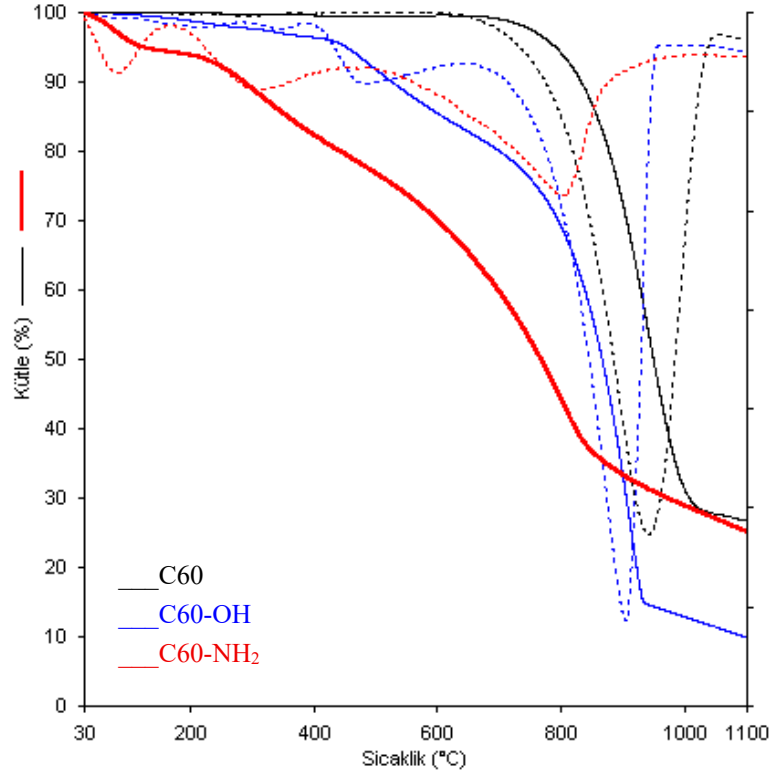
**Şekil 3.15:** Lityum katkılı fulleren ve fonksiyonize fulleren örneklerinin FTIR spektrumları

### 3.2.2 TG/d[ $TG$ ] analizleri

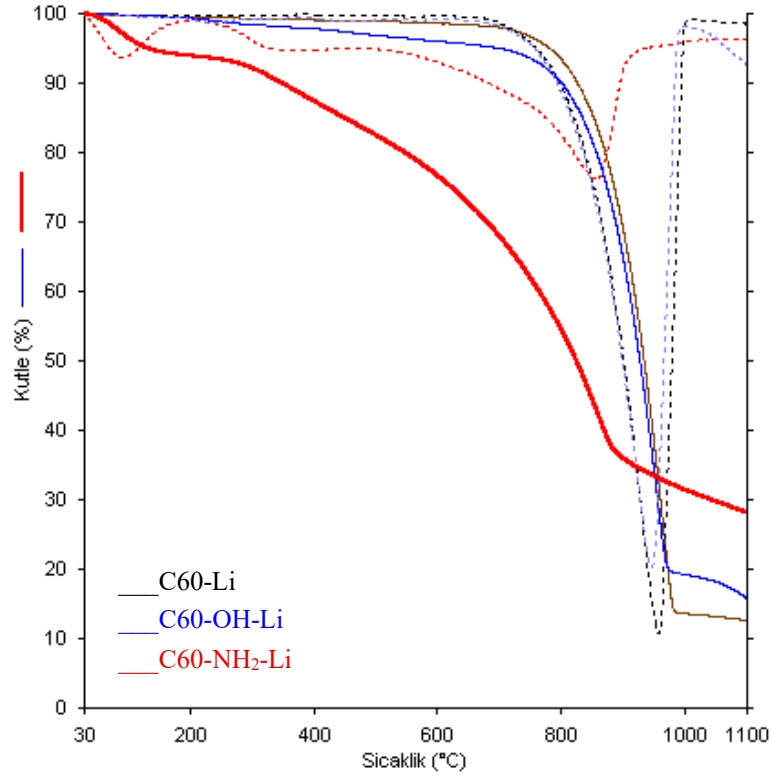
Fulleren ve fonksiyonize fulleren örneklerinin TG/d[ $TG$ ] termogramları Şekil 3.16'da verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, fonksiyonizasyonla fullerenin bozunma mekanizması değişmektedir. Tablo 3.5, fulleren, fonksiyonize fulleren ve Li doplanmış fulleren ve fonksiyonize fulleren örneklerinin termal kararlılık verilerini göstermektedir. Saf fulleren %73,1'lik bir kütle kaybı ile 944 °C'de tek bir basamakta bozunmaktadır. Ancak fonksiyonize fulleren örnekleri ise ilk önce yapılarındaki nemi kaybetmektedirler. C60-OH, 225 °C'de %2,8'lik bir kütle kaybı göstermektedir. Bu durum, sentez sırasında yapıda kalan ve uzaklaştırılmayan safsızlıklara atfedilebilir. C60-OH'ın 3 basamakta bozunduğu söylenebilir. Birinci basamakta uzaklaşan nemden sonra, ikinci bozunma basamağı 474 °C'de %14,6'lık bir kütle kaybı göstermiştir. Bu basamakta -OH fonksiyonel grubunun yapıdan ayrıldığı ifade edilebilir. Üçüncü basamak %71,1'lik kütle kaybı ile 911 °C'de meydana gelmiştir. C60-OH için toplam kütle kaybı %90,18'dir. C60-OH'a benzer olarak, C60-NH<sub>2</sub>'nin de termogramından 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, 80 °C'de ağırlıkça %5,8 oranında yapısında adsorplanmış su veya nemi kaybetmektedir. İkinci bozunma basamağı 419 °C'dir. Bu basamakta yapıdan -NH<sub>2</sub> grubunun ayrıldığı söylenebilir. Üçüncü basamak 807 °C'de meydana gelmektedir ve bu

sıcaklıkta fullerenin termal bozunması sonucunda %50,1'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. C60-NH<sub>2</sub> için 1100 °C sonunda toplam kütle kaybı %74,9'dir. C60-OH ve C60-NH<sub>2</sub>'nin üçüncü bozunma basamağının daha düşük sıcaklığa kayması fonksiyonelleştirmeyle C60'ın termal kararlılığının azaldığını göstermektedir. Yine C60 ve fonksiyonelleştirilmiş C60 örneklerinin rezidü miktarları karşılaştırıldığında, fonksiyonelleştirmeyle 1100 °C'de kalan madde miktarının azaldığı görülmektedir. Bu da C60'ın fonksiyonelleştirildiğini ve rezidü miktarları karşılaştırıldığında yapıya en fazla hidroksil grubunun bağlandığı sonucu çıkarılabilir.

Şekil 3.17, Lityum katkılı fulleren ve fonksiyonelleştirilmiş fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrilerini göstermektedir. Elde edilen veriler, örneklerin sıcaklığa karşı gösterdiği termal kararlılığı, fonksiyonel grupların ayrılma sıcaklıklarını ve lityum katkısının bu yapılar üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. C60-Li örneği, saf C60 gibi tek basamaklı bir bozunma sergilemiştir ve 966 °C'de maksimum parçalanmaya ulaşmıştır. Bu örnek %86,7 gibi oldukça yüksek bir kütle kaybı göstermiştir ve sadece %12,6 oranında kalıntı bırakmıştır. Bu durum, lityum katkısının karbon yapının kristal düzenini daha kararlı hâle getirdiğini ve bozunmayı geciktirdiğini göstermektedir. Fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş lityum katkılı örnekler olan C60-OH-Li ve C60-NH<sub>2</sub>-Li örnekleri ise daha karmaşık bozunma profilleri sergilemiştir. C60-OH-Li örneği, 252 °C'de başlayan bozunma ile %3,5 oranında bir kütle kaybına uğramıştır, 954 °C'de ana yapı parçalanmıştır ve %76,8 oranında toplam kütle kaybı gözlenmiştir. C60-NH<sub>2</sub>-Li örneği ise 91 °C, 403 °C ve 862 °C olmak üzere üç basamaklı bir bozunma göstermiştir. Bu örnekte ilk iki basamakta toplam %16,3'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir ve toplamda %55,1 oranında kütle kaybı ile %28,1 gibi yüksek bir rezidü değeri elde edilmiştir. Bu, muhtemelen bozunmamış karbon yapısı ve lityum kalıntısına işaret etmektedir. Tüm bu bulgular, lityum katkısının özellikle yüksek sıcaklıkta fulleren yapılarının termal stabilitesini artırdığını göstermektedir. Ancak fonksiyonel grupların doğası (-OH veya -NH<sub>2</sub>) bu yapıların düşük sıcaklıkta bozunma eğilimini belirleyici düzeyde etkilemektedir. Özellikle amin fonksiyonları, yapı üzerinde daha erken bozunmalara yol açarken, hidroksil grupları görece daha stabil bir katkı sunmaktadır. Lityum katkısının varlığı, fonksiyonel gruplarla birlikte değerlendirildiğinde, genel olarak yapıların üç aşamalı ve çok kademeli bir termal bozunma profili sergilemesine neden olmaktadır.



Şekil 3.16: Fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri



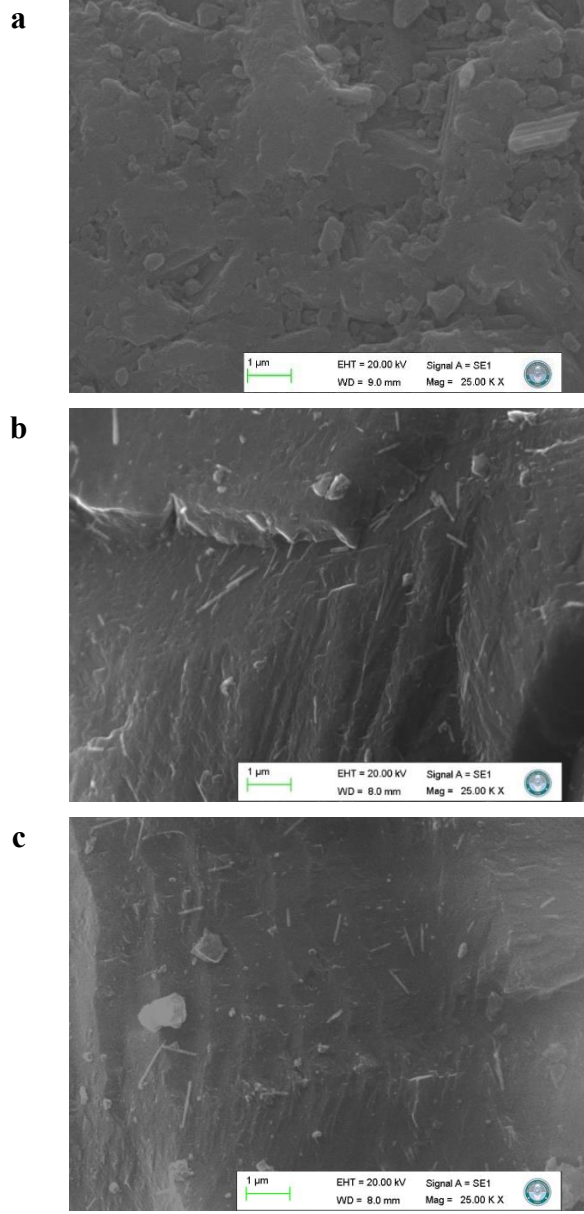
Şekil 3.17: Lityum katkılı fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri

**Tablo 3.5:** Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin TG ve d[TG] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri

Örnekler	T <sub>max1</sub> (°C)	ΔY <sub>1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	ΔY <sub>2</sub> (%)	T <sub>max3</sub> (°C)	ΔY <sub>3</sub> (%)	Rezidü (%)
C60	---	---	---	---	944	73,1	26,7
C60-OH	225	2,8	474	14,6	911	71,1	9,8
C60-NH <sub>2</sub>	80	5,8	419	16,5	807	50,1	25,1
C60-Li	---	---	---	---	966	86,7	12,6
C60-OH-Li	252	2,2	---	---	954	76,8	15,8
C60-NH <sub>2</sub> -Li	91	6,1	403	10,2	862	55,1	28,1

### 3.2.3 SEM analizleri

Fulleren ve fonksiyonelize fulleren, örneklerinin yüzey morfolojileri SEM cihazı ile 25 KX büyütme oranında görüntülenmiştir ve örneklere ait mikrogramlar Şekil 3.18'de verilmektedir. Elde edilen SEM mikro-grafiklerine göre, saf fulleren örnekleri genellikle yüzeyi düzgün ve belirgin olarak küresel morfolojiye sahip taneciklerden oluşmaktadır. Bu tanecikler çoğunlukla nano boyut ölçeğinde olup, yer yer kümeleşme eğilimi göstermektedirler. Fonksiyonel gruplar ile kimyasal olarak modifiye edilen fulleren örneklerinde ise (örneğin hidroksillenmiş ya da aminlenmiş fulleren), yüzey morfolojisinin belirgin şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. Bu örneklerde taneciklerin yüzeylerinde artan düzeyde pürüzlülük, şekil bozuklukları ve düzensizlikler tespit edilmiştir. Fonksiyonel grupların (-OH, -NH<sub>2</sub>) varlığı, partiküller arası ikincil etkileşimleri (örneğin hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri) teşvik ederek agregasyon eğilimini artırmıştır; bu da partiküllerin daha büyük kümeler hâlinde toplanmasına ve küresel morfolojinin kısmen bozulmasına neden olmuştur. Ayrıca, fonksiyonel grupların yüzeye tutunmasıyla birlikte partikül sınırları belirsizleşmiştir ve partikül boyutu dağılımı genişlemiştir. Bu gözlemler, fonksiyonelleştirme işlemlerinin sadece kimyasal değil, aynı zamanda fiziksel (morfolojik) yapıya da önemli düzeyde müdahale ettiğini göstermektedir. Sonuç olarak, SEM analizleri; saf fulleren örneklerinin düzenli ve küresel yapılar oluşturduğunu, buna karşılık fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilen türevlerin ise daha amorf, pürüzlü ve topaklanmaya meyilli bir yüzey morfolojisi sergilediğini ortaya koymuştur. Bu morfolojik farklılıkların, malzemenin yüzey alanı, reaktivite ve potansiyel uygulama alanları üzerinde doğrudan etkili olabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 3.18: a) C60 b) C60-OH c) C60-NH<sub>2</sub> örneklerinin SEM görüntüleri

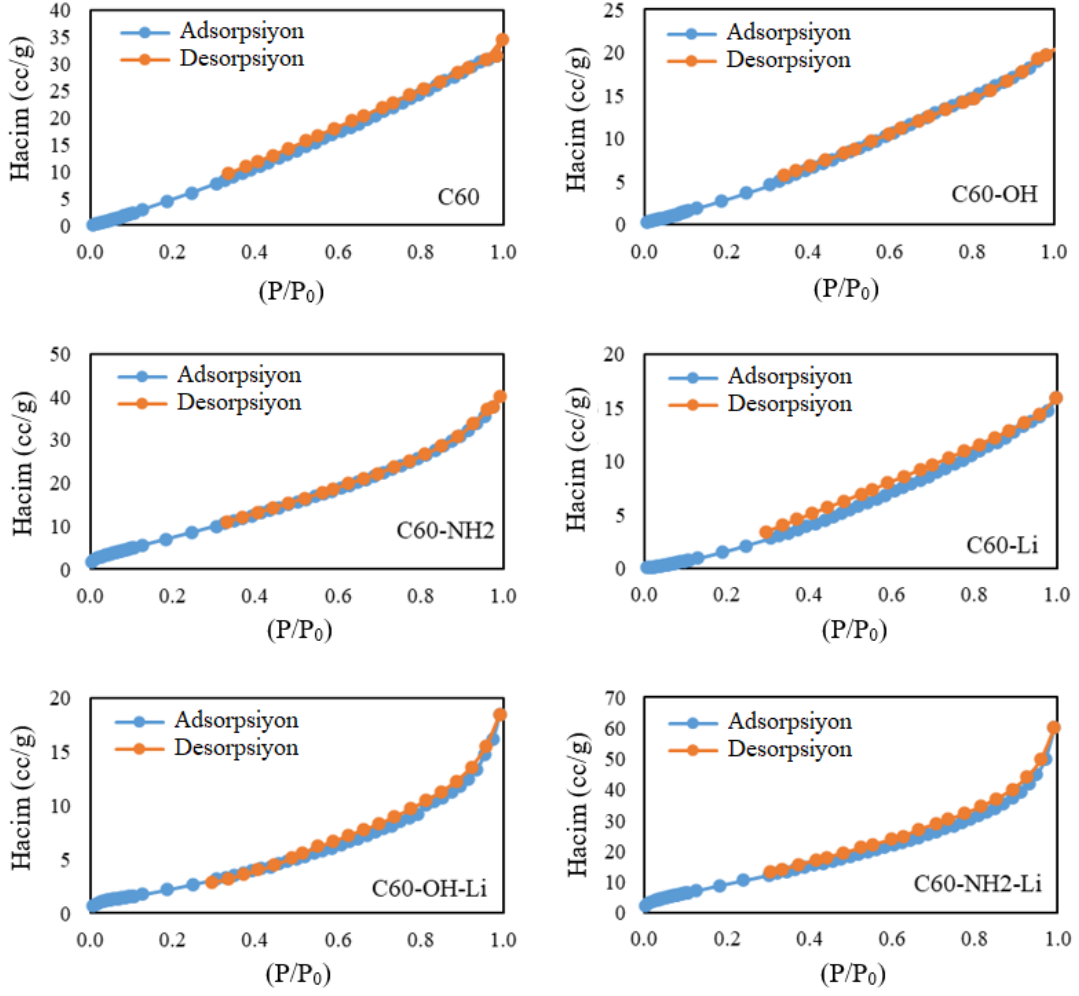
### 3.2.4 BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi

Bu çalışmada fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin yüzey alanı ve gözenek yapıları detaylı şekilde karakterize edilmiştir. Şekil 3.19’da verilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri, örneklerin gözenekli yapısına dair bilgiler sunmakta olup, çoğunlukla Tip IV karakteri göstermektedir. Bu durum, örneklerin mezo gözenekli yapılar içerdiğine işaret ederken, histerezis döngülerinin varlığı kapiler yoğuşma mekanizmalarını göstermektedir. Şekil 3.20’de sunulan kümülatif gözenek hacmi-gözenek çapı eğrileri, C60-NH<sub>2</sub> ve C60-NH<sub>2</sub>-Li örneklerinin daha yüksek mikro gözenek ve mezo gözenek hacimlerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Tablo 3.6’da verilen verilere göre, C60 örneği 61,74 m<sup>2</sup>/g ile

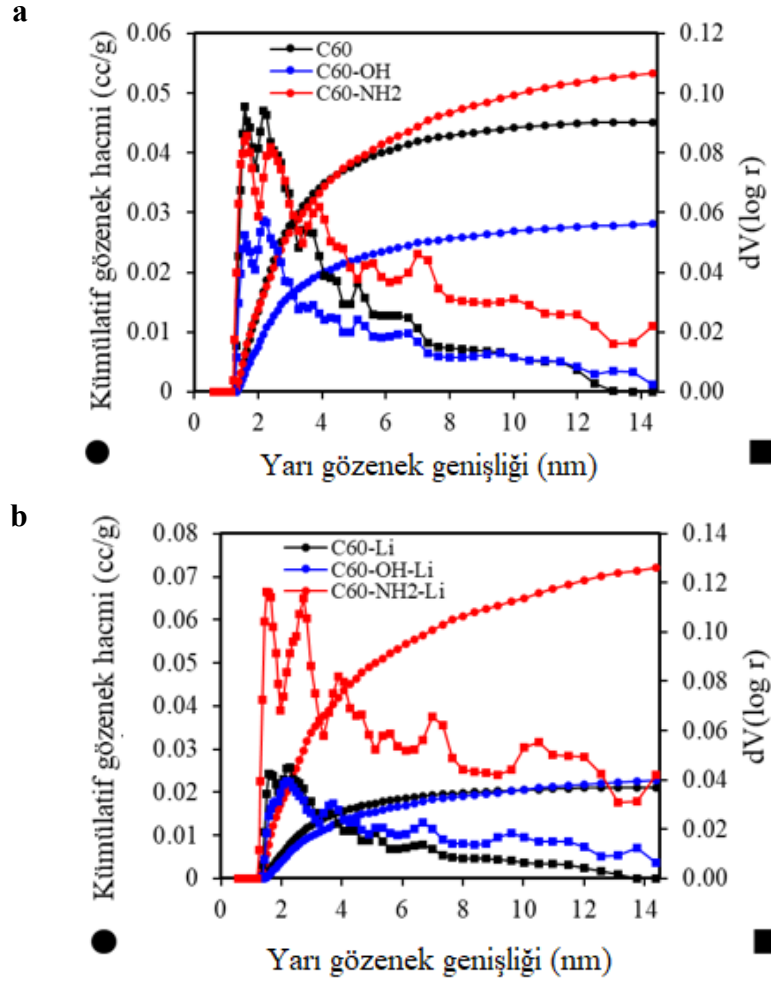
en yüksek yüzey alanına sahipken, C60-OH ve C60-Li örneklerinin yüzey alanları sırasıyla 24,31 m<sup>2</sup>/g ve 15,17 m<sup>2</sup>/g gibi daha düşük değerlere sahiptir. Bu düşüş, yüzeyin fonksiyonel gruplarla kaplanması veya lityum iyonları ile etkileşimi sonucu gözeneklerin kısmen tıkanmasıyla açıklanabilir. Özellikle C60-OH ve C60-Li örneklerinde mikro gözenek hacimlerinin ( $V_{\text{mikro}}$ ) sırasıyla 0,0030 ve 0,0032 cc/g düzeyine inmiş olması, bu yapısal tıkanmayı desteklemektedir. İlginç bir şekilde, C60-NH<sub>2</sub>-Li örneği, hem yüksek bir BET yüzey alanına (43,12 m<sup>2</sup>/g) hem de gözenek hacmine ( $V_t=0,0930$  cc/g) sahip olup, diğer lityum katkılı örneklerden önemli ölçüde ayrılmaktadır. Bu durum, NH<sub>2</sub> fonksiyonel grubunun lityum ile oluşturduğu yapıların daha açık ve erişilebilir gözenek sistemleri oluşturduğunu düşündürmektedir. Özellikle mikro gözenek hacmi (0,0141 cc/g) ve mezo gözenek hacmi (0,0592 cc/g) ile bu örnek, hidrojen adsorpsiyonuna uygun bir yapı profili sunmaktadır.

**Tablo 3.6:** Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri

Örnekler	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cc/g)	$V_{\text{mikro}}$ (cc/g)	$V_{\text{dft}}$ (cc/g)	$V_{\text{mezo}}$ (cc/g)	$V_{\text{makro}}$ (cc/g)
C60	61,74	0,0533	0,0090	0,0451	0,0361	0,0082
C60-OH	24,31	0,0315	0,0030	0,0281	0,0251	0,0034
C60-NH <sub>2</sub>	37,49	0,0622	0,0108	0,0544	0,0436	0,0078
C60-Li	15,17	0,0246	0,0032	0,0211	0,0179	0,0035
C60-OH-Li	13,15	0,0285	0,0030	0,0227	0,0197	0,0058
C60-NH <sub>2</sub> -Li	43,12	0,0930	0,0141	0,0733	0,0592	0,0197



**Şekil 3.19:** Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri



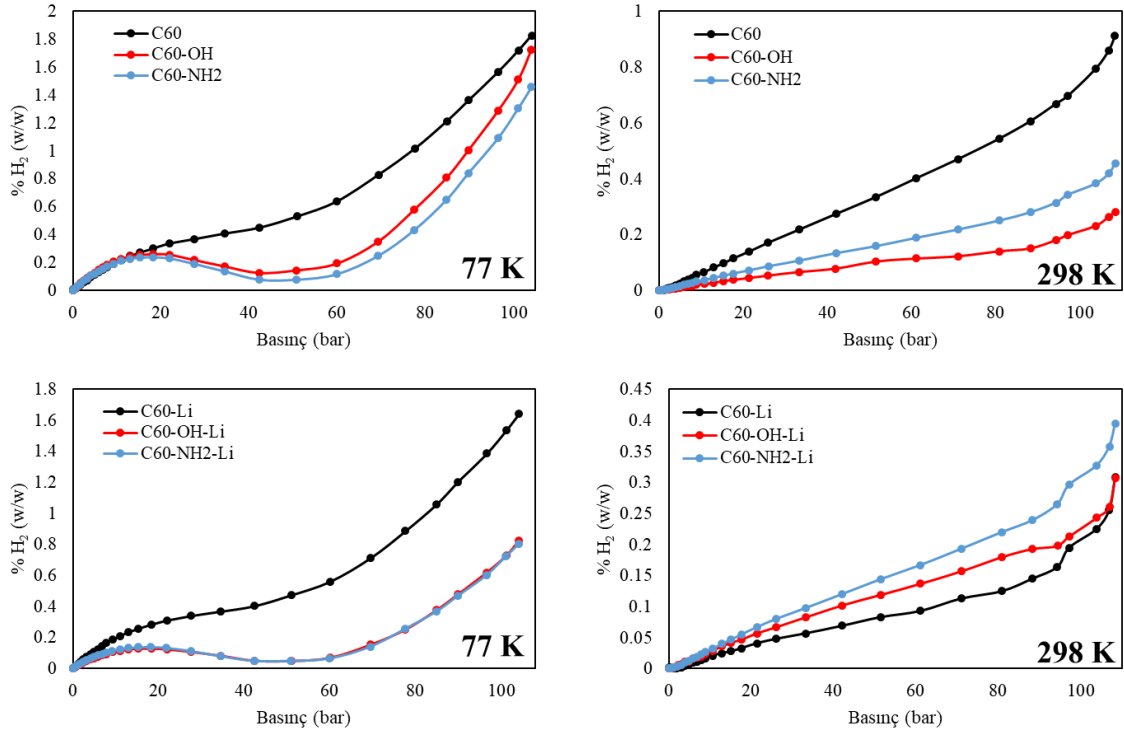
**Şekil 3.20:** Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmine karşı gözenek çapı eğrileri

### 3.2.5 Hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi

Şekil 3.21’de verilen verilere göre, tüm örnekler hem oda sıcaklığında (298 K) hem de kriyojenik sıcaklıkta (77 K) hidrojen gazı adsorpsiyon kapasiteleri açısından değerlendirilmiştir. Genel olarak, tüm örneklerin 77 K’deki hidrojen depolama kapasitesi, 298 K’ye kıyasla daha yüksektir. Bu durum, düşük sıcaklıkta gaz moleküllerinin yüzeye daha güçlü fiziksel adsorpsiyonla tutunmasından kaynaklanmaktadır (Henry Yasası ve Van der Waals etkileşimleri etkisi). Ayrıca kriyojenik sıcaklıkta hidrojen moleküllerinin kinetik enerjisi düşmekte, böylece adsorbent yüzeyine tutunmaları da kolaylaşmaktadır. 298 K’de ise, adsorpsiyon daha zayıf fiziksel etkileşimlerle sınırlı kalmakta, dolayısıyla kapasite düşmektedir. Fonksiyonel grupların (–OH, –NH<sub>2</sub>) C60 molekülüne eklenmesi, hidrojen depolama kapasitesi üzerinde önemli yapısal etkiler yaratmaktadır. C60-OH örneği, hem yüzey alanı hem de gözenek hacmi açısından C60’a göre daha düşük değerlere sahip olup, en düşük hidrojen depolama kapasitesini göstermektedir. –OH grubu, hidrofilik yapısıyla

gözenek girişlerini tıkayarak adsorpsiyonu kısıtlamış olabilir. C60-NH<sub>2</sub> örneği, -OH türevine kıyasla daha yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi sunarak daha yüksek bir hidrojen depolama kapasitesi sergilemiştir. -NH<sub>2</sub> grubu, yüzey ile hidrojen molekülleri arasında zayıf etkileşimler sağlayarak adsorpsiyon kapasitesini desteklemiştir.

Lityum doplama, örneklerin hem yapısal değişimler hem de potansiyel kimyasal etkileşimler üzerinden hidrojen depolama performansını etkilemektedir. C60-Li örneği, C60'a göre düşük yüzey alanı ve gözenek hacmi sergilemiş, bu da hidrojen depolama kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Lityumun, yüzeydeki aktif bölgeleri kapatması veya yapının kısmen çökmesine yol açması muhtemeldir. Ancak C60-NH<sub>2</sub>-Li örneği, NH<sub>2</sub> ile Li'nin birlikte yer aldığı bir yapı olarak istisna oluşturmakta; özellikle yüksek mikro ve mezo gözenek hacmi ile dikkat çekmektedir. Bu durum hidrojen depolama kapasitesinde önemli bir artışa sebep olmamaktadır. Sonuç olarak fonksiyonelizasyon ve lityum doplama stratejileri hidrojen depolama performansını artırmak amacıyla yapısal modifikasyonlar sunmaktadır. Yalnızca lityum doplama (C60-Li) gözenekleri tıkayarak performansı düşürebilirken, uygun fonksiyonel gruplarla birlikte (özellikle NH<sub>2</sub>) kullanıldığında (C60-NH<sub>2</sub>-Li), önemli bir sinerjik etki elde edilmektedir. Düşük sıcaklıkta (77 K) hidrojen depolama kapasitesi belirgin şekilde artarken, bu artış özellikle mikro gözenek hacmi yüksek örneklerde daha baskındır.



**Şekil 3.21:** Fulleren, fonksiyonize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonize fulleren örneklerinin 298 ve 77 K'deki H<sub>2</sub> depolama kapasitesi izotermeleri

### 3.3 Kusurlu Fullerenin Hidroksillenmesi, Aminlenmesi ve Fonksiyonelleştirilmiş Kusurlu Fulleren Örneklerinin Lityum Doplanması

Bu bölümde, kusurlu fulleren (K-C60) yapısını modifikasyonuna yönelik olarak gerçekleştirilen hidroksillenme ve aminlenme ile bu işlemler sonucunda elde edilen fonksiyonelleştirilmiş kusurlu fulleren örneklerinin lityum ile doplanmasına ilişkin deneysel bulgular ve bu bulgulara ait tartışmalara sonuçlarına yer verilmiştir. Kimyasal modifikasyonların kusurlu fulleren yapısında meydana getirdiği değişiklikler, çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analiz edilerek incelenmiştir.

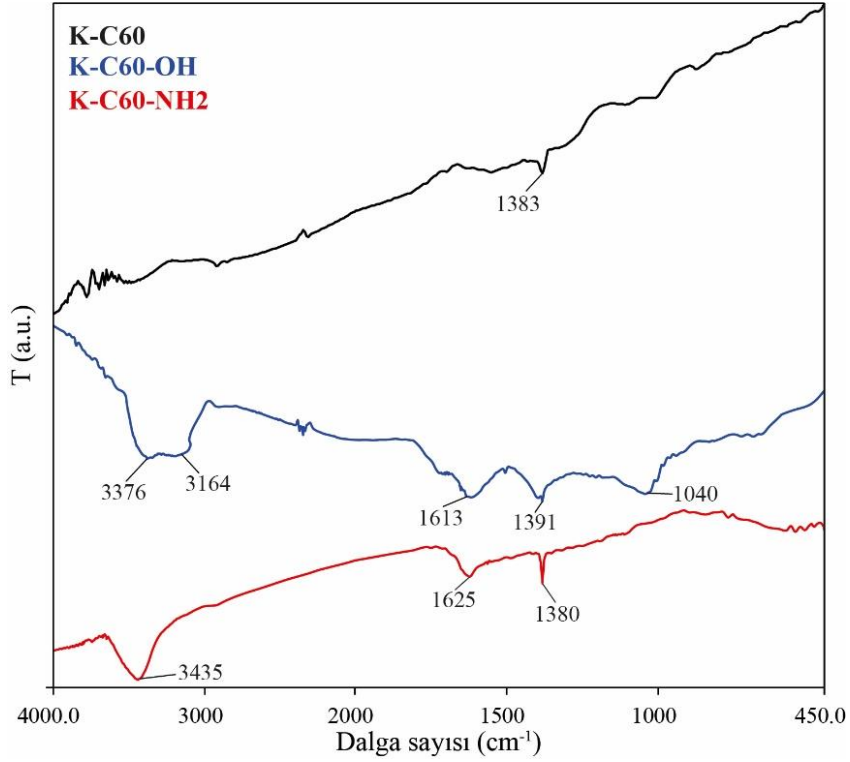
#### 3.3.1 FTIR analizleri

Şekil 3.22, öğütme işlemiyle yapısal bütünlüğü bozularak aktif yüzey alanları kazandırılmış kusurlu fullerenin (K-C60) ve bu yapıya hidroksil (-OH) ile amin (-NH<sub>2</sub>) gruplarının kimyasal olarak bağlandığı K-C60-OH ve K-C60-NH<sub>2</sub> örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. K-C60 örneğinde 1383 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen keskin bant, sp<sup>2</sup> ve sp<sup>3</sup> hibrit karbon bağlarının bir arada bulunduğu kusurlu yapıya ait bir C-C titreşim modunu temsil etmektedir (Chu and Li, 2006). Saf fullerenin karakteristik kafes titreşim bantlarının bu spektrumda yer almaması, yüzeyin fonksiyonel grupların bağlanmasına elverişli bir hale

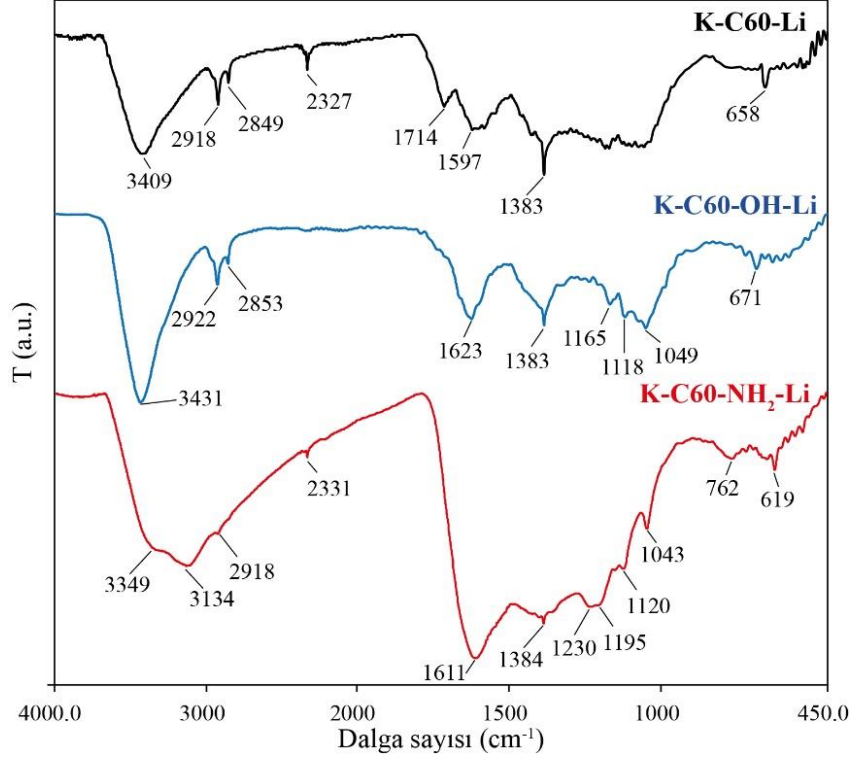
geldiğini göstermektedir. Hidroksillenmiş yapının FTIR spektrumunda 3376 ve 3164  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında hidroksil grubuna ait O–H gerilme titreşimleri, 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'de O–H bükülme titreşimi ve 1040  $\text{cm}^{-1}$ 'de C–O gerilme bandı net bir şekilde izlenmiştir. Bu bantlar, –OH gruplarının kusurlu yapı üzerine başarılı şekilde bağlandığını ve yüzey kimyasında belirgin bir değişim meydana geldiğini göstermektedir. 1391  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  geçiş bölgelerindeki C–C titreşimleriyle ilişkilendirilmiş ve hidroksillenmenin yapıya etkisini destekler niteliktedir. Amin fonksiyonel grubunun varlığı ise, 3435  $\text{cm}^{-1}$ 'de N–H gerilme titreşimi, 1625  $\text{cm}^{-1}$ 'de N–H eğilme titreşimi ve 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'de C–N gerilme titreşimi ile doğrulanmıştır. Bu bantların belirginliği, –NH<sub>2</sub> gruplarının yüzeye kovalent bağlarla tutunduğunu ve modifikasyonun kimyasal düzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Iglesias-Groth et al., 2011). Düşük frekans bölgesindeki kafes titreşimlerinin zayıflaması, yalnızca yapının bozulduğunu değil, aynı zamanda fonksiyonel grupların bağlandığı bölgelerde yapının yeniden organize olduğunu göstermekte ve fonksiyonlandırma işleminin başarıyla gerçekleştiğini desteklemektedir.

Şekil 3.23'te, mekanik olarak kusurlandırılmış fulleren yapısının lityum katkısıyla fonksiyonelleştirildiği K-C60-Li, K-C60-OH-Li ve K-C60-NH<sub>2</sub>-Li örneklerine ait FTIR spektrumları verilmektedir. K-C60-Li örneğinin spektrumunda,  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  hibritleşmiş karbon bölgelerine ait C–C gerilme titreşimlerini yansıtan 1383  $\text{cm}^{-1}$  bandının korunmuş olması, kusurlu yapının temel iskeletin katkılama sonrasında da sürdüğünü göstermektedir (Chu and Li, 2006). 1714 ve 1597  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar karbonil benzeri oksijenli yüzey gruplarına, 3409  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bant ise yüzeydeki –OH gruplarının varlığına işaret etmektedir. Bu –OH grupları ile lityum iyonları arasında koordinatif bağ oluşumunu gösteren belirgin bir absorpsiyon ise 658  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş olup, Li–O titreşim modunu temsil etmektedir (Qu et al., 2011). K-C60–OH–Li spektrumunda, 3431  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O–H gerilme, 1623  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bükülme ve 1165–1049  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki C–O gerilme bantları yüzeyin hidroksillenmiş yapısını doğrularken, 671  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yeni bant Li<sup>+</sup> iyonlarının –OH gruplarına bağlandığını açıkça göstermektedir. 1383  $\text{cm}^{-1}$  bandının varlığı, kusurlu yapının korunduğunu ve üzerine gerçekleştirilen modifikasyonun iskelet bütünlüğünü bozmadığını göstermektedir. K-C60-NH<sub>2</sub>-Li yapısında, 3431 ve 3349  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bantlar N–H gerilme titreşimlerine, 1611  $\text{cm}^{-1}$  bandı N–H bükülme, 1384, 1230 ve 1195  $\text{cm}^{-1}$  bantları ise C–N bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu veriler, amin gruplarının yapıda korunduğunu ve lityum katkılması sonrası da kimyasal bütünlüğünü sürdürdüğünü göstermektedir. Ayrıca, 762, 658 ve özellikle 619  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar, Li–O bağlarının karakteristik titreşim

modları olup, lityum iyonlarının yüzeydeki fonksiyonel gruplarla kimyasal düzeyde etkileşime girdiğini göstermektedir. Özellikle oksijen ve azot içeren yüzey gruplarının varlığı,  $\text{Li}^+$  iyonlarının seçici bağlanmasını kolaylaştırmış ve bu etkileşimler FTIR spektrumlarında açık şekilde izlenebilir hale gelmiştir.



**Şekil 3.22:** Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize örneklerinin FTIR spektrumları



**Şekil 3.23:** Lityum katkılı kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumları

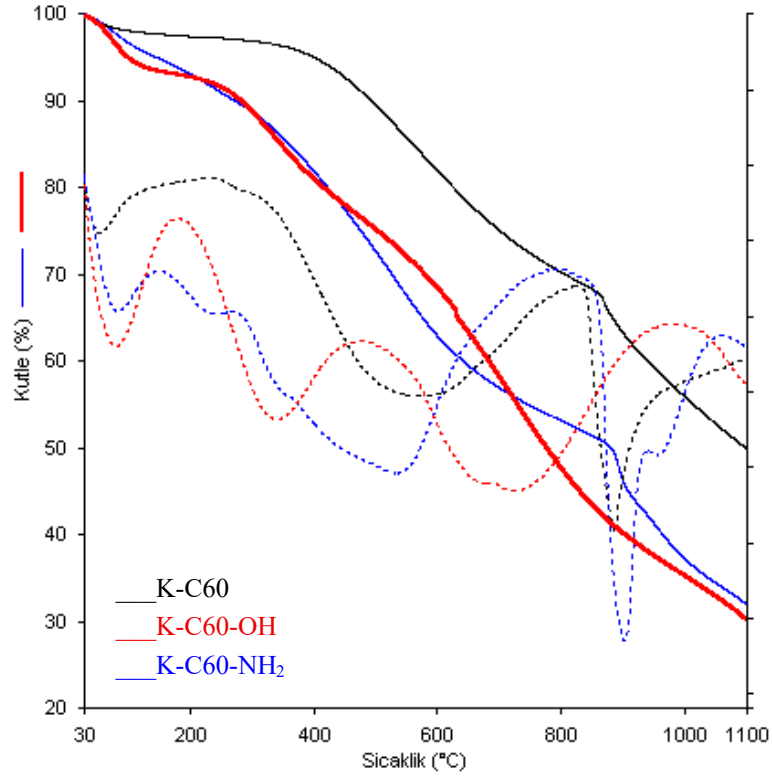
### 3.3.2 TG/d[ $TG$ ] analizleri

Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin TG/d[ $TG$ ] termogramları Şekil 3.24'te ve Li doplanmış kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin TG/d[ $TG$ ] termogramları ise Şekil 3.25'te verilmektedir. Tablo 3.7, fulleren, fonksiyonelize fulleren ve Li doplanmış fulleren ve fonksiyonelize fulleren örneklerinin termal kararlılık verilerini göstermektedir. Tablo incelendiğinde, fullerenin yapısının bozulması ile bozunma basamağı sayısının arttığı ve termal kararlılığının azaldığı söylenebilir. C60, 944 °C'de tek basamakta bozunurken, K-C60, 546 ve 848 °C sıcaklıklarda iki basamakta bozunmaktadır. Ancak C60 ve K-C60 örneklerinin rezidü miktarları kıyaslandığında, K-C60'ın rezidü miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Yine K-C60 ve fonksiyonelize örneklerinin termogramlarından elde edilen veriler kıyaslandığında, her üç örneğinde iki basamakta bozunduğu, ancak K-C60-OH ve K-C60-NH<sub>2</sub> örneklerinin yapısında nemin varlığı da görülmektedir. K-C60-OH, 82 °C'de %6,8 ve K-C60-NH<sub>2</sub>, 84 °C'de %6,4'lük yapıdaki nemin uzaklaşmasından dolayı kütle kayıpları göstermektedir. K-C60-OH, 334 °C'de %17,5'lik ve 631 °C'de %39'luk kütle kayıpları sergilemektedir. Benzer olarak K-C60-NH<sub>2</sub> ise, 542 °C'de %39,2'lik ve 893 °C'de %21'lik kütle kaybı sergileyerek iki basamakta bozunmuştur. Yine fonksiyonelizasyonla rezidü miktarının azaldığı görülmektedir. K-C60 ve fonksiyonelize K-C60 örneklerinin rezidü miktarları C60

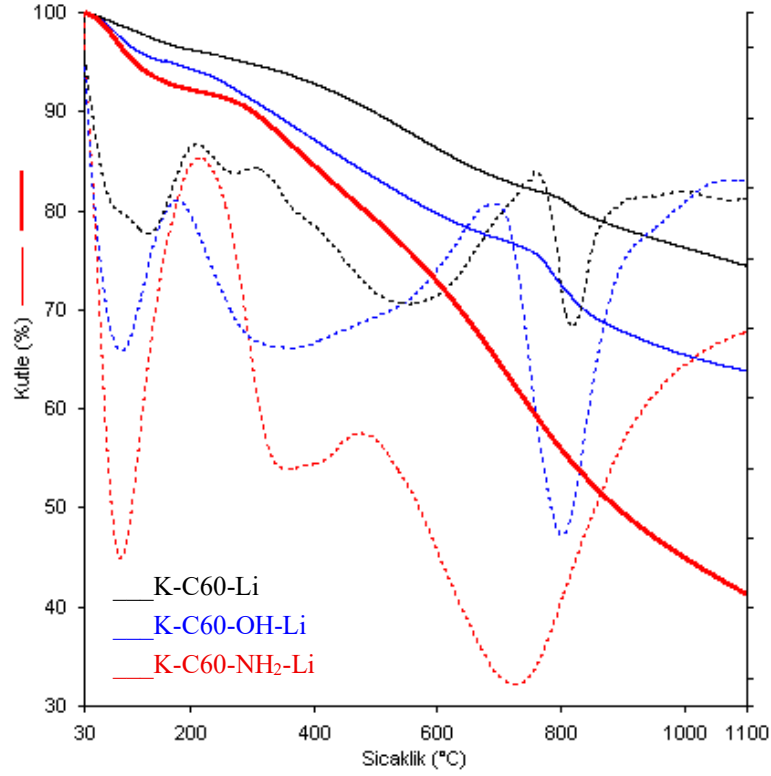
ve fonksiyonelize C60 örneklerinkinden daha yüksektir. Özetle, fonksiyonelizasyonla fullerenin bozunma basamağının değiştiği, kusurlu yapı oluşumu ile rezidü miktarının arttığı ve fonksiyonelizasyonla termal kararlılığın azaldığı sonucuna varılmıştır.

Lityum katkısının kusurlu fulleren yapıları üzerindeki termal kararlılığa etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan TG analizinde, K-C60-Li, K-C60-OH-Li ve K-C60-NH<sub>2</sub>-Li örneklerine ait çok basamaklı bozunma termogramları elde edilmiştir. Bu termogramlar, hem yüzey fonksiyonel gruplarının hem de lityum katkısının bozunma süreçlerine etkisini ortaya koymaktadır. K-C60-Li örneği, 123 °C'de başlayan ilk kütle kaybı ile dikkat çekmektedir. Bu aşamada %3,9'luk bir kütle kaybı gözlemlenmiştir ve bu kayıp, muhtemelen fiziksel olarak adsorplanmış nem veya zayıf bağlanmış yüzey gruplarına atfedilebilir. Takiben, 269 °C'de %1,3'lük ikinci bir kütle kaybı meydana gelmiş olup bu kayıp, daha kararlı oksijenli grupların ayrılmasıyla ilişkilendirilebilir. Üçüncü bozunma adımı 558 °C'de gerçekleşmiştir ve %12,6'luk bir kütle kaybı ile sonuçlanmıştır. Bu basamak, karbon iskeletinde yer alan kusurlu bölgelerin veya lityumla zayıf şekilde etkileşen karbon yapılarının ayrışmasını temsil etmektedir. Son olarak, 813 °C'de %5,6'luk bir dördüncü bozunma gerçekleşmiştir ve analiz sonunda %74,4 gibi oldukça yüksek bir artık kütle oranı kaydedilmiştir. Bu durum, lityum katkısının karbon yapısını termal olarak stabilize ettiğini ve karbonizasyon sonrası geriye önemli miktarda inorganik kalıntı kaldığını göstermektedir. K-C60-OH-Li örneği, 3 basamakta bozunma davranışı sergilemektedir. 84 °C'de gerçekleşen ilk basamak %5,3'lük bir kütle kaybı göstermektedir. Bu düşük kütle kaybı, yapıdan uzaklaşan neme atfedilebilir. İkinci ve üçüncü basamaktaki kütle kayıpları ise sırasıyla 282 °C (%17,3) ve 783 °C'de (%13,0) gerçekleşmiştir. %63,8 oranındaki yüksek artık miktarı, bu örnekte de lityumun yapıyı stabilize ettiğini desteklemektedir. –OH fonksiyonel gruplarının varlığında gözlemlenen ayrışma basamakları bu yapıların daha yoğun bağlarla stabilize olduğunu düşündürmektedir. K-C60-NH<sub>2</sub>-Li örneği ise, 88 °C'de başlayan %11,7'lik kütle kaybı ile oldukça erken bozunma gösterir. Bu aşama, –NH<sub>2</sub> gruplarının bozunmasına veya su ile zayıf etkileşen yapıların ayrılmasına bağlanabilir. Bunu takiben, 350 °C'de %8,1'lik ikinci bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu, amino fonksiyonel grupların ayrılması ya da bu gruplarla kompleks yapılar oluşturan lityum bileşiklerinin bozunmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu örnek, diğerlerine kıyasla daha düşük bir artık kütle oranı (%41,2) göstermiştir. Bu durum, amino gruplarının varlığının lityumun termal stabilizasyon etkisini sınırlayabileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak, lityum katkısı, kusurlu fulleren yapılarının termal kararlılığını önemli ölçüde artırmış; özellikle K-C60-Li

ve K-C60-OH-Li örneklerinde yüksek rezidü oranları ile bu etki gözlemlenmiştir. Fonksiyonel grupların varlığı, bozunma sıcaklıklarını ve kütle kaybı oranlarını belirgin şekilde etkilemiştir. –OH grubu, lityum ile birlikte daha kararlı yapılar oluştururken; –NH<sub>2</sub> grubu, erken bozunma ve daha düşük rezidü oranı ile yapının termal direncini sınırlamıştır.



**Şekil 3.24:** Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri



**Şekil 3.25:** Lityum katkılı kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri

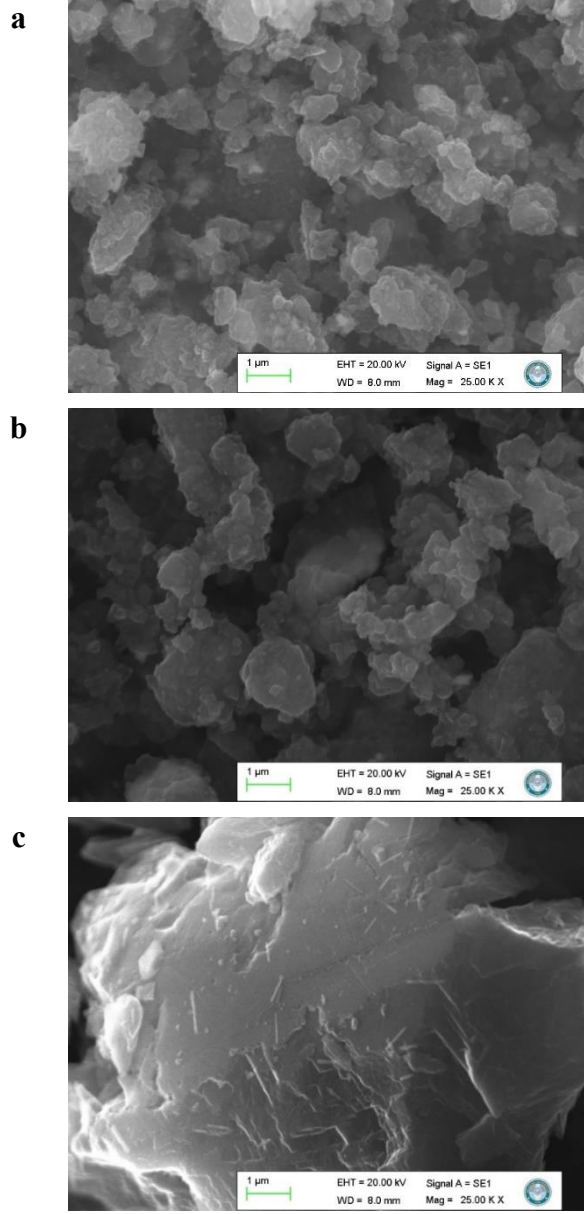
**Tablo 3.7:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[TG] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri

Örnekler	T <sub>max1</sub> (°C)	ΔY <sub>1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	ΔY <sub>2</sub> (%)	T <sub>max3</sub> (°C)	ΔY <sub>3</sub> (%)	T <sub>max4</sub> (°C)	ΔY <sub>4</sub> (%)	Rezidü (%)
K-C60	---	---	---	---	546	26,3	848	17,8	49,9
K-C60-OH	82	6,8	---	---	334	17,5	631	39,0	30,1
K-C60-NH <sub>2</sub>	84	6,4	---	---	542	39,2	893	21,0	31,9
K-C60-Li	123	3,9	269	1,3	558	12,6	813	5,6	74,4
K-C60-OH-Li	84	5,3	282	17,3	---	---	783	13,0	63,8
K-C60-NH <sub>2</sub> -Li	88	11,7	350	8,1	---	---	728	38,6	41,2

### 3.3.3 SEM analizleri

Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize kusurlu fulleren, örneklerinin yüzey morfolojileri SEM cihazı ile 25 KX büyütme oranında görüntülenmiştir ve örneklere ait mikrogramlar Şekil 3.26'da verilmektedir. SEM görüntülerinden elde edilen bulgular, hem yapısal bozulmaların hem de fonksiyonelleştirme gibi kimyasal modifikasyonların morfolojik yapıya etkilerini anlamak açısından önemli ipuçları sunmaktadır. Kusur oluşumu, tamamen küresel geometriye sahip olan C60 moleküllerinde yapısal bütünlüğün bozulmasına neden olarak tanecek morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir. Fonksiyonelleştirme işlemleri ise, bu

kusurlu yapılara ek kimyasal grupların bağlanması yoluyla morfolojiyi daha da çeşitlendirmekte ve kompleks hâle getirmektedir. SEM görüntüleri, kusurlu fulleren örneklerinde, saf C60 yapısına kıyasla belirgin düzeyde morfolojik bozulmalar olduğunu ortaya koymuştur. Kusurlu örnekler, ideal küresel tanecik formundan sapmalar göstererek düzensiz, yer yer yassılaştırmış ya da parçalanmış morfolojilere sahip partiküller hâlinde gözlenmiştir. Bu taneciklerin yüzeyleri daha pürüzlü ve topografik olarak kırıklı bir yapı sergilemektedir. Bu durum, öğütme veya benzeri fiziksel işlemlerle yapıya entegre edilen kusurların tanecikler arası yapışmayı artırarak agregasyon eğilimini yükselttiğini göstermektedir. Aynı zamanda kusurların, kristal yapının bütünlüğünü bozarak amorf bölgelerin oluşmasına yol açtığı ve bu bölgelerin SEM görüntülerinde yoğun gölge ve yüzey dalgalanması olarak yansıdığı gözlemlenmiştir. Fonksiyonel gruplar ( $-OH$  ve  $-NH_2$  gibi) ile modifiye edilen kusurlu fulleren örneklerinde ise yüzey morfolojisinin daha da karmaşık bir yapı kazandığı tespit edilmiştir. Fonksiyonelleştirme sonrası oluşan yapılar, hem kusurların hem de fonksiyonel grupların etkisiyle daha amorf, düzensiz ve kompakt morfolojiler sergilemiştir. Özellikle hidrojen bağı yapabilen  $-OH$  ve  $-NH_2$  gruplarının varlığı, partiküller arası ikincil etkileşimlerin artmasına neden olmuştur ve bu etkileşimler agregasyon davranışını belirginleştirmiştir. Ayrıca yüzeydeki fonksiyonel grupların oluşturduğu kimyasal heterojenlik, tanecikler arasında morfolojik farklılaşmaları da beraberinde getirmiştir. Sonuç olarak, SEM analizleri, kusurlu fulleren yapılarının yüzey düzeyinde belirgin deformasyonlara sahip olduğunu ve bu deformasyonların fonksiyonelleştirme işlemleri ile daha karmaşık hâle geldiğini ortaya koymuştur.



**Şekil 3.26:** a) K-C60 b) K-C60-OH c) K-C60-NH<sub>2</sub> örneklerinin SEM görüntüleri

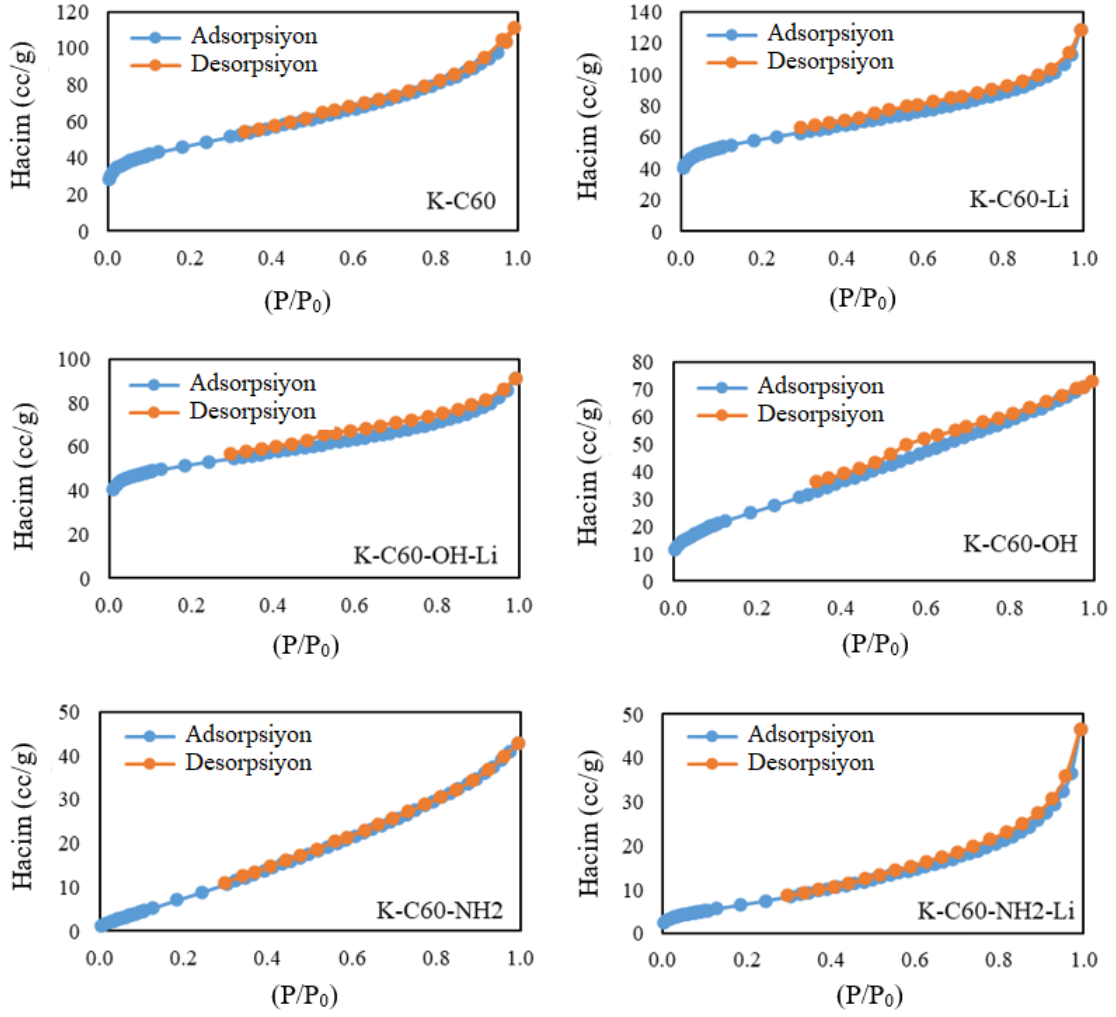
### 3.3.4 BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi

Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri Tablo 3.8’de verilmektedir. Şekil 3.27’de verilen K-C60 ve türevlerinin izotermeleri, IUPAC’a göre genel olarak Tip I ve Tip IV karakteri davranış göstermektedir. K-C60 ve K-C60-Li örnekleri, özellikle düşük bağıl basınçlarda dik bir artış göstererek Tip I izotermelerine yakın bir davranış sergilemektedir. Bu durum, bu malzemelerde dar mikro gözeneklerin baskın olduğunu ve mikro gözenek dolgusunun önemli rol oynadığını gösterir. Diğer yandan K-C60-OH ve K-C60-OH-Li gibi örneklerde, daha geniş bağıl basınç

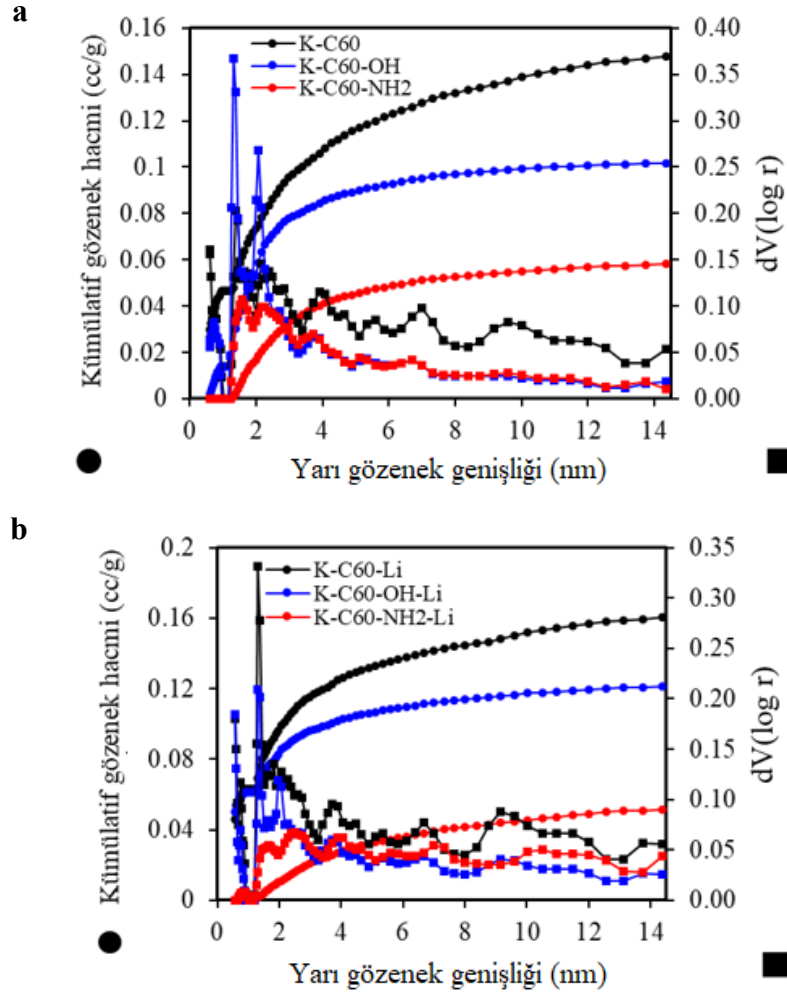
aralığında artan adsorpsiyon miktarı ve belirgin bir histerezis döngüsü gözlemlenmesi, bu örneklerde mezo gözeneklerin önemli olduğunu ve Tip IV izotermine uygunluk gösterdiğini işaret eder. Kümülatif gözenek hacmi-gözenek çapı eğrileri, K-C60 ve K-C60-Li örneklerinde mikro gözeneklerin ( $\sim < 2$  nm) yoğunluğunu doğrularken; K-C60-OH, K-C60-OH-Li ve özellikle K-C60-NH<sub>2</sub> ve K-C60-NH<sub>2</sub>-Li türevlerinde daha geniş çaplı gözeneklerin (2-50 nm arası mezo gözenek) varlığını ortaya koymaktadır. Bu da yüzey modifikasyonlarının gözenek yapısında belirgin bir değişime neden olduğunu göstermektedir. BET yüzey alanı açısından en yüksek değer K-C60-Li (212,8 m<sup>2</sup>/g) ve K-C60 (168,9 m<sup>2</sup>/g) örneklerinde gözlemlenmiştir. Bu durum, bu malzemelerin yüksek oranda mikro gözenek içerdiğini ve bu gözeneklerin yüzey alanına büyük katkı sağladığını destekler. Buna karşın K-C60-NH<sub>2</sub>-Li örneği, yalnızca 27,66 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir ve en düşük mikro gözenek hacmine sahiptir (0,0094 cc/g); bu da fonksiyonel grubun ve lityum katkısının gözenekleri tıkayarak erişilebilir yüzeyi azaltabileceğini düşündürmektedir. Toplam gözenek hacmi ( $V_t$ ) değerlerine bakıldığında, en yüksek hacim K-C60-Li örneğine aittir (0,1987 cc/g), bu da hem mikro- hem makro gözenek katkısıyla açıklanabilir.  $V_{mikro}$  ve  $V_{dft}$  değerleri de bu örnekte en yüksek seviyededir; bu da lityum katkısının gözenek yapısını genişleterek adsorpsiyon kapasitesini artırabileceğini gösterir.  $V_{mezo}$  ve  $V_{makro}$  hacimleri değerlendirildiğinde, K-C60-OH ve K-C60-NH<sub>2</sub> örneklerinin mezo gözenek katkısının belirgin olduğu, makro gözenek katkısının ise tüm örneklerde sınırlı kaldığı gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar, özellikle hidrosil ve amino grubu modifikasyonlarının gözenek genişliği üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, kusurlu fulleren türevlerinde yüzey modifikasyonları ve lityum katkısı, gözenek yapısı ve yüzey alanında önemli değişikliklere neden olmuş; bu da potansiyel uygulamalarda farklı performanslar ortaya koyabileceklerini göstermektedir.

**Tablo 3.8:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri

Örnekler	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cc/g)	$V_{mikro}$ (cc/g)	$V_{dft}$ (cc/g)	$V_{mezo}$ (cc/g)	$V_{makro}$ (cc/g)
K-C60	168,9	0,1723	0,0720	0,1509	0,0789	0,0214
K-C60-OH	98,27	0,1125	0,0397	0,1022	0,0625	0,0103
K-C60-NH <sub>2</sub>	47,33	0,0662	0,0116	0,0582	0,0466	0,0080
K-C60-Li	212,8	0,1987	0,0904	0,1629	0,0725	0,0358
K-C60-OH-Li	193,0	0,1412	0,0806	0,1224	0,0418	0,0188
K-C60-NH <sub>2</sub> -Li	27,66	0,0722	0,0094	0,0527	0,0433	0,0195



**Şekil 3.27:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri

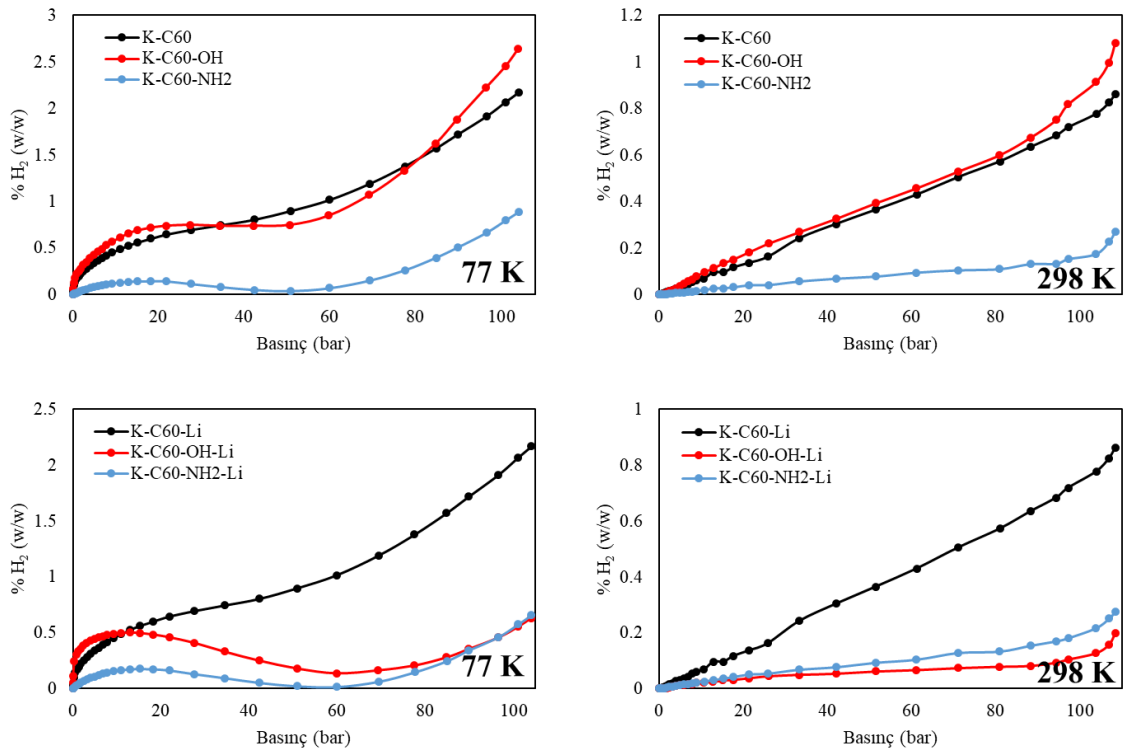


**Şekil 3.28:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmine karşı gözenek çapı eğrileri

### 3.3.5 Hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi

Kusurlu fullerenlerin fonksiyonelleştirilmesi ( $-OH$  ve  $-NH_2$  gruplarıyla) ve lityum doplanması, hidrojen depolama kapasitelerini hem kriyojenik (77 K) hem de oda sıcaklığında (298 K) belirgin şekilde etkilemektedir. Saf kusurlu fulleren (K-C60), hidroksile edildiğinde depolama kapasitesi artarken, aminlendiğinde ise azalmaktadır. Kusurlu fulleren ve fonksiyonelize örnekleri lityum doplandığında ise her iki sıcaklıkta da depolama kapasitesi azalmaktadır. Sıcaklık değişimi hidrojen adsorpsiyonunda belirleyici bir etkidir. Tüm örneklerde 77 K'deki hidrojen depolama kapasitesi, 298 K'ye göre anlamlı şekilde daha yüksektir. Bu durum, hidrojenin fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile açıklanabilir. Düşük sıcaklıkta, hidrojen moleküllerinin kinetik enerjisi düşük olduğundan yüzeyle daha uzun süreli etkileşim kurabilirler. Buna karşılık oda sıcaklığında termal enerjinin artması, adsorbe olmuş hidrojenin yüzeyden desorbe olmasına yol açar ve kapasite

azalır. Her iki sıcaklıkta da basınç arttıkça hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Bu durum, adsorpsiyon izotermelerinin karakteristik bir özelliğidir. Artan basınç, adsorpsiyon denge pozisyonunu adsorban lehine kaydırır. Ancak yüksek basınçlara ulaşıldığında bazı örneklerde kapasite artışı doygunluğa yaklaşır; bu da adsorpsiyon alanlarının sınırlı sayıda olmasıyla ilişkilidir. Örnekler arasında 77 K’de en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip örnek K-C60-Li olarak belirlenmiştir. Bu örneğin hem en yüksek BET yüzey alanına (212,8 m<sup>2</sup>/g) hem de mikro gözenek hacmine (0,0904 cc/g) sahip olması, bu sonucu desteklemektedir. Mikro gözenekler hidrojenin etkili şekilde adsorplanmasında kritik rol oynamaktadır. Ayrıca lityumun metalik karakteri, hidrojenle yapılan elektron-donör etkileşimleriyle adsorpsiyon enerjisini artırarak kapasiteyi destekler. Sonuç olarak, hidrojen depolama performansı yüzey özellikleri ( $S_{BET}$ ,  $V_{mikro}$ ), kimyasal fonksiyonlar ve metal katkısı gibi çok sayıda parametrenin sinerjisiyle belirlenmektedir. Lityum katkılı örnekler, özellikle kriyojenik koşullarda fiziksel adsorpsiyon için oldukça uygun malzemelerdir.



**Şekil 3.29:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinin 298 ve 77 K’deki H<sub>2</sub> depolama kapasitesi izotermeleri

### 3.3.6 Hidrojen Adsorpsiyon İzotermelerinin Analizi

Gaz adsorpsiyonu, gaz fazında bulunan bir ya da daha fazla bileşenin, katı bir malzemenin yüzeyine bağlanmasıyla gerçekleşen yüzey temelli bir ayırma ve tutunma sürecidir. Bu

süreç, gaz ile katı faz arasındaki ara yüzeyde meydana gelmektedir. Belirli ve sabit bir sıcaklık altında yürütülen adsorpsiyon deneylerinde, katı adsorbent tarafından tutulan gaz miktarı ile denge basıncı veya gaz fazı derişimi arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi aracılığıyla ortaya konulmaktadır. Elde edilen bu izoterm, adsorbentın ilgili gazı hangi kapasitede ve hangi davranış biçimiyle adsorplayabildiğinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda, gaz adsorpsiyonuna yönelik deneysel verilerin uygun izoterm modeli ile açıklanması büyük önem taşımaktadır (Vasanth ve Sivanesan, 2006). Literatürde adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak amacıyla çeşitli matematiksel izoterm modelleri geliştirilmiş olmakla birlikte, denge davranışını açıklamada Langmuir ve Freundlich izotermi en yaygın şekilde kullanılan modeller arasında yer almaktadır.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon sürecinin adsorbent yüzeyinde yalnızca tek katman oluşacak şekilde gerçekleştiğini kabul etmektedir. Bu modele göre katı adsorbentın yüzeyi yapısal ve enerjetik açıdan tamamen üniformdur; dolayısıyla yüzeydeki tüm aktif bölgeler adsorpsiyon açısından eşdeğer enerji seviyelerine sahiptir (Adamson ve Gast, 1997). Langmuir izotermine ait matematiksel ifade aşağıda sunulmaktadır:

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_0 b} + \frac{P}{n_0} \quad (3.1)$$

Burada P, sistem basıncını; n, ilgili basınç altında adsorplanan madde miktarını (mmol);  $n_0$ , yüzeyin tamamen dolduğu durumda ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir. b ise adsorban–adsorbat etkileşiminin gücünü ifade eden Langmuir denge sabitidir (Be'nard ve Chahine, 2001; Zhao, 2005; Guo ve Gao, 2010).

Freundlich izotermi ise yüzey özelliklerinin homojen olmadığı sistemler için geliştirilmiş olup, adsorpsiyonun çok katmanlı ve tersinir nitelikte gerçekleşebileceğini varsaymaktadır. Bu model, adsorpsiyon enerjisinin ve yüzey afinitesinin adsorbent yüzeyi boyunca sabit olmadığını ve farklı bölgelerde değişkenlik gösterdiğini ifade etmektedir (Dąbrowski, 2001). Freundlich izotermi logaritmik formu aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır:

$$\ln n = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln P \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte P, denge basıncını; n, adsorbe edilen gaz miktarını (mmol);  $K_F$ , Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabitini ve  $n_F$  ise adsorpsiyon şiddetini ya da yüzey heterojenliğini tanımlayan parametreyi ifade etmektedir.

Fulleren, kusurlu fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren, lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış kusuru fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerine ait Langmuir ve Freundlich izotermlerinden elde edilen parametreler, izoterm sabitleri ve regrasyon katsayıları değerleri Tablo 3.9, Tablo 3.10 ve Tablo 3.11’de özetlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait regresyon katsayılarının ( $R^2$ ) 1 değerine yaklaşması, deneysel verilerin ilgili izoterm ile ne ölçüde örtüştüğünü ortaya koymaktadır (Sawant, 2019). Yapılan izoterm değerlendirmelerinde, yalnızca regresyon katsayıları esas alındığında, kriyojenik şartlar altında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin Freundlich izoterm modeli ile daha iyi tanımlandığı ifade edilebilir. Ayrıca, incelenen tüm örneklere ait  $R^2$  değerlerinin Freundlich modeli için hem birbirine oldukça yakın hem de 1’e yüksek derecede yakınlık göstermesi, bu modelin sistem davranışını açıklamada daha uygun olduğunu desteklemektedir.

**Tablo 3.9:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu izotermlerinden hesaplanan parametreler

Örnek adı	Langmuir			İkinci dereceden Langmuir		Freundlich			Temkin
	$n_m$	B	$R^2$	$R^2$	$n_F$	C	$R^2$	$R^2$	
C60	0,27	0,048	0,8212	0,5897	1,46	0,016	0,9687	0,7195	
K-C60-30dk-500rpm	0,34	0,257	0,9927	0,0588	1,59	0,05	0,8518	0,9619	
K-C60-1sa-500rpm	0,38	0,179	0,9617	0,7935	2,52	0,084	0,9983	0,8173	
K-C60-4sa-500rpm	0,34	0,124	0,9459	0,0002	2,03	0,051	0,9959	0,8027	
K-C60-1sa-750rpm	0,41	0,087	0,9415	0,3196	1,53	0,037	0,9912	0,7944	
K-C60-1sa-250rpm	0,35	0,335	0,9887	0,9685	2,67	0,102	0,9578	0,9373	
K-C60-8sa-500rpm	0,35	0,072	0,9327	0,6110	1,51	0,027	0,9947	0,7699	

**Tablo 3.10:** Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu izotermlerinden hesaplanan parametreler

Örnek adı	$n^{(exp)}$ (mmol)	Langmuir			İkinci dereceden Langmuir		Freundlich			Temkin
		$n_m$ (mmol)	B	$R^2$	$R^2$	$n_F$	C	$R^2$	$R^2$	
C60	0,193	0,278	0,048	0,8212	0,5897	1,458	0,016	0,9687	0,7195	
C60-OH	0,069	0,135	0,062	0,8638	0,3404	1,097	0,007	0,9795	0,8137	
C60-NH <sub>2</sub>	0,069	0,141	0,064	0,8735	0,3124	1,105	0,007	0,9818	0,8029	
C60-Li	0,201	0,565	0,017	0,0753	0,1419	0,991	0,009	0,9478	0,7861	
C60-OH-Li	0,065	0,135	0,063	0,7910	0,3419	1,090	0,007	0,9800	0,8108	
C60-NH <sub>2</sub> -Li	0,071	0,102	0,137	0,9269	0,6800	1,427	0,012	0,9929	0,8127	

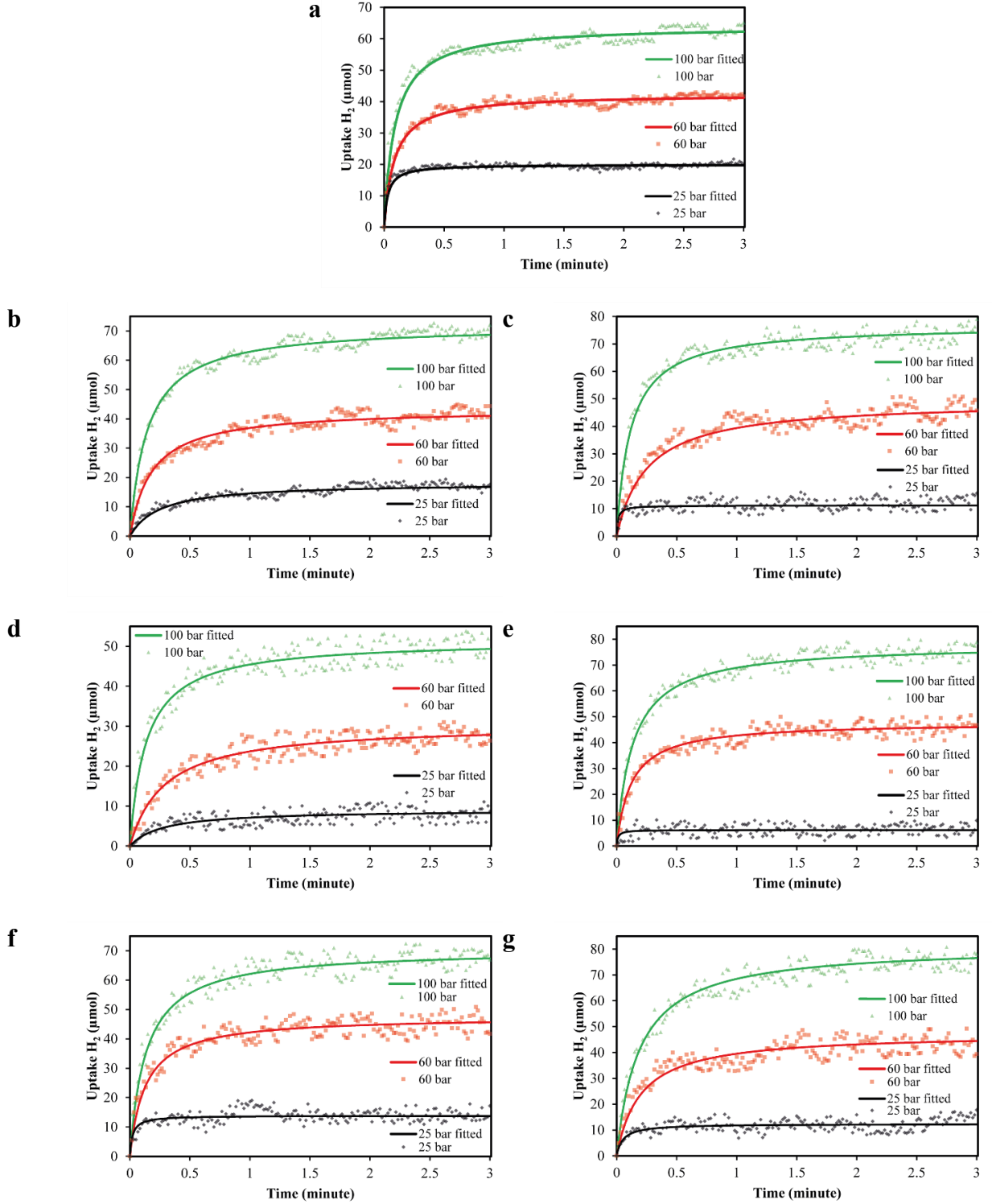
**Tablo 3.11:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu izotermelerinden hesaplanan parametreler

Örnek adı	$n_{(exp)}$ (mmol)	Langmuir		İkinci dereceden Langmuir		Freundlich			Temkin $R^2$
		$n_m$ (mmol)	B	$R^2$	$R^2$	$n_F$	C	$R^2$	
K-C60	0.369	0.384	0.180	0.9617	0.7935	2.519	0.084	0.9983	0.8173
K-C60-OH	0.182	0.199	0.318	0.9780	0.8593	2.648	0.057	0.9960	0.8721
K-C60-NH <sub>2</sub>	0.065	0.097	0.125	0.9217	0.6938	1.430	0.011	0.9887	0.8077
K-C60-Li	0.256	0.263	1.373	0.9942	0.9944	3.443	0.137	0.9709	0.9724
K-C60-OH-Li	0.247	0.253	1.889	0.9963	0.9935	3.731	0.143	0.9803	0.9769
K-C60-NH <sub>2</sub> -Li	0.087	0.121	0.175	0.9511	0.6653	1.497	0.017	0.9941	0.8384

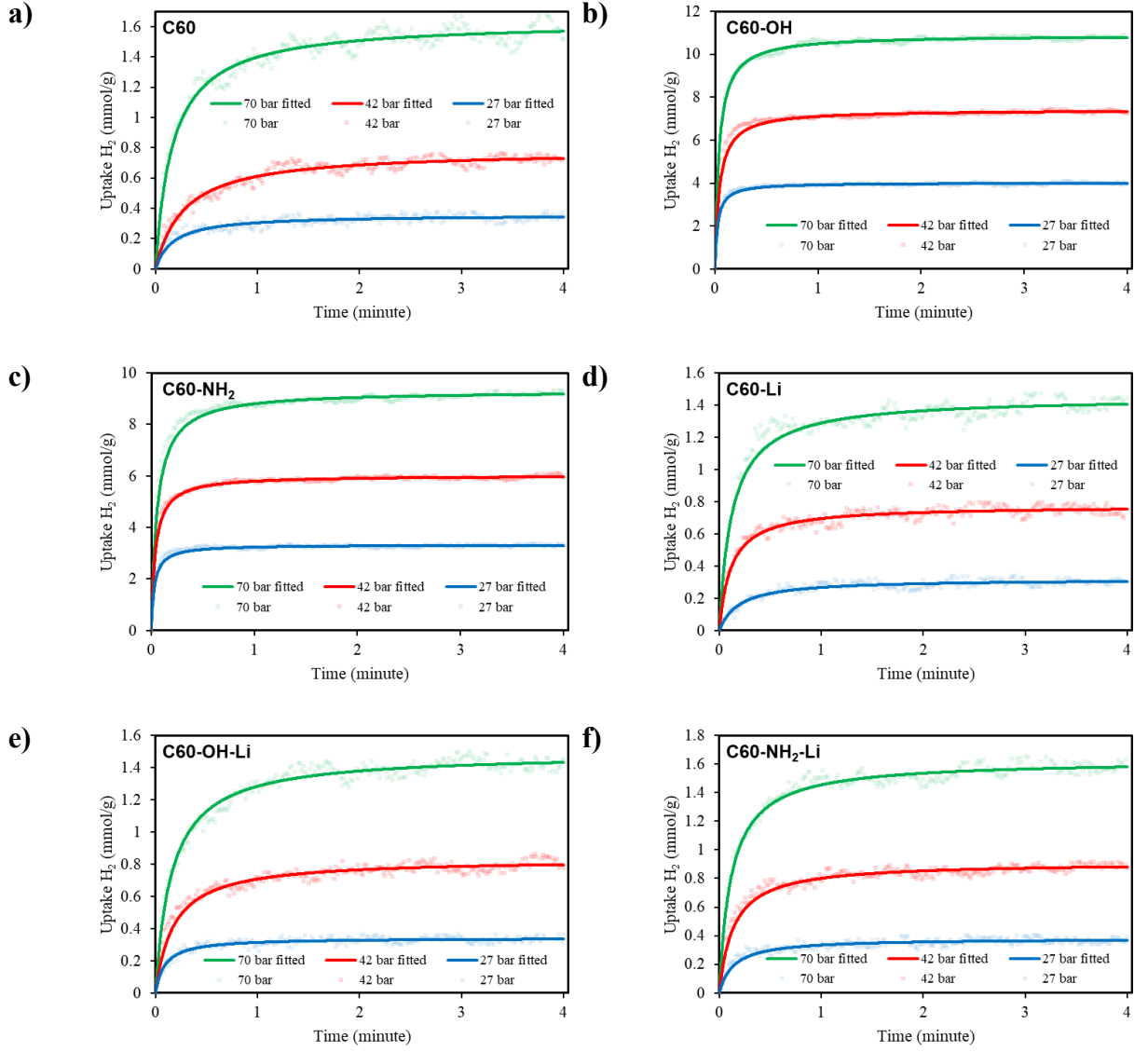
### 3.4 Adsorpsiyon Hızı ve Kinetiği

Bu çalışmada, saf fulleren (C60), kusurlu fulleren (K-C60) ve bu malzemelerin hidroksillenmiş, aminlenmiş ve lityum doplanan fonksiyonelleştirilmiş türevlerinin kriyojenik sıcaklıklarda hidrojen adsorpsiyon kinetikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Literatürde, özellikle fulleren temelli karbon nanoyapılar üzerinde hidrojenin zamana bağlı adsorpsiyon davranışını konu alan bir çalışma rapor edilmemiştir. Bu nedenle, elde edilen kinetik veriler hem malzemelerin hidrojen depolama performansını değerlendirme hem de yüzey değişimlerinin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisini ortaya koyma açısından özgün bir katkı sunmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin detaylı olarak incelenmesi; başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon bölgesi, dengeye yaklaşırken yavaşlayan difüzyon kontrollü bölge ve süreç sonunda gözlenen plato davranışının anlaşılmasını sağlamakta, böylece adsorpsiyonun hangi aşamada sınırlayıcı olduğu netleşmektedir.

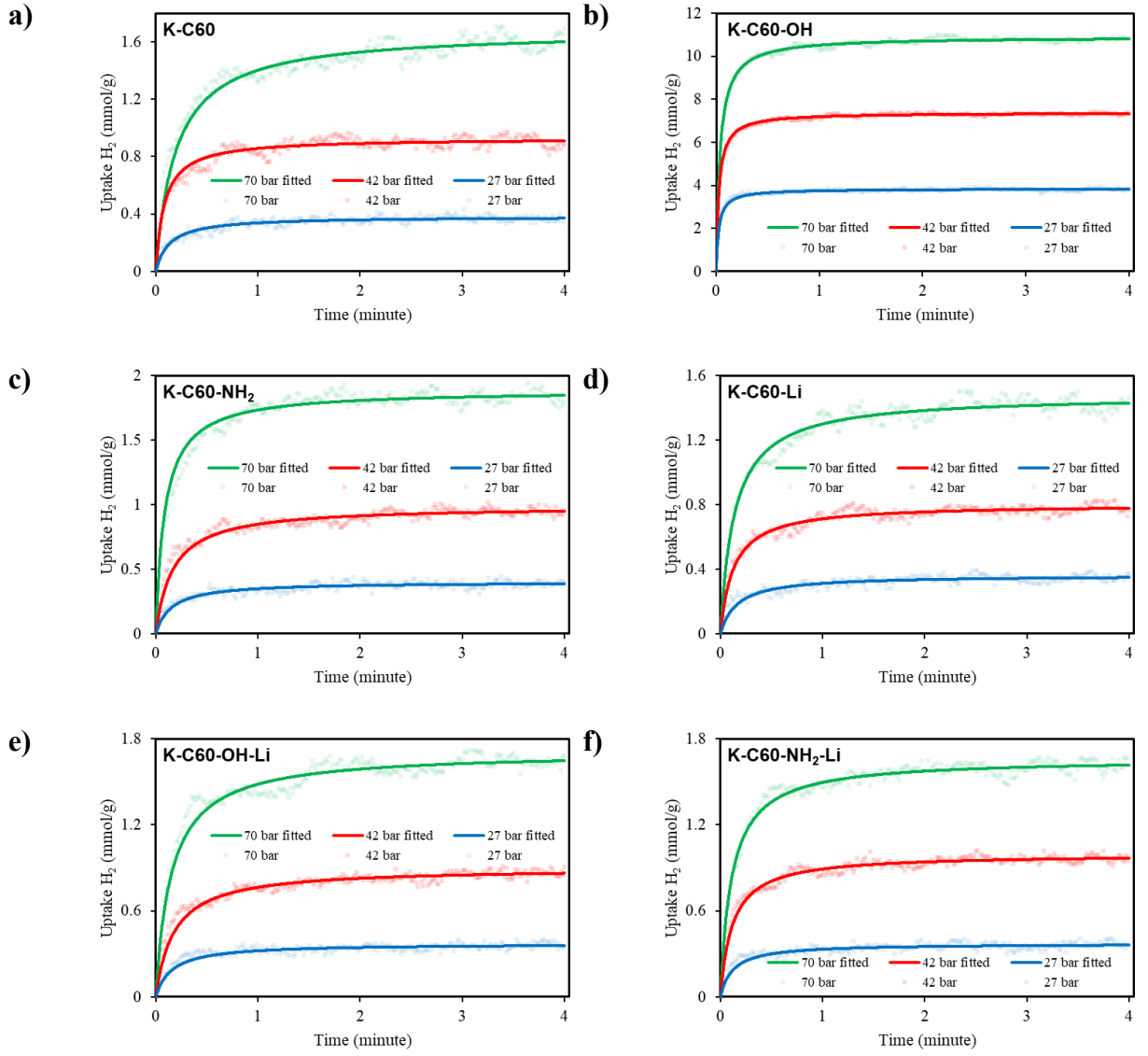
Şekil 3.30'da sunulan kinetik eğriler, C60, K-C60-30 dk-500 rpm, K-C60-1 saat-500 rpm, K-C60-4 saat-500 rpm, K-C60-8 saat-500 rpm, K-C60-1 saat-250 rpm ve K-C60-1 saat-750 rpm olmak üzere saf fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinin hidrojen adsorpsiyonunun benzer iki aşamalı bir mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir. Deneylerin başlangıç anında tüm numunelerde adsorpsiyon hızının oldukça yüksek olduğu, ancak ilerleyen zamanlarda hızın giderek azaldığı görülmektedir. Bu davranış, adsorpsiyonun ilk fazında yüzeydeki aktif merkezlerin yüksek adsorpsiyon afinitesi nedeniyle hidrojen moleküllerinin yüzeye hızlıca tutunduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu aşamada, gözenek içi serbest gaz fazı ile yığın gaz fazı arasındaki hidrojen konsantrasyon farkı maksimum düzeydedir. Konsantrasyon gradyanındaki bu yüksek değer, hidrojen moleküllerinin adsorban içerisine doğru hızlı difüzyonunu desteklemekte ve bu nedenle başlangıç adsorpsiyon hızlarının yüksek seyretmesini sağlamaktadır (Rani et al., 2018; Du et al., 2019; Alanazi et al., 2025). Özellikle kusurlu fulleren örneklerinde, topolojik bozukluklardan kaynaklanan ek adsorpsiyon bölgeleri başlangıç hızının daha belirgin olmasına katkıda bulunabilmektedir.



**Şekil 3.8:** a) C60, b) K-C60-30dk-500rpm, c) K-C60-1sa-500rpm, d) K-C60-4sa-500rpm, e) K-C60-8sa-500rpm, f) K-C60-1sa-250rpm, g) K-C60-1sa-750rpm örneklerinin hidrojen adsorpsiyon hızına basınçların etkisi



**Şekil 3.31:** a) Fulleren, b) Hidroksillenmiş fulleren, c) Aminlenmiş fulleren, d) Li doplanmış fulleren, e) Li doplanan hidroksillenmiş fulleren, f) Li doplanan aminlenmiş fulleren örneklerinin hidrojen adsorpsiyon hızına basınçların etkisi



**Şekil 3.32:** a) Kusurlu fulleren, b) Kusurlu hidroksillenmiş fulleren, c) Kusurlu aminlenmiş fulleren, d) Kusurlu Li doplanmış fulleren, e) Kusurlu Li doplanan hidroksillenmiş fulleren, f) Kusurlu Li doplanan aminlenmiş fulleren örneklerinin hidrojen adsorpsiyon hızına basınçların etkisi

Zamanla adsorpsiyon süreci ilerledikçe, yüzeydeki aktif noktaların bir kısmının dolması ve adsorplanan gaz miktarının artmasıyla birlikte konsantrasyon gradyanı düşmeye başlamaktadır. Bu düşüş, difüzyonun itici kuvveti olan konsantrasyon farkının azalmasına yol açmakta ve sistem difüzyon kontrollü bir rejime geçmektedir. Aynı zamanda yüzeyde tutulan hidrojen molekülleri ile gaz fazındaki moleküller arasında oluşan itici kuvvetler de adsorpsiyon hızının azalmasına katkıda bulunmaktadır. Bu aşamada adsorpsiyonun yavaşlaması, özellikle kusurlu ve fonksiyonelleştirilmiş fulleren örneklerinde daha belirgin olup, yüzey özelliklerinin difüzyonla sınırlanan kinetik davranış üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Sonuçta, tüm numune eğrilerinde adsorpsiyon sürecinin dengeye

ulaşmasıyla birlikte bir plato bölgesi oluşmakta ve hidrojen giriş–çıkış hızları eşitlendiğinden adsorpsiyon miktarında bir değişim gözlenmemektedir. Elde edilen sonuçlar, hidrojen adsorpsiyonunun tüm fulleren ve türevlerinde iki aşamalı bir mekanizma izlediğini güçlü biçimde ortaya koymaktadır: (i) aktif yüzey merkezlerinin ve yüksek konsantrasyon gradyanının belirleyici olduğu hızlı başlangıç adımı ve (ii) difüzyonun sınırlayıcı olduğu yavaş ikinci adım. Bu iki aşamalı mekanizma, önceki çalışmalarda karbon temelli adsorbanlarda metan adsorpsiyonu için de rapor edilen davranışla uyumludur (Gasparik et al., 2014; Yang et al., 2016; Alanazi et al., 2025). Özellikle kusurlu ve fonksiyonelleştirilmiş fulleren yüzeyleri karşılaştırıldığında, kusur yoğunluğu, fonksiyonel grupların polaritesi ve lityum dopinginin yüzey etkileşimlerini belirgin şekilde değiştirdiği, bunun da adsorpsiyon hızının hem başlangıç hem de difüzyon kontrollü aşamalarında farklılaşmalara neden olduğu görülmektedir. Bu nedenle, fullerenin yapısal düzeni ve yüzey fonksiyonelleştirmesi hidrojenin adsorpsiyon kinetiğini belirleyen temel faktörler arasında yer almaktadır.

Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'deki deneysel verilerin analizinde yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich denklemleri kullanılmıştır. Yalancı birinci mertebe kinetik hız denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.3)$$

Bu diferansiyel denklem  $t=0$  anında  $q_t=0$  başlangıç koşullarına entegre edildiğinde,

$$\ln(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3.4)$$

Bu denklemlerde,  $q_e$  ve  $q_t$  sırasıyla denge ve  $t$  zamanındaki adsorbe edilen hidrojen miktarlarını ( $\mu\text{mol/g}$ );  $t$  zamanı ( $\text{dk}$ );  $k_1$  ise yalancı birinci dereceden hız sabitini ( $\text{dk}^{-1}$ ) ifade eder. Deneysel sonuçlar sözde birinci dereceden denklemle tutarlıysa,  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye göre grafiği düz bir çizgi vermelidir. Denklem 3, yalancı ikinci dereceden kinetik hız denklemini göstermektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

Bu denklemin yeniden düzenlenmesiyle denklem 4 elde edilir.

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (3.6)$$

Diferansiyel denklemin  $t=0$ 'da  $t=t$  ve  $q_t=0$ 'da  $q_t=q_t$  sınır şartlarına integre edildiğinde,

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.7)$$

Yukarıdaki denklem yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

Bu denklemlerde  $k_2$ , yalancı ikinci mertebeden kinetik hız sabitidir (mol/g/dk). Deneysel veriler denklem 6 ile tutarlıysa,  $(t/q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizimi, eğimi  $(1/q_e)$  ve ekstrapolasyonu  $1/(k_2 q_e^2)$  olan düz bir doğru verir. Adsorpsiyon kinetik verilerini analiz etmek için kullanılan bir diğer kinetik hız ifadesi, denklem'de verilen Elovich denklemdir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.9)$$

Bu diferansiyel denklemin çözümünde  $\alpha\beta t \gg 1$  varsayılırsa ve  $q_t=0$  sınır koşulu  $t=0$ 'da uygulanırsa,

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (3.10)$$

Bu denklemde,  $\alpha$  başlangıç adsorpsiyon hızı (mol/g dk<sup>-1</sup>) ve  $\beta$  yüzey kaplama oranı ve aktivasyon enerjisi ile ilişkili bir sabittir (g/mol). Bu denkleme göre,  $q_t$ 'nin  $\ln t$ 'ye karşı çizilmesi, eğimi  $\beta$  ve  $\beta \ln(\alpha\beta)$ 'ye ekstrapolasyonlu düz bir çizgi vermelidir.

Deneysel verilerin yalancı birinci mertebeden, yalancı ikinci mertebeden ve Elovich denklemlerine uygulanmasıyla elde edilen regresyon katsayısı değerleri Tablo 3.12, Tablo 3.13 ve Tablo 3.14'de verilmiştir. Yalancı birinci mertebeden kinetik denklem için regresyon katsayısı değerleri 0,1-0,8 aralığında değişirken, Elovich denklemi için 0,18-0,80 aralığında değişmektedir. Tablodan görülebileceği gibi, en yüksek regresyon katsayısı değerine sahip kinetik denklem yalancı ikinci mertebeden denklemdir. Korelasyon katsayılarının 0,87-0,99 aralığındaki değişimi, fulleren yüzeyindeki hidrojen depolama sürecinin yalancı-ikinci mertebeden kinetik denklemle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu denklem için hesaplanan  $k_2$ ,  $q_{e(cal)}$  ve  $q_{e(exp)}$  değerleri de aynı tabloda görülmektedir. Yine, deneysel  $q_{e(exp)}$  değeri ve hesaplamalı  $q_{e(cal)}$  değerleri birbirleriyle oldukça uyumludur.

**Tablo 3.12:** Fulleren ve kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik veriler

Örnek adı	Basınç (bar)	Birinci derece		İkinci derece			Elovich R <sup>2</sup>
		R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (expl)	q <sub>e</sub> (cal)	k <sub>2</sub>	
C60	100	0.5391	0.9931	66.66	64.10	0.17	0.5801
	60	0.6095	0.9942	43.94	42.37	0.28	0.5576
	25	0.2270	0.9950	21.68	19.92	1.68	0.2067
K-C60-30dk-500rpm	100	0.8017	0.9952	74.10	71.94	0.09	0.7664
	60	0.6805	0.9865	44.95	43.48	0.13	0.7957
	25	0.7382	0.9535	19.41	18.15	0.22	0.7429
K-C60-1sa-500rpm	100	0.6445	0.9932	79.05	76.92	0.11	0.6649
	60	0.8005	0.9835	49.61	49.26	0.08	0.8084
	25	0.0775	0.8621	14.82	11.16	8.03	0.1936
K-C60-4sa-500rpm	100	0.4988	0.9676	60.83	51.55	0.14	0.4873
	60	0.4852	0.8984	32.98	30.49	0.11	0.6289
	25	0.2944	0.8910	11.10	9.05	0.41	0.4378
K-C60-8sa-500rpm	100	0.6630	0.9919	81.87	78.13	0.10	0.7535
	60	0.5862	0.9886	49.50	47.85	0.17	0.7196
	25	0.0257	0.8713	11.25	8.22	8.21	0.3029
K-C60-1sa-250rpm	100	0.1614	0.9881	69.90	70.42	0.11	0.7254
	60	0.5454	0.9820	51.84	47.62	0.16	0.6843
	25	0.0277	0.9370	17.20	13.87	3.25	0.1802
K-C60-1sa-750rpm	100	0.6220	0.9860	80.23	80.00	0.07	0.7433
	60	0.5443	0.9724	49.17	47.39	0.11	0.7010
	25	0.0992	0.9162	16.83	12.38	1.63	0.1895

**Tablo 3.13:** Fulleren, fonksiyonelize fulleren, lityum doplanmış fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik veriler

Örnek adı	Basınç (bar)	Birinci derece		İkinci derece			Elovich R <sup>2</sup>
		R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e(expl)</sub>	q <sub>e(cal)</sub>	k <sub>2</sub>	
C60	70	0.6631	0.9939	1.724	1.634	3.63	0.8976
	42	0.7363	0.9921	0.808	0.781	4.60	0.9201
	27	0.5217	0.9820	0.417	0.357	16.33	0.7924
C60-OH	70	0.6536	0.9998	10.979	10.895	2.36	0.7487
	42	0.7264	0.9997	7.466	7.411	3.12	0.7143
	27	0.4701	0.9994	4.096	4.015	9.71	0.6135
C60-NH <sub>2</sub>	70	0.7879	0.9997	9.404	9.302	1.89	0.7692
	42	0.6354	0.9996	6.144	6.020	4.23	0.7384
	27	0.4815	0.9994	3.401	3.328	10.17	0.5686
C60-Li	70	0.6438	0.9961	1.517	1.450	5.51	0.8028
	42	0.5623	0.9938	0.838	0.774	11.29	0.8257
	27	0.4851	0.9813	0.378	0.319	16.25	0.7933
C60-OH-Li	70	0.6726	0.9968	1.526	1.489	4.21	0.9087
	42	0.7036	0.9931	0.887	0.832	6.80	0.9076
	27	0.3714	0.9879	0.379	0.342	32.42	0.7108
C60-NH <sub>2</sub> -Li	70	0.6468	0.9973	1.702	1.626	5.20	0.8535
	42	0.6995	0.9964	0.926	0.912	7.90	0.8554
	27	0.4835	0.9866	0.426	0.381	18.86	0.7755

**Tablo 3.12:** Kusurlu fulleren, fonksiyonelize kusurlu fulleren, lityum doplanmış kusurlu fulleren ve lityum doplanmış fonksiyonelize kusurlu fulleren örneklerinde hidrojen adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik veriler.

Örnek adı	Basınç (bar)	Birinci derece		İkinci derece			Elovich R <sup>2</sup>
		R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e(expl)</sub>	q <sub>e(cal)</sub>	k <sub>2</sub>	
K-C60	70	0.6214	0.9940	1.711	1.679	3.03	0.9201
	42	0.4278	0.9925	0.995	0.928	12.91	0.7901
	27	0.4364	0.9864	0.443	0.382	19.74	0.7927
K-C60-OH	70	0.5816	0.9997	11.061	10.901	2.50	0.7391
	42	0.5437	0.9998	7.455	7.378	5.20	0.6803
	27	0.4515	0.9992	3.941	3.837	10.48	0.6204
K-C60-NH <sub>2</sub>	70	0.5112	0.9970	1.997	1.887	5.98	0.8303
	42	0.1148	0.9950	1.016	0.989	6.07	0.8899
	27	0.3829	0.9801	0.445	0.401	16.44	0.7631
K-C60-Li	70	0.5389	0.9954	1.517	1.478	4.94	0.8807
	42	0.5712	0.9945	0.843	0.802	9.79	0.8505
	27	0.5025	0.9832	0.414	0.361	17.14	0.7897
K-C60-OH-Li	70	0.6850	0.9964	1.778	1.709	3.84	0.8725
	42	0.7592	0.9953	0.925	0.900	6.23	0.9215
	27	0.4928	0.9837	0.410	0.371	17.29	0.7271
K-C60-NH <sub>2</sub> -Li	70	0.6426	0.9967	1.693	1.661	5.42	0.8287
	42	0.5413	0.9970	1.023	0.995	8.59	0.8684
	27	0.3909	0.9814	0.415	0.371	22.39	0.6999

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fulleren (C60) yapısı, çeşitli kimyasal modifikasyon yöntemleriyle işlevselleştirilmiştir ve elde edilen modifiye fulleren türevlerinin morfolojik, yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, modifiye edilen bu yapıların hidrojen depolama kapasitesine olan etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, fonksiyonelleştirmenin fulleren yapılarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirgin şekilde etkilediğini ve hidrojen tutma potansiyellerini artırmaya yönelik önemli katkılar sağladığını ortaya koymuştur. Yapılan modifikasyonlar kapsamında hidroksillenme, aminlenme ve lityum doplama işlemleri başarıyla gerçekleştirilmiştir; bu işlemlerin ardından elde edilen örnekler çok çeşitli karakterizasyon teknikleriyle analiz edilmiştir. SEM analizleri, fonksiyonel grupların ve yapısal kusurların morfolojiyi düzensizleştirdiğini, tanecikler arası agregasyon eğilimini artırdığını göstermiştir. FTIR analizleri, fonksiyonel grupların yüzeye başarıyla bağlandığını doğrulamıştır. TG/DTA analizleri ise özellikle lityum katkılı yapılarla birlikte termal stabilitenin belirli ölçüde arttığını ortaya koymuştur. Hidrojen depolama performansı açısından değerlendirildiğinde, fonksiyonelleştirilmiş fulleren türevlerinin, saf C60 yapısına kıyasla daha yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesi sergilediği gözlemlenmiştir. Özellikle lityum doplu ve hidroksillenmiş yapılar, yüzey polaritesinin artması ve ilave aktif yüzey bölgeleri oluşması sayesinde hidrojen molekülleri ile daha güçlü etkileşimler göstermiştir. Bu sonuçlar, fonksiyonelleştirmenin yalnızca yapısal değişim yaratmakla kalmayıp, aynı zamanda gaz-faz etkileşimlerini artırarak uygulama verimliliğini de yükseltebileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, modifiye fulleren yapılar, sahip oldukları özgün yüzey özellikleri ve genişletilebilir yapısal esneklik sayesinde hidrojen depolama uygulamaları için oldukça umut verici adaylar arasında yer almaktadır. Bu çalışmada elde edilen veriler, bu malzeme sınıfının ileri enerji teknolojileri içerisinde daha etkin biçimde değerlendirilmesine yönelik önemli bilimsel temeller sunmaktadır.

Bu bağlamda, aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- Fulleren temelli malzemelerin hidrojen depolama kapasitesini daha da artırmak için çoklu metal katkılama (örneğin Mg, Na, Ti) stratejileri değerlendirilebilir.
- Fonksiyonelleştirme sürecinin daha kontrollü yürütülebilmesi için yüzey reaksiyon mekanizmaları gerçek zamanlı olarak izlenmeli, özellikle elektro-kimyasal karakterizasyonlara yer verilmelidir.

- Elde edilen malzemeler farklı sıcaklık ve basınç koşullarında test edilerek uygulama alanına yönelik optimize edilmiş performans pencereleri belirlenmelidir.
- Fonksiyonel grupların bozunma sıcaklıkları dikkate alınarak, yüksek sıcaklık uygulamalarına uygun termal dayanımı yüksek türevler sentezlenmelidir.
- Hidrojenin yalnızca fiziksel adsorpsiyonla değil, kimyasal bağlarla tutulma mekanizmasının da daha detaylı anlaşılması için kuantum kimyasal hesaplamalarla desteklenen teorik modellemeler yapılmalıdır.

## 5. KAYNAKLAR

- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., Khalilpour, K. R.** (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109620.
- Ahluwalia, R. K. and Peng, J. K.** (2009). Automotive hydrogen storage system using cryo-adsorption on activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(13), 5476–5487.
- Alanazi, A., Abid, H. R., Abu-Mahfouz, I. S., Bawazeer, S. A., Matamba, T., Keshavarz, A., Hoteit, H.** (2025). Hydrogen adsorption kinetics in organic-Rich shale reservoir rocks for seasonal geological storage. *Fuel*, 379, 132964.
- Alvarez-Zauco, E., Sobral, H., Basiuk, E. V., Saniger-Blesa, J. M., Villagrán-Muniz, M.** (2005). Polymerization of C<sub>60</sub> fullerene thin films by UV pulsed laser irradiation. *Applied Surface Science*, 248(1–4), 243–247.
- Bader, N. and Abdelmottaleb, O.** (2017). CO<sub>2</sub> activation of olive bagasse for hydrogen storage. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(1), 315–324.
- Barman, S., Sen, P., Das, G. P.** (2008). Ti-decorated doped silicon fullerene: a possible hydrogen-storage material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19963–19968.
- Boateng, E. and Chen, A.** (2020). Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Materials Today Advances*, 6, 100022.
- Cabria, I., López-López, M. J., Fraile, S., Alonso, J. A.** (2012). Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on palladium clusters supported on graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(40), 21179–21189.
- Chen, K. Z., Zhang, Z. K., Cui, Z. L., Zuo, D. H., Yang, D. Z.** (1997). Catalytic properties of nanostructured hydrogen storage nickel particles with cerium shell structure. *Nanostructured Materials*, 8(2), 205–213.
- Cheng, Y. H., Zhang, C. Y., Ren, J., Tong, K. Y.** (2016). Hydrogen storage in Li-doped fullerene-intercalated hexagonal boron nitrogen layers. *Frontiers of Physics*, 11(5), 1–8.
- Chu, P. K. and Li, L.** (2006). Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2–3), 253–277.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chung, M., Wang, K., Wang, Y., Eklund, P. C., Brill, J. W., Xiang, X.-D., Mostovoy, R., Hou, J.-G., Zettl, A., Davis, J. F., Golden, A., Meier, M. S., Selegue, J. P.** (1993). Thermal properties of fullerenes. *Synthetic Metals*, 56(2–3), 2985–2990.
- Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Matzger, A. J., Yaghi, O. M.** (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 310(5751), 1166–1170.
- Cuesta, A., Jamond, M., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D.** (1996). Thermal behavior of fullerenes in different gas atmospheres. *Carbon*, 34(10), 1239–1248.
- Çakır, Ü., Kestel, F., Kızılduman, B. K., Bicil, Z., Doğan, M.** (2021). Multi-walled carbon nanotubes functionalized by hydroxyl and Schiff base and their hydrogen storage properties. *Diamond and Related Materials*, 120, 108604.
- Çalışır, Ü., Çiçek, B., Doğan, M.** (2021). Microwave-assisted cross-coupling synthesis of aryl functionalized MWCNTs and investigation of hydrogen storage properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(11), 899–906.
- Çalışır, Ü., Çiçek, B., Doğan, M.** (2021). Microwave-assisted cross-coupling synthesis of aryl functionalized MWCNTs and investigation of hydrogen storage properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(11), 899–906.
- Demirci, U. B. and Miele, P.** (2013). Overview of the relative greenness of the main hydrogen production processes. *Journal of Cleaner Production*, 52, 1–10.
- Demirel, Y.** (2012). *Energy: Production, conversion, storage, conservation, and coupling*. Springer Science & Business Media.
- Deniz, C. U., Mert, H., Baykasoglu, C.** (2021). Li-doped fullerene pillared graphene nanocomposites for enhancing hydrogen storage: A computational study. *Computational Materials Science*, 186, 110023.
- Deniz, C. U.** (2022). Computational screening of zeolite templated carbons for hydrogen storage. *Computational Materials Science*, 202, 110950.
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J.** (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377–379.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dimitrakakis, G. K., Tylianakis, E., Froudakis, G. E.** (2008). Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. *Nano letters*, 8(10), 3166-3170.
- Dincă, M. and Long, J. R.** (2008). Hydrogen storage in microporous metal–organic frameworks with exposed metal sites. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(36), 6766–6779.
- Doğan, E. E., Tokcan, P., Kızılduman, B. K.** (2018). Storage of hydrogen in activated carbons and carbon nanotubes. *Advances in Materials Science*, 18(4), 58.
- Doğan, M., Alkan, M., Turhan, Y., Geylan, F. M.** (2017). Endüstriyel uygulamalar için nano aktif karbon üretimi (Patent No. TR201605256B). Ulusal Patent, Tescil tarihi: 21 Kasım 2017.
- Doğan, M., Sabaz, P., Bıcıl, Z., Koçer Kizilduman, B., Turhan, Y.** (2020). Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage. *Journal of the Energy Institute*, 93(6), 2176–2185.
- Doğan, M., Selek, A., Turhan, O., Kızılduman, B. K., Bıcıl, Z.** (2021). Different functional groups functionalized hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. *Fuel*, 303, 121335.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C.** (1996). Structure of fullerenes. In *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (pp. 60–79). Academic Press.
- Du, A., Zhu, Z., Smith, S. C.** (2010). Multifunctional porous graphene for nanoelectronics and hydrogen storage: New properties revealed by first principle calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(9), 2876–2877.
- Du, X., Gu, M., Hou, Z., Liu, Z., Wu, T.** (2019). Experimental study on the kinetics of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in gas-bearing shale reservoirs. *Energy & Fuels*, 33(12), 12587-12600.
- Durbin, D. J., and Malardier-Jugroot, C.** (2013). Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34), 14595–14617.
- Durgun, E., Ciraci, S., Yildirim, T.** (2008). Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 77(8), 085405.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- El Mahdy, A. M.** (2015). DFT study of hydrogen storage in Pd-decorated C<sub>60</sub> fullerene. *Molecular Physics*, 113(22), 3531–3544.
- El-Barbary, A. A. and Shabi, A. H.** (2024). Stone-Wales defective C<sub>60</sub> fullerene for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 71, 155–164.
- Erdogan, F. O.** (2022). Carbon dioxide and methane adsorption behaviour of zeolite/biomass-based activated carbon and zeolite/multiwalled carbon nanotube composites. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 7523–7541.
- Erdogan, F. O., Celik, C., Turkmen, A. C., Sadak, A. E., Cücü, E.** (2023). Hydrogen storage behavior of zeolite/graphene, zeolite/multiwalled carbon nanotube and zeolite/green plum stones-based activated carbon composites. *Journal of Energy Storage*, 72, 108471.
- Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Percheron-Guégan, A.** (2003). Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>) (M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), MIL-53. *Chemical Communications*, (24), 2976–2977.
- Fierro, V., Szczurek, A., Zlotea, C., Marêché, J. F., Izquierdo, M. T., Albinia, A., Celzard, A.** (2010). Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons. *Carbon*, 48(7), 1902–1911.
- Frost, H. and Snurr, R. Q.** (2007). Design requirements for metal-organic frameworks as hydrogen storage materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(50), 18794–18803.
- Froudakis, G. E.** (2001). Why alkali-metal-doped carbon nanotubes possess high hydrogen uptake. *Nano Letters*, 1(10), 531–533.
- Froudakis, G. E.** (2011). Hydrogen storage in nanotubes and nanostructures. *Materials Today*, 14(7–8), 324–328.
- Gao, Y., Wu, X., Zeng, X. C.** (2014). Designs of fullerene-based frameworks for hydrogen storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5910–5914.
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Krooss, B. M., Littke, R.** (2014). Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. *International Journal of Coal Geology*, 123, 34–51.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Geng, H. Z., Kim, T. H., Lim, S. C., Jeong, H. K., Jin, M. H., Jo, Y. W., Lee, Y. H.** (2010). Hydrogen storage in microwave-treated multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2073–2082.
- Gopiraman, M., Saravanamoorthy, S., Ullah, S., Ilangoan, A., Kim, I. S., Chung, I. M.** (2020). Reducing-agent-free facile preparation of Rh nanoparticles uniformly anchored on onion-like fullerene for catalytic applications. *RSC Advances*, 10(4), 2545–2559.
- Graetz, J.** (2009). New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 73–82.
- Guo, J., Liu, Z., Liu, S., Zhao, X., Huang, K.** (2011). High-capacity hydrogen storage medium: Ti doped fullerene. *Applied Physics Letters*, 98(2), 129–132.
- Hai, T., Alenizi, F. A., Mohammed, A. H., Chauhan, B. S., Al-Qargholi, B., Metwally, A. S. M., Ullah, M.** (2023). Machine learning-aided modeling of the hydrogen storage in zeolite-based porous media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 145, 106848.
- Han, B., Lv, P. H., Sun, W. F., Song, S. W.** (2019). First-principles study on hydrogen storage performance of transition metal-doped zeolite template carbon. *Crystals*, 9(8), 397.
- Herbst, A. and Harting, P.** (2002). Thermodynamic description of excess isotherms in high-pressure adsorption of methane, argon and nitrogen. *Adsorption*, 8, 111–123.
- Hirscher, M. and Becher, M.** (2003). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(1–2), 3–17.
- Huck, H., Halac, E. B., Reinoso, M., Dall'Asén, A. G.** (2002). Carbon films obtained from a C<sub>60</sub> fullerene ion beam. *Diamond and Related Materials*, 11(3–6), 964–968.
- Ibrahim, M. and El-Haes, H.** (2005). Spectroscopic study of C<sub>60</sub> and C<sub>80</sub> and their epoxides. *Chinese Journal of Physics*, 43(5), 915–923.
- Ibrahim, M., Hameed, A. J., El-Haes, H., Jalbout, A. F.** (2008). Structural and electronic properties of C<sub>60</sub>X<sub>6</sub> (X = F, Cl, Br, and I): A theoretical study. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 5(11), 2247–2251.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Iglesias-Groth, S., Cataldo, F., Manchado, A.** (2011). Infrared spectroscopy and integrated molar absorptivity of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes at extreme temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 413(1), 213–222.
- Isidro-Ortega, F. J., Pacheco-Sánchez, J. H., González-Ruiz, A., Alejo, R.** (2020). DFT study of hydrogen storage on the metallic decoration of boron substitution on zeolite templated carbon vacancy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19505–19515.
- Isinkaralar, K., Gullu, G., Turkyilmaz, A., Doğan, M., Turhan, O.** (2022). Activated carbon production from horse chestnut shells for hydrogen storage. *International Journal of Global Warming*, 26(4), 361–373.
- Jin, H., Lee, Y. S., Hong, I.** (2007). Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catalysis Today*, 120(3–4, Special Issue), 399–406.
- Jindal, H., Oberoi, A. S., Sandhu, I. S., Chitkara, M., Singh, B.** (2021). Graphene for hydrogen energy storage – A comparative study on GO and rGO employed in a modified reversible PEM fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 45(4), 5815–5826.
- Kalamaras, C. M. and Efstathiou, A. M.** (2013). Hydrogen production technologies: Current state and future developments. In *Conference Papers in Science* (Vol. 2013, No. 1, p. 690627). Hindawi Publishing Corporation.
- Katiyar, R., Bag, D. S., Nigam, I.** (2014). Synthesis and evaluation of swelling characteristics of fullerene (C<sub>60</sub>) containing cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. *Advanced Materials Letters*, 5, 214–222.
- Kato, Y., Otsuka, K., Liu, C. Y.** (2005). Carbon dioxide zero-emission hydrogen carrier system for fuel cell vehicle. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(7), 900–904.
- Kaya, D., Çanka Kılıç, F., Öztürk, H. H.** (2021). Energy efficiency in pumps. In *Energy management and energy efficiency in industry: Practical examples* (pp. 329–374). Springer International Publishing.
- Kızılduman, B. K., Turhan, Y., Doğan, M.** (2021). Mesoporous carbon spheres produced by hydrothermal carbonization from rice husk: Optimization, characterization and hydrogen storage. *Advanced Powder Technology*, 32(11), 4222–4234.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Klontzas, E., Mavrandonakis, A., Tylianakis, E., Froudakis, G. E.** (2008). Improving hydrogen storage capacity of MOF by functionalization of the organic linker with lithium atoms. *Nano Letters*, 8(6), 1572–1576.
- Kojima, Y.** (2010). Research and development of nano-composite materials for hydrogen storage. In *Materials Science Forum* (Vol. 654, pp. 2935–2938). Trans Tech Publications Ltd.
- Kokhkharov, A. M., Bakhramov, S. A., Makhmanov, U. K., Kokhkharov, R. A., Zakhidov, E. A.** (2012). Self-induced polarization rotation of laser beam in fullerene (C<sub>70</sub>) solutions. *Optics Communications*, 285(12), 2947–2951.
- Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., Rajkumar, A., Sousa, J. M. G., Ferreira, A. L. C., Campos Gil, J., Gracio, J.** (2012). Hydrogen storage for energy application. In *Hydrogen storage* (p. 243). Springer.
- Kuc, A., Zhechkov, L., Patchkovskii, S., Seifert, G., Heine, T.** (2007). Hydrogen sieving and storage in fullerene intercalated graphite. *Nano Letters*, 7(1), 1–5.
- Laskowska, B., Łapiński, A., Graja, A., Hudhomme, P.** (2007). Spectral studies of new fullerene–tetrathiafulvalene based system. *Chemical Physics*, 332(2–3), 289–297.
- Levi, R., Bar-Sadan, M., Albu-Yaron, A., Popovitz-Biro, R., Houben, L., Shahar, C., Enyashin, A., Seifert, G., Prior, Y., Tenne, R.** (2010). Hollow V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles (fullerene-like analogues) prepared by laser ablation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(32), 11214–11222.
- Li, J. Q., Zhao, Z. X., Zhu, D. B., Gan, Z. Z., Yin, D. L.** (1991). Electron microscopy study of C<sub>60</sub>. *Applied Physics Letters*, 59(24), 3108–3109.
- Li, Y. and Yang, R. T.** (2006). Significantly enhanced hydrogen storage in metal–organic frameworks via spillover. *Journal of the American Chemical Society*, 128(3), 726–727.
- Liu, Y., Ren, L., He, Y., Cheng, H. P.** (2010). Titanium-decorated graphene for high-capacity hydrogen storage studied by density functional simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(44), 445301.
- López-Corral, I., Germán, E., Juan, A., Volpe, M. A., Brizuela, G. P.** (2012). Hydrogen adsorption on palladium dimer decorated graphene: A bonding study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 6653–6665.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Manda, T., Barasa, G. O., Louis, H., Irfan, A., Agumba, J. O., Lugasi, S. O., Pembere, A. M.** (2024). A data-guided approach for the evaluation of zeolites for hydrogen storage with the aid of molecular simulations. *Journal of Molecular Modeling*, 30(2), 43.
- Margadonna, S. and Prassides, K.** (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. United Kingdom: Elsevier Oxford.
- Mohanta, Z., Atreya, H. S., Srivastava, C.** (2018). Correlation between defect density in mechanically milled graphite and total oxygen content of graphene oxide produced from oxidizing the milled graphite. *Scientific Reports*, 8, 15773.
- Mondal, B., Kundu, A., Chakraborty, B.** (2022). High-capacity hydrogen storage in zirconium decorated zeolite templated carbon: Predictions from DFT simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(91), 38671–38681.
- Murray, L. J., Dincă, M., Long, J. R.** (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294–1314.
- Nagar, R., Vinayan, B. P., Samantaray, S. S., Ramaprabhu, S.** (2017). Recent advances in hydrogen storage using catalytically and chemically modified graphene nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 22897–22912.
- O’Keeffe, M., Eddaoudi, M., Li, H., Reineke, T., Yaghi, O. M.** (2000). Frameworks for extended solids: Geometrical design principles. *Journal of Solid State Chemistry*, 152(1), 3–20.
- Ozfidan-Konakci, C., Alp, F. N., Arikan, B., Elbasan, F., Cavusoglu, H., Yildiztugay, E.** (2022). The biphasic responses of nanomaterial fullerene on stomatal movement, water status, chlorophyll a fluorescence transient, radical scavenging system and aquaporin-related gene expression in *Zea mays* under cobalt stress. *Science of The Total Environment*, 826, 154213.
- Öztürk, Z., Baykasoglu, C., Kirca, M.** (2016). Sandwiched graphene–fullerene composite: A novel 3-D nanostructured material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(15), 6403–6411.
- Panella, B., Hirscher, M., Roth, S.** (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209–2214.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Perlt, E., Friedrich, J., von Domaros, M., Kirchner, B.** (2011). Importance of structural motifs in liquid hydrogen fluoride. *ChemPhysChem*, 12(17), 3474–3482.
- Pupysheva, O. V., Farajian, A. A., Yakobson, B. I.** (2008). Fullerene nanocage capacity for hydrogen storage. *Nano Letters*, 8(3), 767–774.
- Pupysheva, O., Farajian, A., Yakobson, B.** (2007, March). Hydrogen inside fullerene nanocage. *APS March Meeting Abstracts*, R1-333.
- Qu, Y., Yu, W., Liang, S., Li, S., Zhao, J., Piao, G.** (2011). Structure and morphology characteristics of fullerene C<sub>60</sub> nanotubes fabricated with N-methyl-2-pyrrolidone as a good solvent. *Journal of Nanomaterials*, 2011(1), 706293.
- Rao, D., Lu, R., Meng, Z., Xu, G., Kan, E., Liu, Y., Deng, K.** (2013). Influences of lithium doping and fullerene impregnation on hydrogen storage in metal organic frameworks. *Molecular Simulation*. Taylor & Francis.
- Rowell, J. L. and Yaghi, O. M.** (2004). Metal–organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14.
- Rani, S., Prusty, B. K., Pal, S. K.** (2018). Adsorption kinetics and diffusion modeling of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in Indian shales. *Fuel*, 216, 61-70.
- Rudalevige, T., Francis, A. H., Zand, R.** (1998). Spectroscopic studies of fullerene aggregates. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 9797–9802.
- Rzepka, M., Lamp, P., De la Casa-Lillo, M. A.** (1998). Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10894–10898.
- Saha, D. and Deng, S.** (2011). Hydrogen adsorption on Pd- and Ru-doped C<sub>60</sub> fullerene at an ambient temperature. *Langmuir*, 27, 6780–6786.
- Salehi, K., Rahmani, M., Atashrouz, S.** (2023). Machine learning assisted predictions for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(85), 33260–33275.
- Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G., Ordaz, G.** (2007). The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today*, 120(3–4), 246–256.
- Schlapbach, L. and Züttel, A.** (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861), 353–358.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörissen, L., Wolf, G.** (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159(2), 781–801.
- Sun, X., Hwang, J. Y., Shi, S.** (2010). Hydrogen storage in mesoporous metal oxides with catalyst and external electric field. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(15), 7178–7184.
- Sundar, C. S., Bharathi, A., Hariharan, Y., Janaki, J., Sankara Sastry, V., Radhakrishnan, T. S.** (1992). Thermal decomposition of C<sub>60</sub>. *Solid State Communications*, 84(8), 823–826.
- Takaesu, H., Matsui, Y., Nishimura, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N.** (2019). Micro-milling super-fine powdered activated carbon decreases adsorption capacity by introducing oxygen/hydrogen-containing functional groups on carbon surface from water. *Water Research*, 155, 66–75.
- Tang, C., Chen, S., Zhu, W., Kang, J., He, X., Zhang, Z.** (2015). Transition metal Ti coated porous fullerene C<sub>24</sub>B<sub>24</sub>: Potential material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), 16271–16277.
- Teprovich, J. A., Knight, D. A., Peters, B., Zidan, R.** (2013). Comparative study of reversible hydrogen storage in alkali doped fullerenes. *Journal of Alloys and Compounds*, 580, S364–S367.
- Tian, Y., Duan, H., Zhang, B., Gong, S., Lu, Z., Dai, L., Qiao, C., Liu, G., Zhao, Y.** (2021). Template guiding for the encapsulation of uniformly subnanometric platinum clusters in beta-zeolites enabling high catalytic activity and stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(40), 21713–21717.
- Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A. M.** (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520.
- Turhan, Y., Turan, P., Doğan, M., Alkan, M., Namli, H., Demirbaş, Ö.** (2008). Characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(6), 1883–1895.
- Tylianakis, E., Dimitrakakis, G. K., Martin-Martinez, F. J., Melchor, S., Dobado, J. A., Klontzas, E., Froudakis, G. E.** (2014). Designing novel nanoporous architectures of carbon nanotubes for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(18), 9825–9829.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Venkataramanan, S. N., Hiroshi, M., Kawazoe, O.** (2009). Hydrogen storage on nanofullerene cages. *Nano*, 4(5), 253–263.
- Veziroğlu, T. N.** (1987). Hydrogen technology for energy needs of human settlements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(2), 99–129.
- Viculis, L. M., Mack, J. J., Kaner, R. B.** (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361.
- Viswanathan, B.** (2014). Natural gas. In *Energy sources, fundamentals of chemical conversion processes and applications* (Chapter 3, pp. 59–79). Elsevier.
- Wang, L. and Yang, R. T.** (2008). New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover – a review. *Energy & Environmental Science*, 1(2), 268–279.
- Wang, Y. and Zhang, S.** (2017). Economic assessment of selected hydrogen production methods: A review. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 12(11), 1022–1029.
- Wen, Y., Chai, X., Gu, Y., Wu, W., Ma, W., Zhang, J., Zhang, T.** (2025). Advances in hydrogen storage materials for physical H<sub>2</sub> adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 97, 1261–1274.
- Wragg, J. L., Chamberlain, J. E., White, H. W., Krättschmer, W., Huffman, D. R.** (1990). Scanning tunnelling microscopy of solid C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>. *Nature*, 348, 623–624.
- Xu, W. C., Takahashi, K., Matsuo, Y., Hattori, Y., Kumagai, M., Ishiyama, S., Iijima, S.** (2007). Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2504–2512.
- Yaghi, O. M. and Li, H.** (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401–10402.
- Yalçinkaya, F. N., Doğan, M., Bicil, Z., Kızılduman, B. K.** (2024). Effect of functionalization and Li-doping methods to hydrogen storage capacities of MWCNTs. *Fuel*, 372, 132274.
- Yang, Z., Wang, W., Dong, M., Wang, J., Li, Y., Gong, H., Sang, Q.** (2016). A model of dynamic adsorption–diffusion for modeling gas transport and storage in shale. *Fuel*, 173, 115–128.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ye, Y., Ahn, C. C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A. G., Smalley, R. E. (1999).** Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 74(16), 2307–2309.
- Yürüm, Y., Taralp, A., Veziroglu, T. N. (2009).** Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), 3784–3798.
- Zhang, X., Cao, D., Chen, J. (2003).** Hydrogen adsorption storage on single-walled carbon nanotube arrays by a combination of classical potential and density functional theory. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(21), 4942–4950.
- Zhao, Y. L., Zhang, R. Q., Wang, R. S. (2004).** The role of lithium in hydrogen storage in aromatic carbon materials. *Chemical Physics Letters*, 398(1–3), 62–67.
- Zhu, W., Miser, D. E., Chan, W. G., Hajaligol, M. R. (2004).** Characterization of combustion fullerene soot, C<sub>60</sub>, and mixed fullerene. *Carbon*, 42(7), 1463–1471.
- Zhu, W., Miser, D. E., Chan, W. G., Hajaligol, M. R. (2004).** Characterization of combustion fullerene soot, C<sub>60</sub>, and mixed fullerene. *Carbon*, 42(7), 1463–1471.
- Züttel, A. (2003).** Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6(9), 24–33.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet Yaşar KALAFAT

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

### Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Atatürk Üniversitesi/Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalı	2013
Lisans	Fırat Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2008

### Yayın Listesi

#### Uluslararası dergilerde yayımlanmış araştırma makaleleri

Doğan, M., Kalafat, M. Y., Kizilduman, B. K., Bicil, Z., Turhan, Y., Yanmaz, E., & Duman, B. (2025). Hydrogen storage analysis of fullerene and defective fullerenes: The first experimental study. Fuel, 390, 134705.