

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



**HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN Li-KATKILI KUSURLU
FULLERENLERİN DENEYSEL OPTİMİZASYONU VE GRAFEN-
FULLEREN NANOYAPILARININ GELİŞTİRİLMESİ**

BETÜL DUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Yasemin TURHAN

(Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Pınar TURAN BEYLİ

Doç. Dr. Emel TAMAHKAR IRMAK

BALIKESİR, OCAK - 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Hidrojen Depolama İçin Li-Katkılı Kusurlu Fullerenlerin Deneysel Optimizasyonu ve Grafen-Fulleren Nanoyapılarının Geliştirilmesi**” 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.

Betül DUMAN

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 123Z536 no'lu 1001 projesi ile desteklenmiştir.

ÖZET

**HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN Lİ-KATKILI KUSURLU FULLERENLERİN
DENEYSEL OPTİMİZASYONU VE GRAFEN FULLEREN NANOYAPILARININ
GELİŞTİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BETÜL DUMAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, OCAK - 2026**

Bu çalışmada, fulleren'in (C60) hidrojen depolama kapasitesini artırmak amacıyla Li doplanmış kusurlu fulleren örnekleri sentezlenmiştir. Kusurlu fulleren (K-C60), yüksek enerjili tungsten karbür havan ve öğütücü kullanılarak mekanik öğütme yöntemiyle üretilmiş; Li doplanmış kusurlu fulleren örnekleri ise hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. FTIR analizleri, saf C60'a ait karakteristik bantların kaybolduğunu, K-C60 ve Li doplanmış örneklerde ise yeni fonksiyonel bantların oluştuğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlar, hidrojen depolama kapasitesinin lityum konsantrasyonu, sıcaklık ve doplama süresine bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini ortaya koymuştur. Li-K-C60-01M-200C-12s numunesi, yüksek basınç–düşük sıcaklık koşullarında, geniş özgül yüzey alanı ve yüksek mikropor hacmi ile ilişkili olarak en yüksek hidrojen depolama kapasitesini sergilemiştir. Ayrıca bu tezde, hidrojen depolama uygulamaları için, matris malzemesi olarak grafen ve takviye malzemesi olarak kusurlu fulleren ile Li doplanmış kusurlu fulleren kullanılarak grafen bazlı nanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitler, %1, %2,5 ve %5 ağırlık oranlarında hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve BET, FTIR-ATR, XRD, SEM/EDX, AFM, NanoZetaSizer ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izoterm modeliyle yüksek uyum ($R^2 > 0,994$) gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, takviye malzemesinin türü ve oranının nanokompozitlerin hidrojen depolama performansı üzerinde belirleyici olduğunu göstermiştir. Özellikle %2,5 oranında Li doplanmış kusurlu fulleren içeren Grafen-Y25-Li-K-C60 numunesi, 77 K ve 30 bar koşullarında %2,61 hidrojen depolama kapasitesi ile en yüksek performansı sergilemiştir. Bu bulgular, Li doplanmış kusurlu fulleren içeren grafen bazlı nanokompozitlerin hidrojen depolama uygulamaları için etkin ve geliştirilebilir aday malzemeler olduğunu ortaya koymaktadır.

ANAHTAR KELİMELELER: Fulleren, grafen, hidrojen depolama, hidrotermal yöntem, kusurlu fulleren, Li-doplama

ABSTRACT

EXPERIMENTAL OPTIMIZATION OF LI-DOPED DEFECTIVE FULLERENES FOR HYDROGEN STORAGE AND DEVELOPMENT OF GRAPHENE- FULLERENE NANOSTRUCTURES

MSC THESIS

BETÜL DUMAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. YASEMİN TURHAN)
(CO-SUPERVISOR:PROF. DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, JANUARY - 2026

In this study, Li-doped defective fullerene samples were synthesized to increase the hydrogen storage capacity of fullerene (C₆₀). Defective fullerene (K-C₆₀) was produced by mechanical grinding using a high-energy tungsten carbide mortar and grinder; Li-doped defective fullerene samples were prepared by hydrothermal method. FTIR analyses showed that the characteristic bands of pure C₆₀ disappeared, while new functional bands formed in K-C₆₀ and Li-doped samples. Experimental results revealed that the hydrogen storage capacity changed significantly depending on lithium concentration, temperature, and doping time. The Li-K-C₆₀-01M-200C-12s sample exhibited the highest hydrogen storage capacity under high pressure–low temperature conditions, associated with its large specific surface area and high micropore volume. Furthermore, in this thesis, graphene-based nanocomposites were prepared for hydrogen storage applications using graphene as the matrix material and Li-doped defective fullerene as the reinforcement material. Nanocomposites were synthesized by hydrothermal method at 1%, 2.5%, and 5% weight percentages and characterized by BET, FTIR-ATR, XRD, SEM/EDX, AFM, NanoZetaSizer, and TGA analyses. It was determined that the adsorption equilibrium data showed a high agreement ($R^2 > 0.994$) with the Langmuir isotherm model. The obtained results showed that the type and ratio of the reinforcement material are decisive in the hydrogen storage performance of the nanocomposites. Specifically, the Graphene-Y25-Li-K-C₆₀ sample containing 2.5% Li-doped defective fullerene exhibited the highest performance with a hydrogen storage capacity of 2.61% at 77 K and 30 bar. These findings reveal that graphene-based nanocomposites containing Li-doped defective fullerene are effective and developable candidate materials for hydrogen storage applications.

KEYWORDS: Fullerene, graphene, hydrogen storage, hydrothermal method, defective fullerene, , Li-doping

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Enerji.....	1
1.2 Hidrojen	1
1.3 Hidrojen Depolama	2
1.3.1 Gaz depolama.....	3
1.3.2 Sıvı depolama.....	4
1.3.3 Katı maddelerde depolama.....	5
1.3.3.1 Hidrürler	5
1.3.3.2 Metal organik yapılar	5
1.3.3.3 Karbon yapılar	6
1.4 Çalışmanın Amacı.....	10
2. MATERYAL VE METOD	12
2.1 Materyal	12
2.2 Metod	12
2.2.1 Fullerenin Öğütülmesi.....	12
2.2.2 Kusurlu fullerene lityum doplanması.....	12
2.2.3 Grafen/kusurlu fulleren/Li doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin sentezi	13
2.3 Karakterizasyon	13
2.3.1 BET yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini.....	13
2.3.2 FTIR analizleri	13
2.3.3 XRD analizleri	14
2.3.4 TG analizleri.....	14
2.3.5 SEM/EDX analizleri	14
2.3.6 AFM analizleri	14
2.3.7 Partikül boyutu analizleri	14
2.3.8 Hidrojen depolama analizleri	14
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	15
3.1 Li-doplanmış Kusurlu Fulleren Örneklerinin Karakterizasyonu	15
3.1.1 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri	15
3.1.2 FTIR analizleri	17
3.1.3 XRD analizleri	20
3.1.4 TG analizleri.....	21
3.1.5 SEM/EDX analizleri	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.6 AFM analizleri	33
3.1.7 Partikül boyutu ölçümü.....	36
3.2 Grafen/Fulleren Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	38
3.2.1 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri	38
3.2.2 FTIR analizleri	42
3.2.3 XRD analizleri	44
3.2.4 TG analizleri.....	46
3.2.5 SEM/EDX Analizleri	50
3.2.6 Partikül boyutu ölçümleri.....	58
3.3 Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi	59
3.3.1 Adsorpsiyon izotermi.....	67
3.3.2 Adsorpsiyon hızı ve kinetiği	69
3.3.3 Adsorpsiyon mekanizması	75
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	82
5. KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbonun allotropik formları (Bicil, 2021).	7
Şekil 3.1: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.....	16
Şekil 3.2: Fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi.	17
Şekil 3.3: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda FTIR spektrumları.	19
Şekil 3.4: Kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda XRD desenleri.	21
Şekil 3.5: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda TG ve d[TG] termogramları.	23
Şekil 3.6: a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin SEM görüntüleri.....	26
Şekil 3.7: a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s ve i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin EDX spektrumları ve elementel haritalandırılması.....	29
Şekil 3.8: a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin 2D ve 3D topografyaları.....	34
Şekil 3.9: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.....	39
Şekil 3.10: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi.	39
Şekil 3.11: Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.	41
Şekil 3.12: Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi.	41
Şekil 3.13: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 3.14: Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.	44
Şekil 3.15: Saf grafene ait XRD deseni.	45
Şekil 3.16: Kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait XRD desenleri.	45
Şekil 3.17: Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait XRD desenleri.	46
Şekil 3.18: Kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	47

ŞEKİL LİSTESİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.19: Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri.....	48
Şekil 3.20: a)Grafen b)Grafen-Y1-K-C60, c) Grafen-Y25-K-C60, d) Grafen-Y5-K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 3.21: a) Grafen-Y1-Li-K-C60, b) Grafen-Y25-Li-K-C60, c) Grafen-Y5-Li-K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 3.22: a) Grafen b) Grafen-Y1-K-C60, c) Grafen-Y25-K-C60, d) Grafen-Y5-K-C60 nanokompozitlerinin EDX spektrumları.....	55
Şekil 3.23: a) Grafen-Y1-Li-K-C60, b) Grafen-Y25-Li-K-C60, c) Grafen-Y5-Li-K-C60 nanokompozitlerinin EDX spektrumları.....	57
Şekil 3.24: C60, K-C60 ve a) Li-K-C60-01M-200C-6s, Li-K-C60-001M-200C-6s ve Li-K-C60-0001M-200C-6s; b) Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-240C-6s; ve c) Li-K-C60-01M-200C-2s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin oda sıcaklığı ve kriyojenik sıcaklıkta hidrojen depolama kapasiteleri.....	61
Şekil 3.25: Farklı basınçlarda fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin zamana bağlı değişimi.....	73
Şekil 3.26: Farklı basınçlarda fulleren örnekleri için t/q_t 'nin t 'ye göre eğrileri.....	74
Şekil 3.27: Farklı basınçlarda fulleren örnekleri için q_t 'ye karşı $t_{0.5}$ eğrileri.....	78
Şekil 3.28: C60, K-C60 ve Li-K-C60-01M-200C-12s'de hidrojenin adsorpsiyon mekanizması.....	79

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri.	17
Tablo 3.2: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[TG] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri.	24
Tablo 3.3: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin % element bileşimleri.	32
Tablo 3.4: Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin partikül boyutları.	38
Tablo 3.5: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri.	40
Tablo 3.6: Grafen/ Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri.	41
Tablo 3.7: Grafen/kusurlu fulleren ve grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin termal verileri.	49
Tablo 3.8: Grafen/kusurlu fulleren ve grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin % element bileşimleri.	58
Tablo 3.9: Kusurlu fulleren/Li doplanmış kusurlu fulleren katkıli grafen nanokompozitlerinin partikül boyutları.	59
Tablo 3.10: Bazı karbon türevlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırılması.	67
Tablo 3.11: Deneysel veriler için izoterm analizi sonuçları.	70

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
DFT	: Density Functional Theory Metodu
DR	: Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu
DTA/TG	: Diferansiyel termal analiz/Termogravimetrik analiz
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
FTIR	: Fourier transform infrared
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-Işını Difraktometresi
C60	: Fulleren
K-C60	: Kusurlu fulleren
Li-C60	: Lityum doplanmış fulleren
Li-K-C60	: Lityum doplanmış kusurlu fulleren

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, tez çalışmamın başından sonuna kadar yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım zorluklarda öneri ve tavsiyeleriyle çözüm yolu bularak ilerlememe yardımcı olan, güler yüzüyle her daim yanımda olduğunu hissettiğim çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Yasemin TURHAN'a,

Yapmış olduğu akademik çalışmalarla bizlere örnek olan, değerli bilgi ve görüşleriyle yol gösteren, kurduğu laboratuvar alt yapısıyla tüm öğrencilerine gerekli imkanı sağlayarak destek olan, akademik çalışmaları ve başarılarını örnek aldığım çok değerli eş danışmanım Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a,

Tez çalışmam boyunca her konuda bilgi ve tecrübesini eksik etmeyen, değerli fikirleriyle yol gösteren, analizlerimde yardımcı olan ve sorularımı cevapsız bırakmayan, her koşulda desteğini ve ilgisini hissettiğim, her daim samimiyetini ve sıcaklığını hissettirerek yanımda olan çok değerli canım hocalarım Doç. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN ve Dr. Öğr. Üyesi Zeynep BİCİL'e ,

Hayatımın başından sonuna kadar benim için her türlü fedakarlığı yapan, hep arkamda olan, maddi manevi her koşulda beni destekleyen, üzerimde sonsuz emeği bulunan ve haklarını asla ödeyemeceğim canım annem Ayşe DUMAN ve canım babam Cengiz DUMAN'a,

Bana yüksek lisans döneminde hep iyi hissettirmeye çalışan, her konuda desteği ve sevgisiyle yanımda olan, bir teşekkürden çok daha fazlasını hak eden arkadaşlarıma tüm kalbimle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2026

Betül DUMAN

1. GİRİŞ

1.1 Enerji

Enerji, iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanır (Y.demirel, 2012). Günümüzde hızlı nüfus artışı ve sanayileşmeden kaynaklanan enerji ihtiyacı, enerji talebinde yükselişe neden olmaktadır. Ancak bu ihtiyaç, ülkemizde mevcut enerji kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle karşılanamamaktadır. Bu durumda, enerjinin üretim ve tüketim arasındaki dengenin sağlanmasını tehlikeye düşürmekte; bu sebeple mevcut enerji kaynaklarımızdan daha etkin, verimli ve sürdürülebilir biçimde kullanılması giderek daha büyük bir önem kazanmaktadır (Kozak, 2012).

Günümüzde yeryüzündeki enerji ihtiyacının büyük bir kısmı doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtlar kullanılarak karşılanmaktadır. Diğer yandan bahsi geçen konvansiyonel enerji yakıtlarının rezervleri sınırlı olduğundan mevcut tüketim hızına bağlı olarak tükenme riski taşımaktadır. Buna ek olarak, fosil yakıtların fazlaca kullanımı, sera gazı salınımının önemli oranda artmasına; bu da küresel iklim değişikliği gibi dünyayı etkileyebilecek ciddi sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu açıdan, başta rüzgâr ve güneş enerjisi olmak üzere alternatif ve yenilenebilir enerji kaynakları, çevre dostu, sürdürülebilirlik ve düşük karbon salımı avantajları sayesinde gelecek açısından stratejik ve önemli konumdadırlar (Hadjipaschalis et al., 2009). Bu tür enerji kaynakları doğrudan yakıt olarak kullanılmadığından, tüketiciye uygun hale getirilebilmesi için enerji taşıyıcısı olarak elektriğe ihtiyaç duyulmaktadır.

Gelecekte ideal bir alternatif yakıtta bulunması gereken başlıca özellikler arasında; farklı enerji türlerine kolaylıkla dönüştürülebilme yeteneği, çevre ve insan sağlığı açısından zararsız olması, ekonomik ve temiz üretim süreçlerine sahip olması, güvenli taşınabilirlik ve yüksek ısısal enerji kapasitesi yer almaktadır. Bu kriterler dikkate alındığında hidrojen; alternatif ve geleceğin yakıtı olarak güçlü bir alternatif konumdadır (Bicil, 2021).

1.2 Hidrojen

Hidrojen, doğada en hafif ve en yaygın bulunan element olup, atmosferde yaklaşık 100 ppm (%0,01) oranında bulunan, renksiz, kokusuz, tatsız ve toksik etkisi olmayan bir gaz formundadır. Henry Cavendish tarafından 1766 yılında element olarak keşfedilmiş olsa da doğada element halinde bulunmaz. Hava ile temasında yanarak su oluşturduğundan

Yunancada su anlamına gelen “Hidro” ve oluşum anlamına gelen “genes” terimlerinin birleşiminden oluşan “hidrojen” ismini Laurent de Lavoiser vermiştir (Geylan, 2016). Çevresel açıdan sıfır emisyon özelliği taşıyan bir enerji taşıyıcısıdır (Zacharia and Rather, 2015). Yerli kaynaklardan kolaylıkla üretilebilmesi, enerji arz güvenliği açısından stratejik bir avantaj sunmaktadır. 1992 tarihli Enerji Politikası Yasası kapsamında alternatif yakıt olarak ön plana çıkan hidrojen, son yıllarda artan ilgiyle birlikte sürdürülebilir enerji sistemlerinde önemli bir rol üstlenmektedir. Hidrojenin çevre dostu bir enerji çözümü olarak öne çıkmasında; temiz yanma karakteristiği, yerli üretim olanakları ve yakıt hücreli taşıtlarda kullanım potansiyeli etkili rol oynamaktadır. Ayrıca, hidrojenin yüksek özgül enerji yoğunluğu, onu enerji taşıyıcısı olarak öne çıkaran temel özelliklerden biridir. Enerji verimliliği bakımından hidrojenin, geleneksel fosil yakıtlardan biri olan benzine kıyasla yaklaşık iki ila üç kat daha yüksek performans sunduğu bildirilmektedir (Pareek et al., 2020; Balat, 2008). Hidrojen; su, petrol, gaz, biyoyakıt, kanalizasyon çamuru, vb. gibi çok çeşitli maddelerden çıkarılabilir. Yeryüzünde suyun bol miktarda bulunması, hidrojenin sürdürülebilir yöntemlerle üretilebilmesini sağlar. Özellikle elektroliz yoluyla suyun bileşenlerine ayrıştırılması, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla teknik ve sistematik bir uyum sağlama açısından umut verici fırsatlar sunmaktadır. Hidrojenin, bazı yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili doğası nedeniyle önceden üretilebilmesi, hem dağıtılmış üretim sistemleri hem de uzak bölgelerdeki yenilenebilir enerji kaynaklarına doğrudan bağlı merkezi üretim yapıları için uygun bir çözüm oluşturmaktadır (Yue et al., 2021).

1.3 Hidrojen Depolama

Hidrojenin sahip olduğu özellikler nedeniyle enerji teknolojileri ve diğer çeşitli endüstriyel uygulamalar açısından ideal bir çözüm olarak görülmektedir. Yeryüzündeki en basit yapıya sahip olması ve en hafif, en bol bulunan parçacık olması nedeniyle erişilebilirliği, sürdürülebilir enerji sistemleri için önemli avantajdır (David, 2011).

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımında karşılaşılan en temel zorluk depolanabilmesidir. Bu durum, kimya ve malzeme bilimi başta olmak üzere ilgili disiplinlerdeki herkes için öncelikli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE), 2010 yılında otomotiv sektöründe yakıt hücrelerinde hidrojenin depolanmasına yönelik olarak ağırlıkça %6,0’lık bir hedef belirlemiştir. Fakat mevcut depolama yöntemleri bu hedefi karşılamakta yetersiz kalmıştır. Bu doğrultuda, dünyada çapında hidrojenin etkin biçimde depolanabilmesini sağlayacak uygun yöntemlerin

geliştirilmesine yönelik araştırmalar başlatılmıştır. Geliştirilecek depolama yöntemlerinin hem ekonomik açıdan uygun olmalı hem de uluslararası evre ve güvenlik yasalarınca uygunluk göstermesi temel gereklilikler arasında yer almaktadır (Yalçınkaya, 2024).

Hidrojenin sıvı ya da katı fazda etkin biçimde depolanabilmesi, bu alandaki en temel zorluklardan biridir. Hem taşınabilir hem de sabit uygulamalar için kullanılan geleneksel hidrojen depolama yöntemleri, hidrojenin son derece düşük kaynama noktası (20,4 K), gaz halindeki çok düşük yoğunluğu (0,09 kg/NA·m³) ve sıvı fazda ise oldukça yüksek yoğunluk göstermesi (70,9 kg/NA·m³) gibi fiziksel özellikleri nedeniyle bazı sınırlamalarla karşı karşıyadır (Selek, 2021; Kula and Jastrzbski, 2021). Hidrojenin depolanmasına yönelik yöntemler üç ana kategoriye ayrılmaktadır; sıkıştırılmış gaz formunda, kriyojenik sıvı halinde ve katı maddeler içerisinde depolama. Uygulama alanına bağlı olarak hidrojen; gaz ya da sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel adsorpsiyon yoluyla yüzey etkileşimli veya kimyasal bağlarla hidrür yapılar içerisinde de depolanabilmektedir (Boyluca, 2019).

1.3.1 Gaz depolama

Hidrojenin depolanmasında kullanılan en eski ve en yaygın yöntem, gazın sıkıştırılarak yüksek basınçlı tanklarda fiziksel olarak depolanmasıdır. Bu yöntemde, kullanılan tankın ağırlığına ve türüne bağlı olarak ağırlıkça %1 ile %7 arasında hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojenin sıkıştırılması ile doğal gaz veya şehir gazı gibi geleneksel yakıtların sıkıştırılması arasındaki belirgin fark enerji gereksiniminde ortaya çıkmaktadır. Hidrojenin zgl ağırlığının diğer yakıt gazlarına göre daha düşük olması nedeniyle, belirli bir kütle ve sıkıştırma oranı için daha fazla enerji tüketimi gerektirir. Nitekim sıkıştırma işlemi için doğrudan ek enerji ihtiyacı doğurmakla beraber dolum sırasında yakıtın toplam enerji içeriğinin yaklaşık %20'si bu işlem sırasında harcanmaktadır. Genellikle sıkıştırılmış hidrojen gazının kapladığı hacmin oldukça büyük olması, benzin depolarına kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna sahip hidrojen ile sonuçlanmakta ve bu durum hidrojenin depolama verimliliğini sınırlayan önemli bir etken olarak değerlendirilmektedir.

Sıkıştırılmış hidrojen gazı ile enerji depolama verimliliği yaklaşık %94 civarındadır; bu oran, batarya depolama sistemlerinin verimliliği ile karşılaştırıldığında yaklaşık %75 civarındadır. Hidrojen depolama basıncının artırılması hacimsel depolama yoğunluğunu (H₂-kg/m³) yükseltirken, genel enerji verimliliğinde azalmaya yol açmaktadır. Yüksek

basınçlı gaz depolama uygulamalarında genellikle çelik tanklar kullanılır ve basıncı 700 bara kadar ulaşabilmektedir. Ancak hidrojen depolama açısından çelik, istenen bir malzeme değildir. Bunun sebebi hidrojenin çeliğe olan difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Özellikle tanklar sık tekrarlanan dolun ve boşaltım işlemlerine tabi tutulduğunda hidrojen gevrekliği sorununu ortaya çıkarmaktadır (Buch et al., 2002; Kayfeci ve Keçebaş, 2019).

1.3.2 Sıvı depolama

Hidrojen, J. Dewar tarafından 1898'de sıvılaştırılmıştır (Hirose, 2010). Hidrojenin sıvı olarak depolanması, düşük sıcaklıklarda (20 K) gerçekleştirilebilmesi temeline dayanmaktadır. Bu yöntemle hidrojen sıvı olarak depolandığında yoğunluk sıkıştırılmış gaz depolama yoğunluğuna kıyasla daha yüksek olduğundan birim hacim başına daha fazla enerji depolanabilmektedir. Ayrıca sıvı halde depolanan hidrojen, basınçlı hidrojen gazında depolamaya göre hem hacimsel hem de ağırlıkça daha yüksek depolama yoğunluklarına sahiptir.

Kaynama noktasının oldukça düşük olması sebebiyle sıvılaştırılmış hidrojenin sürekli olarak soğutulması gerekmektedir. Soğutma işlemi süresince toplam enerjinin yaklaşık %30'u kaybedilse dahi söz konusu işlem hidrojenin buharlaşarak azalmasını önler ve kayıpları olabildiğince en aza indirir. Depolama kabı çevreden ısı kazandıkça sıvı hidrojenin yavaş yavaş buharlaşması kaçınılmazdır; hidrojen buharının kritik çalışma basıncını aştığı durumunda ise güvenlik nedeniyle tahliye edilmesi ek kayıplara sebep olmaktadır (Gursu et al., 1992). Bu nedenle sıvı hidrojenin verimli ve güvenli biçimde depolayabilmek ve kaybı en aza indirebilmek için düşük ısı iletkenliğine sahip malzemelerle, vakumlu çift duvarlarla, konveksiyon ile radyasyon yoluyla gerçekleşen ısı transferini azaltmak amacıyla yansıtıcı metalik folyo ile güçlendirilmiş özel yalıtımlı kapların kullanılması gerekmektedir. Hidrojenin sıvılaştırılarak depolanması, düşük enerji verimliliği ve yüksek maliyet gibi sınırlayıcı faktörler nedeniyle yaygın bir yöntem olarak tercih edilmemektedir. Bununla birlikte, yüksek gravimetrik ve hacimsel depolama yoğunluklarının gerekli olduğu özel uygulamalarda, örneğin kara taşıtları ve uzay teknolojilerinde, bu yöntem cazip bir seçenek haline gelmektedir. Her ne kadar hidrojenin sıvı ve gaz formda depolanması ve taşınması mümkün olsa da, her iki yöntem de güvenlik ve ekonomik açıdan çeşitli riskler barındırmaktadır. Bu nedenle, söz konusu riskleri azaltmak amacıyla hidrojenin katı malzemeler içerisinde taşınması ve depolanması, daha güvenli ve maliyet açısından daha uygun bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Tarhan ve Çil, 2021; Ni et al. 2006).

1.3.3 Katı maddelerde depolama

1.3.3.1 Hidrürler

Hidrojen, çeşitli metallerle birleştirilerek ısıtma sırasında serbest bırakılabilen metal hidrürler oluşturabilmektedir. Bu tür hidrürlerin kullanımı, depolama kabı zarar görse dahi hidrür ısıtılana kadar hidrojeni serbest bırakmayacağı için son derece güvenli bir depolama sistemi tasarlanmasına olanak tanımaktadır. Bu nedenle, mobil hidrojen depolama uygulamalarında hidrürlerin kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla çok sayıda araştırma yapılmıştır (Selek, 2021).

Hidrojen, metaller ve metal alaşımlarıyla kimyasal etkileşime girerek metal hidritler oluşturabilmektedir. Hidrit oluşumu, hidrojen molekülünün yüzeyde atomik hidrojene ayrışması ve ardından metal ya da alaşım yapısına kimyasal olarak adsorbe edilmesiyle gerçekleşmektedir. Hidrojenin metallerle doğrudan reaksiyona girmesi veya su molekülünün elektrokimyasal ayrışması sonucunda oluşur. Bu süreçte meydana gelen kimyasal adsorpsiyon, kafesin orijinal hacminin yaklaşık %20–30 oranında genişlemesine yol açabilmektedir. Metal hidritler, sıkıştırma ve sıvılaştırma yöntemlerine göre daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi sunabilir ve hidrojeni orta sıcaklık ile basınç koşullarında güvenli bir şekilde depolayabilmektedir. Çalışma koşullarının gaz sıkıştırma ve sıvılaştırma yöntemleriyle kıyaslandığında daha hafif olması, metal hidrit kullanımını daha güvenli bir depolama seçeneği hâline getirmektedir. Bu yöntem, işlem kirlilikler tarafından engellenmediği sürece hidrojenin yüklenmesi ve salınması istenilen sayıda tekrarlanabilmektedir (Usman, 2022).

1.3.3.2 Metal organik yapılar

Fiziksel sorpsiyon yoluyla hidrojenin adsorpsiyonunda en umut verici malzemelerden biri metal-organik yapılardır. Bugüne kadar 200'ün üzerinde metal-organik yapının hidrojen adsorpsiyon özellikleri incelenmiş olup, bu yapılar diğer gözenekli katılara kıyasla belirgin avantajlar sunmaktadır. Özellikle yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları ve farklı organik ligandlar ile iyon kümelerinin birleştirilmesi yoluyla sentezlenebilmeleri, metal-organik yapıları hidrojen depolama açısından dikkat çekici kılmaktadır. Metal-organik yapılara uygulanan belirli modifikasyonlar, ek hidrojen adsorpsiyon noktaları kazandırarak bu malzemelerin depolama performansını artırabilmektedir. Bu yapılar kriyojenik sıcaklıklarda (77 K) yüksek hidrojen adsorpsiyon özellikleri sergilerken, ortam sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitesi nispeten düşük olup genellikle ağırlıkça %1'in altında kalmaktadır.

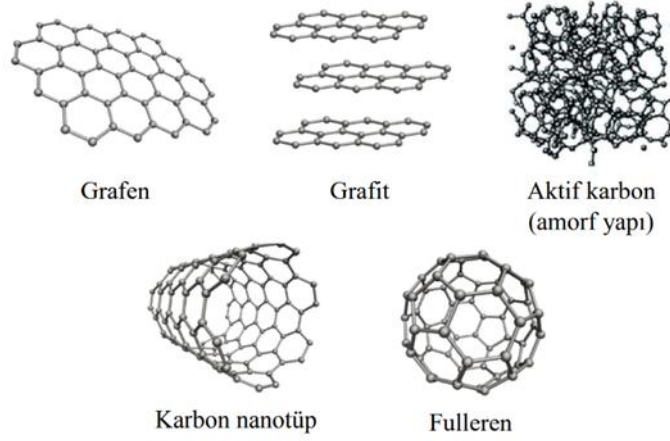
Bununla birlikte, ağırlıkça %1 seviyesindeki gravimetrik depolama kapasitesi değerleri dahi metal-organik yapıları fiziksel sorpsiyon mekanizmasıyla hidrojen depolayan en verimli malzemeler arasında konumlandırmaktadır. Gravimetrik hidrojen adsorpsiyon kapasitesi aktif karbon ve karbon nanotüplerle benzer düzeyde olan bu yapılar, hacimsel depolama özellikleri bakımından ise çok daha üstün performans göstermektedir (Darkrim, 2002).

1.3.3.3 Karbon yapılar

Karbon, periyodik tabloda yer alan ve yeryüzündeki yaşamın temelini oluşturan bir elementtir (Pehlivan, 2020). Farklı allotropik formlarıyla doğada en yaygın bulunan elementlerden biridir (Rao et al., 2021). Doğal olarak bilinen en yaygın allotropları elmas ve grafit olmakla birlikte, zamanla karbon nanomalzemelerinin de dahil olduğu yeni ve farklı allotropik yapılar keşfedilmiştir (Zaytseva and Neumann, 2016).

Düşük maliyet, hafiflik, yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılık ve farklı hacim ile gözenek yapılarının çeşitliliği sayesinde karbon bazlı malzemeler, potansiyel hidrojen depolama ortamları olarak dikkat çekmektedir. Karbon nanotüpler üzerine gerçekleştirilen nispeten erken dönem çalışmalar ise yüksek depolama kapasitelerine işaret etmiş ve bu bulgular, dünya genelinde kapsamlı araştırmaların başlatılmasına öncülük etmiştir (Yu et al., 2017). Aktif karbon, fulleren, grafen ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı nano-gözenekli malzemeler, hidrojen depolama uygulamalarında potansiyel adsorbanlar olarak öne çıkmakta ve bu bağlamda bilim insanları tarafından yoğun biçimde araştırılmaktadır (Bicil, 2021).

Karbon nanoyapılar üzerinde hidrojen sorpsiyonuna yönelik son araştırmalar, hidrojen ile karbon yüzeyleri arasındaki bağlanma enerjisini artırmak amacıyla karbon malzemelere fonksiyonel gruplar veya katkı maddeleri eklenmesine yönelik önemli ilerlemeler ortaya koymuştur. Bu yaklaşımlar, yüksek yüzey alanına sahip ve geliştirilmiş adsorpsiyon bölgeleri sunan karbon nanoyapılar elde etme potansiyelini göstermektedir. Özellikle bor, flor veya lityum gibi hafif heteroatomlarla yapılan modifikasyonlar, elektron eksikliğine yol açarak karbon çerçevelerinin polaritesini artırmakta; bu durum ise hidrojen ile daha güçlü etkileşimlerin gerçekleşmesini sağlayarak depolama kapasitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunmaktadır (Yu et al., 2017).



Şekil 1.1: Karbonun allotropik formları (Bicil, 2021)

Aktif karbon (AK), çok küçük grafit kristalitleri ve amorf karbon içeren sentetik bir karbon modifikasyonu olup, gözenek çapları genellikle 1 nm'den küçük olan bu yapı çeşitli gözenek hacimleri ve 3000 m²/g'e kadar ulaşabilen yüksek özgül yüzey alanı sayesinde etkili bir adsorbent olarak değerlendirilmektedir (R. Ströbel et al. 2006). 1980'lerde gerçekleştirilen ilk çalışmalar, aktif karbonun düşük sıcaklıklarda hidrojen depolama potansiyelini incelemek amacıyla kılcal yapılarındaki depolama kapasitesinin belirlenmesiyle başlamıştır. 1990'ların başında ise Chahine ve çalışma arkadaşları, kömürün kimyasal aktivasyonu yoluyla elde edilen aktif karbonun AX21 örneğinde oda sıcaklığı ve kriyojenik koşullarda ağırlıkça %2 oranında hidrojen depolayabildiğini rapor etmiştir. Bununla birlikte, mobil hidrojen depolama uygulamaları için ağırlıkça %6'nın altında kalan adsorpsiyon değerleri yeterli görülmemekte, bu nedenle söz konusu malzemelerin sınırlarını ortaya koymak amacıyla daha kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Blackman, 2005).

Karbon nanotüpler, grafen tabakalarının silindirik biçimde sarılmasıyla meydana gelen, karbonun çok yönlü allotropik yapılarıdır (Rao et al., 2021). Nanotüplerin iç çapı yaklaşık olarak 1nm ve uzunluğu 10-100 mikrometredir. 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiştir. Tek duvarlı (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) olarak üretilebilmektedirler. Grafen levhalarının farklı biçimlerde sarılabilmesine bağlı olarak tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) koltuk, zikzak ve kiral olmak üzere üç farklı formda sınıflandırılmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), grafitte yakın özellikler gösteren ara katmanlara sahip, 50 adede kadar eş merkezli karbon tüpün birleşiminden oluşmaktadır. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesi, yapısal ve termodinamik faktörlere bağlıdır. Olası hidrojen depolama bölgeleri boru içi, boru dışı, borular arası ve

CDKNT’de duvarlar arası olarak sınıflandırılmaktadır. Üç yöntemle elde edilirler; ark boşaltma, lazer ablasyon ve kimyasal buhar çöktürme (CVD) yöntemi (Mohan et al., 2019).

Fullerenler, 1985 yılında Kroto ve çalışma arkadaşları tarafından karbonun yeni bir allotropik formu olarak keşfedilmiş; birbirine yakın moleküler yapılarıyla dikkat çeken bu bileşikler, son on yılda bilim dünyasında birçok araştırmacının ilgisini çekmiş ve elmas ile grafitten farklı, kendine özgü yapılarıyla üçüncü düzenli karbon formu olarak tanımlanmıştır (Niemann et al., 2008; Zajac and Groszek, 1997). Bu keşif, C60 ve C70 moleküllerine karşılık gelen ayrı tepe noktalarının gözlemlendiği moleküler ışın deneyleri sonucunda gerçekleştirilmiştir. Burada kütle spektrumu ana pik olarak C60’ı göstermiştir. Araştırmacılar bu simetrik ve son derece kararlı olan moleküle aynı simetri ve kararlılık ilkesini izleyen mimar B. Fuller’in onuruna “fulleren” adı verilmiştir. C60 molekülüyle ilgili en şaşırtıcı keşiflerden biri, elektron bakımından zengin olsa da, 1-6 elektronu tersine çevirebilir gibi kabul edilen ve karşılık gelen anyonları oluşturan elektronegatif bir tür gibi davranmasıdır. C60 ile ilgili başlıca sorunlardan biri, yaygın çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olması ve polar çözücülerde neredeyse çözünmez olmasıdır (Santos et al., 2010). Fullerenler, karbonun darbeli lazer veya ark deşarjı gibi yöntemlerle buharlaştırılması, inert bir gazla karıştırılması ve sonrasında yavaşça yoğunlaştırılmasıyla elde edilmektedir. Sürece metal katalizörlerin dahil edilmesi nanotüp oluşumuna yol açarken, katalizör kullanılmadığında küresel fullerenler meydana gelmektedir. Saf C60’ın büyük ölçekli üretimi ise Krätschmer ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya konmuştur. Fulleren yapısı, her ne kadar pratikte bu şekilde üretilmese de, tek bir grafen tabakasının yuvarlanmış hâli olarak düşünülebilir. Grafit, birbirine bağlı altıgen karbon atomlarından oluşan çok sayıda grafen tabakasından meydana gelirken; fullerenler, düzlemsel yapıların oluşumunu engelleyen beşgen veya kimi zaman yedigen karbon halkalarıyla karakterize edilmektedir. Fullerenler, genellikle C60 ve C70 gibi futbol topu benzeri karbon molekülleri şeklinde bulunmakta ve reaksiyon yoluyla hidrojenlenebilmektedir. Yapılan hesaplamalar, hidrojenlenmiş fullerenlerin en kararlı yapılarının C60H24, C60H36 ve C60H48 olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bileşiklerden ikincisi, adsorbe edilen hidrojenin ağırlıkça %6,3’üne karşılık gelmektedir. Ayrıca Chen ve çalışma arkadaşlarının yürüttüğü deneysel bir araştırma, 180 °C sıcaklık ve 25 bar basınç koşullarında fullerenlerin ağırlıkça %6’dan daha fazla hidrojen adsorbe edebildiğini göstermiştir (David, 2005; R. Ströbel et al. 2006).

Grafen, karbonun bağımsız bir allotropu olmayıp grafit yapısının katmanlarından biriyle özdeş, ancak izole edilmiş sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının altıgen bir kristal kafes içerisinde düzenlenmiş tek katmanlı, düzlemsel bir nano tabakadır. Bu tabaka sonlu boyutlara sahiptir ve kenarlarında farklı elementler bulunabilir. Tipik bir grafen tabakasının kimyasal formülü $C_{62}H_{20}$ olup, hidrojen atomları sallanan bağları sonlandırmak için kullanılır. Grafenler aromatik özellik göstermektedir (Li et al., 2019, R. Ströbel et al. 2006). Grafenler normalde yalnızca altıgen hücrelerden oluşurken, beşgen bir hücrenin varlığı düzlemin konik bir şekle dönüşmesine neden olur ve 12 beşgenin eklenmesiyle bir fulleren yapısı ortaya çıkabilir. Öte yandan, grafen tabakalarının zayıf van der Waals etkileşimleriyle birbirine bağlanması sonucunda ise grafenin türevi olan grafit yapısı meydana gelmektedir. İki boyutlu (2D) tek atom katmanlı bir levha olan grafen, $2630 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ düzeyine ulaşabilen yüksek yüzey alanına sahip olup heteroatomlarla kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde gaz sorpsiyonu, depolama, ayırma ve algılama gibi alanlarda çok çeşitli grafen türevleri geliştirilmiştir. Her ne kadar grafen ve türevlerinin yüzey alanları aktif karbona kıyasla daha düşük olsa da, yüksek hidrojen depolama potansiyeli sergilemeleri onları enerji depolama uygulamaları açısından dikkat çekici kılmaktadır. Tüm bu özellikler, benzer malzemelere kıyasla grafenin farklı uygulamalarda kullanılmasına avantaj sağlamaktadır. Hem endüstriyel hem de akademik açıdan grafene fazlaca ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde çeşitli hazırlama stratejileri önerilmiştir. Bunlar;

- Mekanik soyma yöntemi,
- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD),
- Sıvı fazda pul pul dökme yöntemi,
- Elektrokimyasal soyma yöntemi,
- Grafen oksit'in kimyasal indirgenmesi.

Bu yöntemler grafen tedarik eden şirketler tarafından kullanılmaktadır. Hangi yöntemin kullanılacağı uygulama alanına göre belirlenmektedir. Grafenin işlevselliği karakterize edilebilmesini oldukça kolaylaştırır. Yüzey morfolojisi SEM yardımıyla gözlemlenebilirken, optik olarak aktif olması sebebiyle basit bir optik mikroskopla gözlemlenebilir. Boşluk kusurları ve atomik yapısı TEM yardımıyla, katman sayısını karakterize edebilmek için de AFM kullanılabilir. Grafitin pul pul dökülmesi ve ara katman oluşumunun ve nihayetinde grafenin oluşumun değerlendirilmesi için XRD kullanılabilir. Yüzey alanı Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemiyle ölçülebilir (Papageorgiou et al., 2017). Grafenin kendine özgü yapısal ve mekanik özellikleri (sertlik, mukavemet,

dayanıklılık vb.), hidrojen sorpsiyonu için farklı stratejilerin geliştirilmesine imkân sağlamaktadır. Teorik çalışmalar, tek bir grafen katmanının H₂ depolaması için uygun olmadığını ortaya koymuştur. Bu nedenle, adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla birden fazla grafen levhasının ara katmanlarına hidrojenin dâhil edilmesi önerilmektedir. Örneğin, 6 Å mesafe ile ayrılmış grafen katmanlarında ara boşlukta tek bir hidrojen tabakası depolanabilmekte ve bu durum ağırlıkça %2–3 oranında H₂ alımına karşılık gelmektedir. Katmanlar arası mesafenin 8 Å'ye çıkarılması ise iki hidrojen tabakasının depolanmasına olanak tanımakta ve böylece ağırlıkça %5,0–6,5 düzeyinde H₂ kapasitesi elde edilmektedir. Ayrıca, CNT'ler ve C60 gibi nanometre ölçeğindeki ayırıcıların grafen katmanları arasındaki mesafeyi artırmak amacıyla hesaplamalı olarak uygulandığı rapor edilmiştir (Xuebin Yu et al., 2017; Szcześniak et al., 2017).

1.4 Çalışmanın Amacı

Yaklaşık 50 yıllık rezervlere sahip ve sera etkisi ile çevre kirliliğine yol açan fosil yakıtlara alternatif olarak rüzgâr, biyokütle, jeotermal ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması, artan nüfus ve sanayileşme nedeniyle her geçen gün önem kazanmaktadır. Hidrojen, küresel enerji sistemlerinde geleceğin en umut verici alternatif kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Sera gazı emisyonu ve hava kirliliği oluşturmadığı için temiz ve yeşil enerji sınıfında oldukça önemli bir yakıttır.

Yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu nedeniyle geleceğin yakıtı olarak görülen hidrojenin gaz ve sıvı depolama yöntemleri çeşitli dezavantajlar taşımaktadır; bu bağlamda katı adsorbanlarda depolama önemli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Hidrojen depolamak amacıyla fazlaca araştırılan malzemeler karbon esaslı malzemeler, metal hidritlerdir, kompleks hidritler ve metal organik kafeslerdir. Karbon bazlı nanomalzemelerden en önemli olanları aktif karbonlar/nanoaktif karbonlar, grafenler, karbon nanotüpler ve fullerenlerdir. Hidrotermal yöntemle Li-doplanmış numunelerin hidrojen depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu ve fonksiyonel grubun hidrojen depolama kapasitesini artırmada önemli olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı; ticari olarak satın alınan fullerenler öncelikle kusurlu hale getirmek, kusurlu hale gelen fullerenlerin hidrojen depolama kapasitelerini arttırmak için Li-doplamak, daha sonra grafenin matriks olarak kullanıldığı ve kusurlu Li doplu/Li dopsuz takviye malzemelerinin eklenerek yeni nanokompozit yapılar sentezlemek ve farklı

tekniklerle karakterize edip bu malzemelere enerji alanında yeni uygulama alanları kazandırmaktır. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu FTIR, BET, DTA/TG, AFM, XRD ve Nano Zetasizer cihazları ile yapılmıştır. Karakterize edilen örneklerin oda sıcaklığında ve kriyojenik sıcaklıklarda düşük ve yüksek basınçlarda hidrojen depolama kapasiteleri Hiden IMI PSI gaz depolama cihazı ile belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıkta çeşitli markalardan ticari olarak satın alınmış ve ek bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Grafen ve fulleren (% 99.9 saflıkta) Nanografi (Türkiye) firmasından; lityum nitrat (LiNO_3) Sigma-Aldrich Firmasından temin edilerek kullanılmıştır.

2.2 Metod

2.2.1 Fullerenin Öğütülmesi

Yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme sisteminin içerisine 0,5 g fulleren tartılarak ilk olarak 30 dakika, 1 saat, 4 saat ve 8 saat öğütme sürelerinde 500 rpm karıştırma hızında öğütülmüştür. Gerçekleştirilen karakterizasyon ile öğütme süresi 1 saat olarak belirlenmiş ve öğütme süresi 1 saatte sabit tutularak 250 rpm ve 750 rpm karıştırma hızında öğütme işlemi gerçekleştirilerek öğütme hızının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Her öğütme prosesinden sonra öğütme sisteminin bilyeleri önce fullerenin çözücüsü olan toluenle ve daha sonra saf su ile yıkanarak 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve kullanılmıştır ve bu şekilde bilye yüzeyinde kalmış safsızlıklar giderilmiştir (Zajac et al., 1997). Böylece fullerenler optimum şartlarda öğütülerek kusurlu hale getirilmiştir. Kusurlu hale getirilen fulleren örnekleri K-C60 olarak etiketlenmiş ve sonraki bölümlerde yer verilecek karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir.

2.2.2 Kusurlu fullerene lityum doplanması

Kusurlu fullerene, farklı konsantrasyonlarda, sıcaklıklarda ve sürelerde hidrotermal yöntemle lityum doplanmıştır. Bu amaçla, 20 mL hacimli bir hidrotermal reaktörde 0,1, 0,01 ve 0,001 M konsantrasyonlarında hazırlanan 15 mL LiNO_3 çözeltilerine 0,5 gram kusurlu fulleren eklenmiştir. Reaktördeki süspansiyon, 200 °C'de 6 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. İşlemin sonunda reaktör 6 saat soğumaya bırakılmıştır. Süspansiyon filtrelenmiş ve sırasıyla su ve etil alkol ile yıkanmıştır. Filtrat, 105 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş örneklerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri ölçülmüştür. Analiz sonucunda, en yüksek BET yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip Li-K-C60-01M-200C-6s örneği sıcaklık optimizasyonu için seçilmiştir. Sıcaklığın katkılanma üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla kusurlu fullerene 0,1 M LiNO_3 konsantrasyonunda 160, 200 ve 240 °C'de 6 saat süreyle deneyler yapılmıştır. BET yüzey

alanı ve gözenek hacmine göre optimize edilmiş örnek olarak Li-K-C60-01M-200C-6s seçilmiştir. Daha sonra zamanın doplama üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0,1 M konsantrasyonunda 200 °C'de 2, 6 ve 12 saat süreyle deneyler yapılmıştır. Bu analizler sonucunda en yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahip örnekler belirlenmiştir (Yalçınkaya et al., 2024).

2.2.3 Grafen/kusurlu fulleren/Li doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin sentezi

Matris olarak grafen, takviye edici olarak da kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren kullanılarak, grafen/kusurlu fulleren ve grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitleri ağırlıkça %1; 2,5 ve 5 oranlarında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Nanokompozit oranı 1 g olacak şekilde grafen matrisi ve takviye malzemesi olan fullerenler ayrı kaplarda 8'er mL saf su içerisinde 30 dk süresince ayrı ayrı ultrasonik banyoda tutulmuştur. 30 dk sonunda iki ayrı süspansiyon birleştirilerek 30 dk daha ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Sonrasında reaktörün içerisine koyularak 160 °C'de 12 saat reaktör içerisinde kendiliğinden oluşan basınçta sabit karıştırma hızında karıştırılarak hidrotermal yöntem ile nanokompozitler sentezlenmiştir. Sentez tamamlandıktan sonra reaktörün oda sıcaklığına gelmesi için soğutulmuştur. Reaksiyon karışımı süzölmüştür, saf su ile birkaç kez yıkanmıştır, etüvde 105 °C'de 24 saat ve vakumlu etüvde 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur (Akhila et al., 2018).

2.3 Karakterizasyon

2.3.1 BET yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini

Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örnekleri, grafen ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerle yapılan nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları Quantachrome Nova 2200e serisi BET yüzey alanı tayin cihazı kullanılarak sıvı azot ortamında (77 K) ve N₂ gazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi tüm örnekler 105 °C'de 24 saat süresince degaz edilmiştir.

2.3.2 FTIR analizleri

Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örnekleri, grafen ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerle yapılan nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak 450-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında KBr peletleri hazırlanarak elde edilmiştir.

2.3.3 XRD analizleri

XRD analizlerinin yapısal karakterizasyonunda PANalytical Empyrean difraktometresinde $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, voltaj=40 kV, akım=30 mA) ışınımı kullanılmıştır. Tüm ölçümler, oda sıcaklığında, $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ aralığında ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

2.3.4 TG analizleri

Örneklerin TG analizleri, Perkin-Elmer Diamond DTA/TG cihazı ile $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artış hızında ve inert azot gazı atmosferinde $30-1100^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.3.5 SEM/EDX analizleri

SEM analizinden önce, örnekler $20 \mu\text{A}$ akım altında 90 saniye boyunca Au/Pd ile kaplanmıştır ve ardından örneklerin morfolojik ve elementel kompozisyonları bir Zeiss EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) ile görüntülenmiştir. Örneklerin elementel kompozisyonu, 20 kV 'luk hızlandırılmış voltajda bir Bruker EDX dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.6 AFM analizleri

Örneklerin topografisindeki değişimler Nanosurf Easyscan 2 AFM cihazı ile 0 mV sabit genlik, 48 N/m alan, 190 kHz frekansta havada ve oda koşullarında “dokunma” modlu prob (Tap190AL-G) kullanılarak analiz edilmiştir. AFM cihazı ile ölçümler alınmadan önce toz örnekler $0,1 \text{ mg/mL}$ toluen içerisine alınarak ultrasonik prob sonikatörü ile 3 dakika süresince dağıtılmıştır. Dağıtılmış örneklerin $50 \mu\text{L}$ 'si mika yüzeyine enjekte edilmiş ve oda sıcaklığında çözücü uzaklaştırılmıştır.

2.3.7 Partikül boyutu analizleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Li-doplanmış kusurlu C60 (K-C60) yapılarının ve grafen matrisli ve farklı oranlarda fulleren türevleri ile katkılanmış nanokompozitlerin partikül boyutları Malvern marka Nano Zetasizer cihazı ile ölçülmüştür.

2.3.8 Hidrojen depolama analizleri

Kusurlu/kusursuz fulleren, Li-doplanmış kusurlu fulleren örnekleri, grafen ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerle yapılan nanokompozitlerinin hidrojen depolama kapasiteleri Hiden IMI PSI cihazı kullanılarak basıncın bir fonksiyonu olarak oda ve kriyojenik sıcaklıklarda ölçülmüştür.

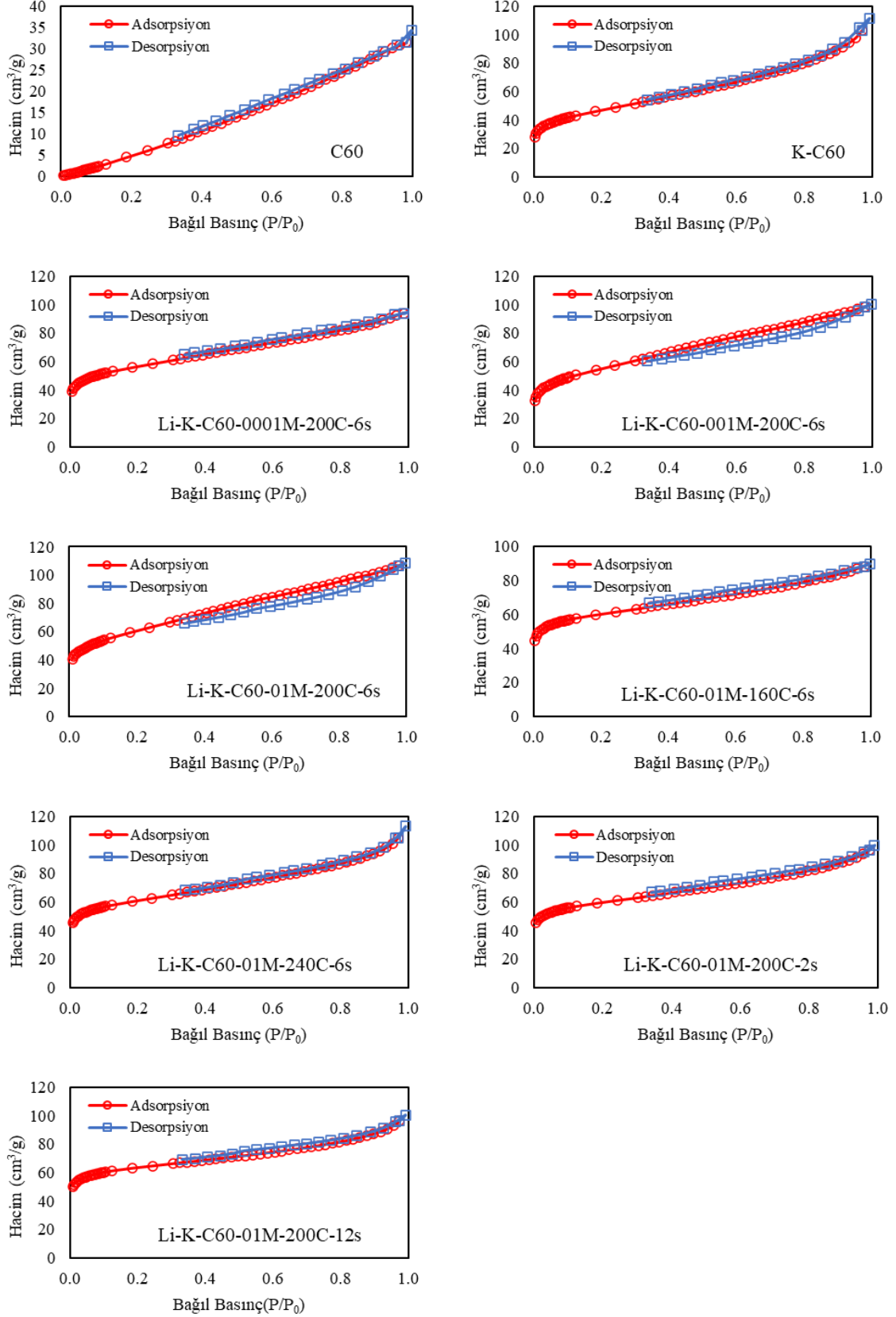
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öğütülerek kusurlu hale getirilmiş fulleren örneklerine, Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerine ve bu örneklerin karakterizasyonuna ait veriler ve her iki fulleren örneğinin kullanılmasıyla çeşitli oranlarda hazırlanan grafen/fulleren nanokompozitlerine ait veriler ve bu bulguların tartışması yer almaktadır.

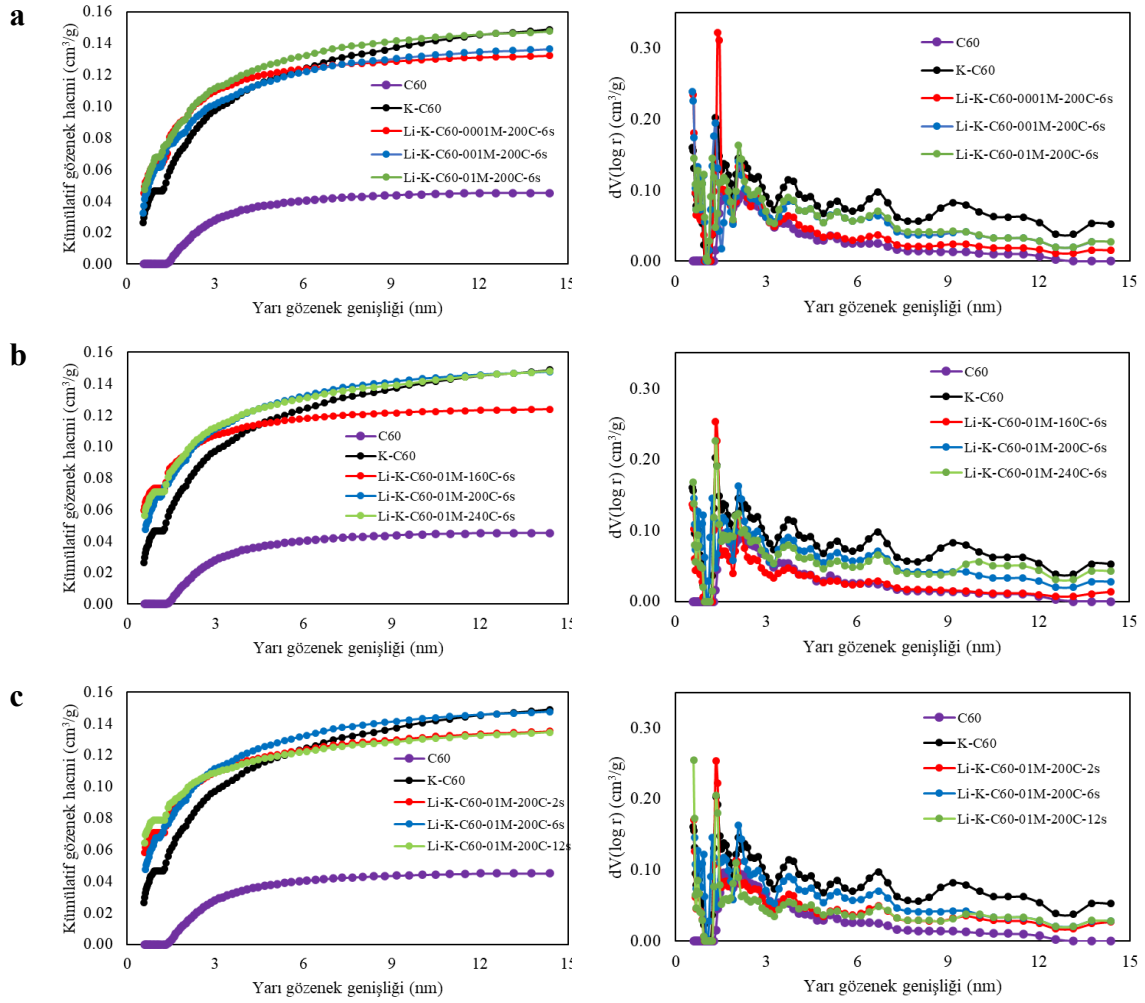
3.1 Li-doplanmış Kusurlu Fulleren Örneklerinin Karakterizasyonu

3.1.1 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri

Bu çalışmada, öğütülerek kusurlu hale getirilmiş fulleren (K-C60), hidrotermal yöntemle lityum doplanarak farklı parametrelerde sentezlenmiştir ve bu örneklerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri değerlendirilmiştir. Fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri Tablo 3.1’de özetlenmiştir ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri ve kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Deneysel çalışma üç temel parametre (konsantrasyon, sıcaklık ve süre) üzerinden yürütülmüştür. İlk aşamada, fulleren yapısına sırasıyla 0,001 M, 0,01 M ve 0,1 M derişimlerinde LiNO₃ çözeltisi ile doplama yapılmıştır ve hidrotermal işlem sabit sıcaklık (200 °C) ve süre (6 saat) koşullarında gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı analizleri sonucunda 0,1 M konsantrasyonun diğerlerine göre daha yüksek özgül yüzey alanı sağladığı (218,78 m²/g) belirlenmiştir ve bu nedenle sonraki deneysel çalışmalarda sabit konsantrasyon olarak 0,1 M tercih edilmiştir. İkinci aşamada, sıcaklık parametresi 0,1 M sabit konsantrasyon ve 6 saatlik sabit süre altında 160 °C, 200 °C ve 240 °C olacak şekilde değiştirilmiştir. BET verilerine göre, 200 °C sıcaklık koşulunda 218,78 m²/g ile en yüksek yüzey alanı elde edilmiştir, bu nedenle sonraki çalışmalarda bu sıcaklık referans alınmıştır. Son aşamada, 0,1 M LiNO₃ konsantrasyonu ve 200 °C sıcaklık sabit tutularak, hidrotermal işlem süresi 2, 6 ve 12 saat olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 12 saatlik sürede yüzey alanının maksimum seviyeye ulaştığını (239,80 m²/g) göstermiştir. Sonuç olarak, hidrotermal doplama işlemleri sonucunda optimum yüzey alanı; 0,1 M LiNO₃ konsantrasyonu, 200 °C sıcaklık ve 12 saat süre koşullarında elde edilmiştir.



Şekil 3.1: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri



Şekil 3.2: Fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi

Tablo 3.1: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

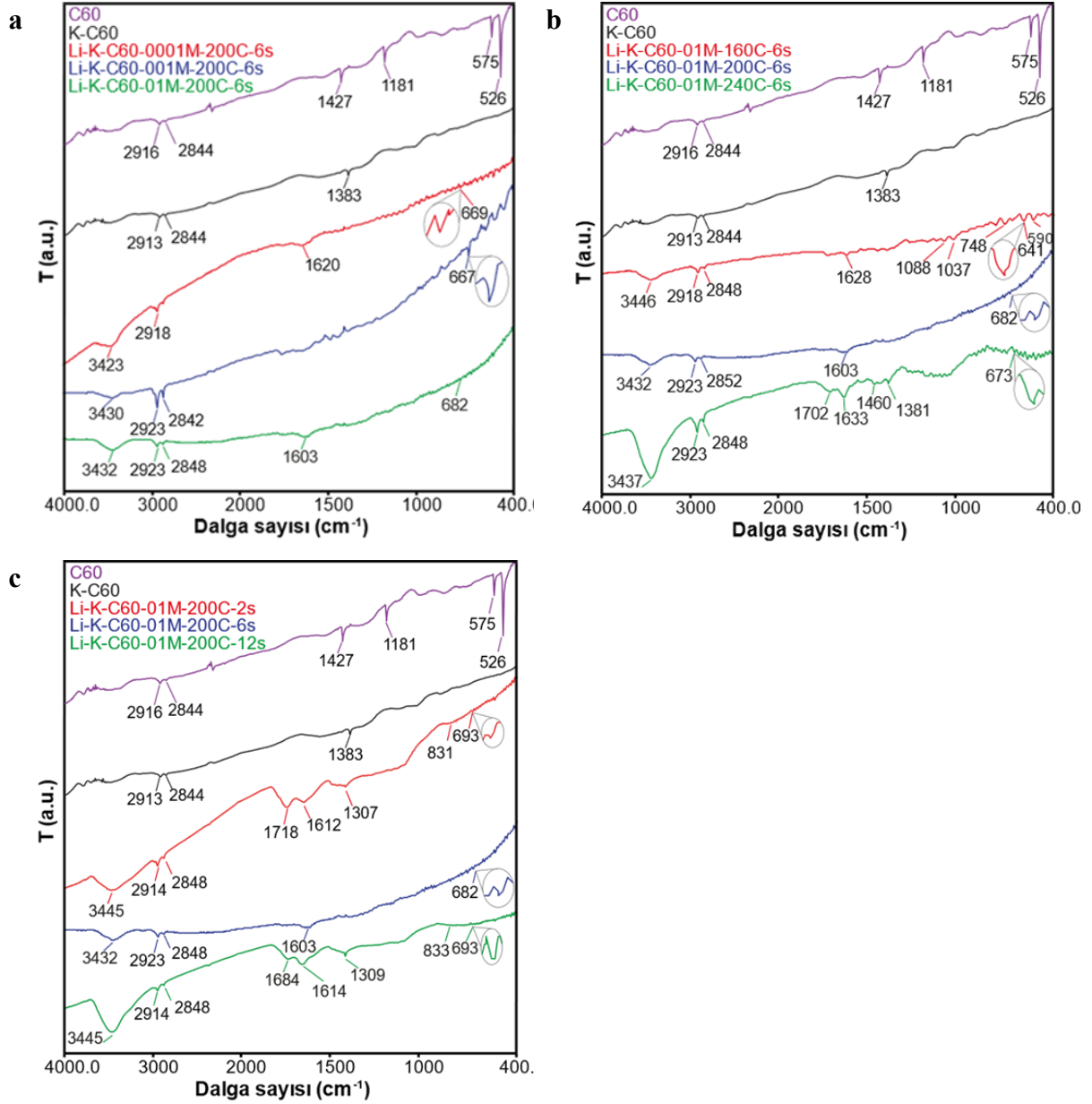
Örnekler	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{dft} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)	V_{makro} (cc/g)
C60	61,74	0,0533	0,009	0,0451	0,0361	0,0172
K-C60	168,9	0,1723	0,072	0,1509	0,0789	0,0214
Li-K-C60-0.001M-200C-6s	206,20	0,148	0,087	0,132	0,045	0,016
Li-K-C60-0.01M-200C-6s	200,40	0,155	0,084	0,137	0,053	0,018
Li-K-C60-0.1M-200C-6s	218,78	0,168	0,091	0,148	0,057	0,020
Li-K-C60-0.1M-160C-6s	211,15	0,139	0,093	0,123	0,030	0,016
Li-K-C60-0.1M-240C-6s	214,84	0,163	0,095	0,150	0,055	0,013
Li-K-C60-0.1M-200C-2s	217,57	0,154	0,092	0,135	0,043	0,019
Li-K-C60-0.1M-200C-12s	239,80	0,155	0,099	0,135	0,036	0,020

3.1.2 FTIR analizleri

FTIR spektrumları, fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin yapılarında ve atomları arasında meydana gelen değişiklikleri açıklamak için önemli bilgiler

sağlar. Anafcheh 2019 yılında yaptığı teorik çalışmada lityum doplama işleminin fullerenin yapısındaki C-C bağ uzunluğunun genişlemesine yol açtığını rapor etmiştir. Lityumun fulleren yapısına yerleşmesinin fullerenin kafes yapısının geometrik konfigürasyonunu değiştirdiğini, bunun sonucu olarak da fullerenin kararlılığını ve çeşitli özelliklerinin etkilenebileceğini göstermiştir (Anafcheh, 2019). Çalışmanın bu aşamasında C60 moleküllerinin çeşitli şartlarda lityum ile doplanmasıyla değişen özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Lityum, düşük enerjili karakteristik X-ışınları (54 eV) yayar, bu da geleneksel EDX dedektörlerinin bu emisyonları etkili bir şekilde yakalamasını zorlaştırır (Hovington et al., 2016). Bu sebeple doplama işleminin gerçekleştiğini göstermek için FTIR spektrumlarından faydalanılacaktır. FTIR spektrumlarında özellikle 600-700 cm^{-1} aralığındaki Li-O bağlarının varlığı, -OH fonksiyonel grubunun varlığı 1300-1400 cm^{-1} band aralığındaki piklerin varlığı aranacaktır. Şekil 3.3, fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Fulleren genellikle 1427, 1182, 576 ve 527 cm^{-1} 'de dört bantla karakterize edilir (Gromov et al., 2003). Kusurlu fulleren spektrumunda, bu bantlar kaybolmuştur ve 1383 cm^{-1} 'de yeni, küçük ve keskin bir bant gözlemlenmiştir. Bu, C60'ın yapısal formunun 1 saatlik bilyeli öğütme ile kusurlu bir forma dönüştüğünü göstermektedir. 1383 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant, sp^2 ve sp^3 hibridizasyonunun bir arada bulunmasıyla ilişkili C-C titreşim moduna atfedilmiştir ve ayrıca bu bandın C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelebileceği düşünülmüştür (Doğan et al., 2025). Kusurlu fulleren örneklerinin hidrotermal yöntemle lityum doplanması sırasında özellikle 3300 cm^{-1} 'de yapıda önemli değişimlerin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu değişim literatürde hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle sentezlenen karbon türevi malzemelerin yapısında hidroksil gruplarının varlığına ve hatta karboksil gruplarının oluşumuna bağlanmıştır (Kızılduman et al., 2021). Ayrıca lityum doplama işleminin fulleren yapısındaki C-C bağ uzunluğunun genişlemesine yol açtığı, fulleren kafes yapısının geometrik konfigürasyonunu değiştirdiği ve bunun sonucunda fullerenin kararlılığını ve çeşitli özelliklerini etkileyebileceği gösterilmiştir (Anafcheh, 2019). Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, kusurlu fullerenin hidrotermal karbonizasyonu ile 3330-3340 cm^{-1} aralığındaki hidroksil piklerinin yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Yine doplanmış örneklerin FTIR spektrumlarında 650-690 cm^{-1} aralığında Li-O bantlarına ait 3 titreşim bandı gözlenmiştir. Bu bantlar, kusurlu fullerenlerin lityum doplanmış olduğunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 3.3 ayrıca konsantrasyon, sıcaklık ve zamanın kusurlu fullerenlerin lityum doplanmış olması üzerindeki etkisini göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde,

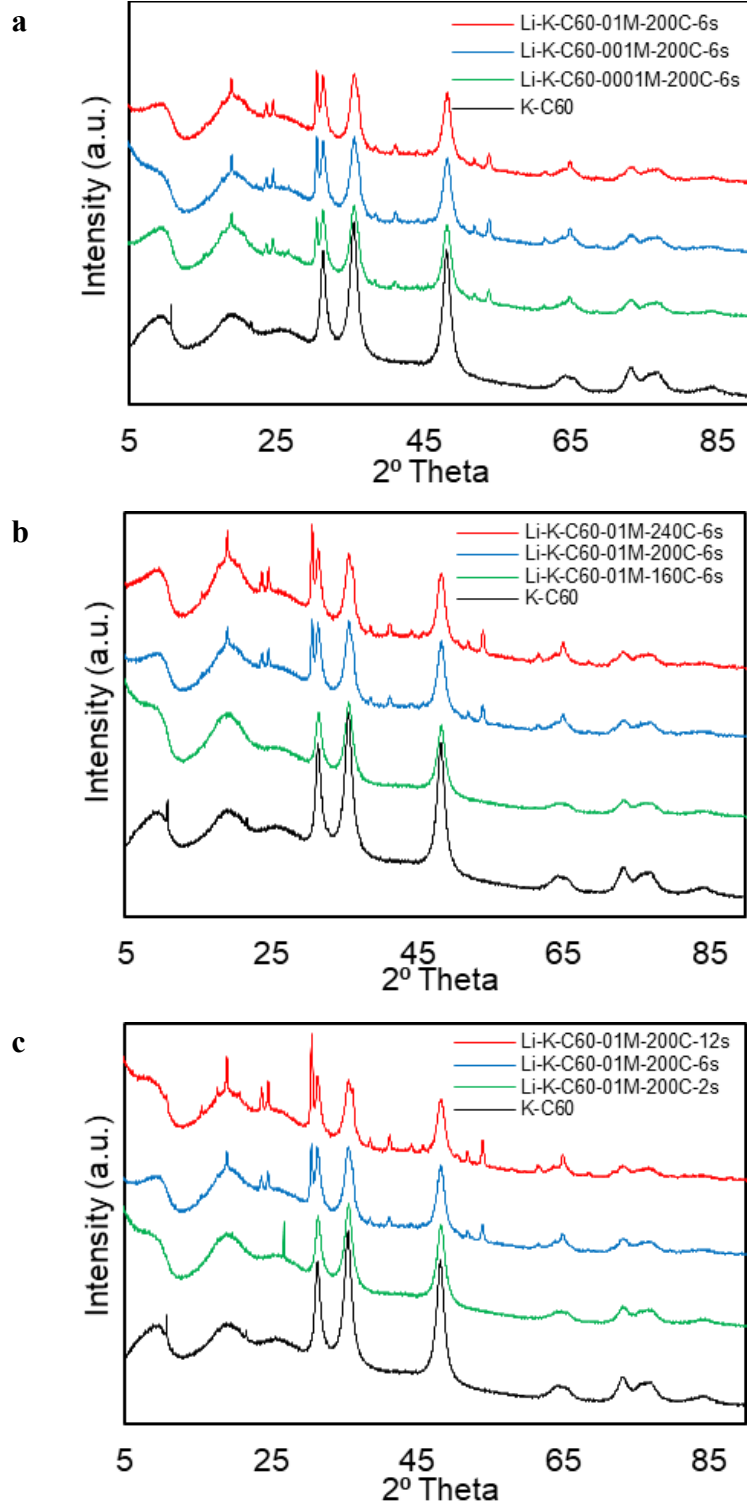
doplanmış örneklerin hidroksil ve Li-O bantları daha belirgin hale geldiği görülmüştür. Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinde 2923 ve 2852 cm^{-1} civarındaki bantlar genellikle sp^3 hibrit karbonlarından kaynaklanan C-H gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. Ayrıca Li-doplanmış örneklerde 1610-1630 cm^{-1} aralığında LiNO_3 kaynaklı titreşimler gözlenmektedir.



Şekil 3.3: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda FTIR spektrumları

3.1.3 XRD analizleri

Bu çalışma kapsamında kusurlu fulleren (K-C60) yapısı hidrotermal yöntemle farklı konsantrasyon, sıcaklık ve süre koşullarında lityum doplanarak modifiye edilmiştir, ve doplama sonrası yapısal dönüşümler X-ışını kırınım (XRD) analizi ile incelenmiştir. Şekil 3.4, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin XRD desenlerini göstermektedir. XRD desenleri, katkılama parametrelerinin kristalin yapı üzerindeki etkilerini anlamak üzere üç ayrı grafik halinde değerlendirilmiştir. İlk olarak konsantrasyon parametresi incelendiğinde (0,001 M, 0,01 M, 0,1 M LiNO₃; sabit sıcaklık: 200 °C, süre: 6 saat), doplanmamış K-C60 örneği geniş ve düşük şiddetli pikler sergileyerek karakteristik olarak amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Lityum doplamasıyla birlikte özellikle 0,01 M ve 0,1 M konsantrasyonlarında pik yoğunluklarının artması ve daha keskin kırınım desenlerinin oluşması, doplamanın kristal yapının yeniden düzenlenmesini teşvik ettiğini göstermiştir. Özellikle 0,1 M konsantrasyona sahip örnekte $2\theta \approx 26-28^\circ$ ve $42-44^\circ$ civarında ortaya çıkan yeni ve belirgin pikler, doplamaya bağlı olarak yeni kristalin fazların oluştuğunu düşündürmektedir. İkinci olarak sıcaklık parametresi (160 °C, 200 °C, 240 °C; sabit konsantrasyon: 0,01 M, süre: 6 saat) ele alındığında, 160 °C'de amorf karakter hâkimken, 200 °C ve 240 °C sıcaklıklarda kristalin fazlara ait piklerin netleştiği ve desenin daha belirgin hâle geldiği görülmüştür. Bu sıcaklık, katkılamanın etkin şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır ve yapının yeniden kristallenmesine olanak tanımıştır. Son olarak süre parametresi (2 saat, 6 saat, 12 saat; sabit sıcaklık: 200 °C, konsantrasyon: 0,01 M) değerlendirildiğinde, 2 saatlik işlem süresinde doplamanın henüz tamamlanmamış olduğu, piklerin düşük şiddetli ve geniş yapıda kaldığı görülmüştür. 6 saatlik ve sonrasında özellikle 12 saatlik işlem süresiyle birlikte pik yoğunlukları artmıştır, yapının kristalinlik seviyesi yükselmiştir ve daha net bir XRD profili elde edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, lityum doplaması kusurlu fulleren yapısında belirgin bir yeniden kristallenmeye neden olmaktadır ve doplama miktarı, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin uygun aralıkta tutulması yapının düzenli kristalin özellikler kazanmasını sağlamaktadır. Özellikle 0,01 M lityum konsantrasyonu, 200 °C sıcaklık ve 12 saat süre ile yapılan doplamada yapının kristalinliği artmıştır; XRD desenlerinde belirgin ve keskin pikler elde edilmiştir.



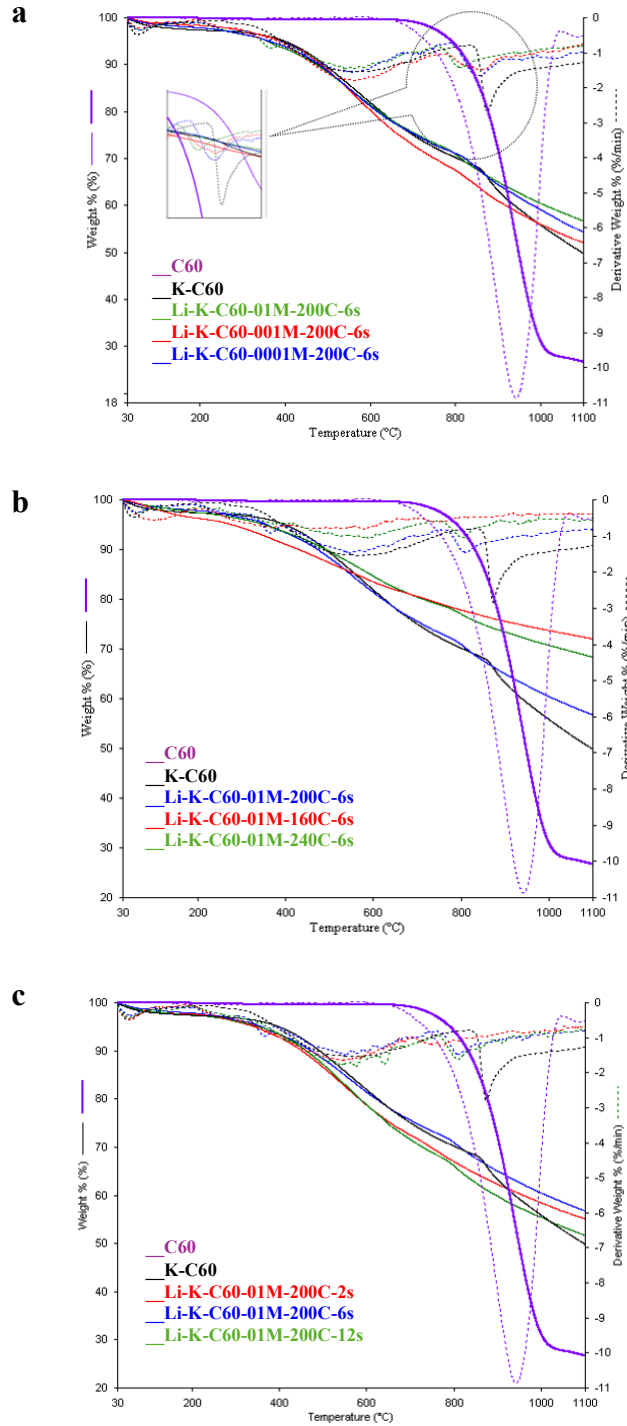
Şekil 3.4: Kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda XRD desenleri

3.1.4 TG analizleri

Termogravimetrik analiz (TGA), saf maddeler ve en az iki bileşenden oluşan kompozit malzemeleri karakterize etmek için çok önemli bir tekniktir ve malzemelerin termal kararlılıkları, safsızlıkları ve kalitesi hakkında fikir verir. TGA, ısıtıldıkça malzemelerdeki

kütle değişikliklerini ölçerek termal özelliklerin değerlendirilmesine ve safsızlıkların tanımlanmasına olanak tanır. Yöntem, örnek kütlesi, ısıtma hızı ve gaz ortamı gibi koşullar TG profillerinde farklılık yaratır. Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin inert nitrojen atmosferindeki termogramları Şekil 3.5’de gösterilmiştir ve bu termogramlardan hesaplanan termal kararlılık parametreleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Fulleren termogramından, %73,1’lik bir kütle kaybıyla yaklaşık 850 °C’de tek bir basamakta ayrıştığı ve amorf karbona dönüştüğü görülmektedir. Cataldo (2002), fullerenin inert nitrojen atmosferinde 1000 °C’ye kadar kaydedilen termogramda ihmal edilebilir kütle kaybıyla dikkate değer termal kararlılık gösterdiğini bildirmiştir (Cataldo, 2002). Fullerenin termal kararlılığının kusurlu yapının oluşumuyla azaldığı ve iki adımda ayrıştığı belirlenmiştir. Bu sonuç, termal ayrışma özelliklerinin uygulanan özel koşullar ve değişikliklerden etkilendiğini ortaya koymaktadır. İlk adım 564 °C’de %26,27’lik bir kütle kaybıyla sonuçlanmıştır ve ikinci adım 848 °C’de %17,75’lik bir kütle kaybıyla sonuçlanmıştır. Hidrotermal yöntemle Li-doplanmış kusurlu fullerenin ayrışma adımlarının yapıdaki safsızlıklar ve nem nedeniyle arttığı, ancak diğer termal ayrışma sıcaklıklarında önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin termogramları Şekil 3.5a’da sunulmuştur. Li-K-C60-01M-200C-6s, Li-K-C60-001M-200C-6s ve Li-K-C60-0001M-200C-6s’in ilk ayrışma adımı 59-65 °C aralığında birbirine yakın sıcaklıklarda, ikinci ayrışma adımı 573-593 °C aralığında ve üçüncü ayrışma adımı ise 810-865 °C aralığında gerçekleşmektedir. 1100 °C’deki rezidü miktarları da birbirine yakın olup %52-57 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar, kusurlu fullerenlerin hazırlanmasıyla fullerenlerin termal kararlılığının azaldığını, ancak Li-doplanmış kusurlu fullerenlerin termal kararlılığında kusurlu fullerenlere kıyasla önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Benzer bir durum, Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin farklı sıcaklık ve sürelerdeki termogramlarında da görülmektedir. Lityum ile farklı sıcaklıklarda doplanmış Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-240C-6s’nin ilk ayrışma adımı 60-101 °C aralığında birbirine yakın sıcaklıklarda, ikinci ayrışma adımı 480-595 °C aralığında ve üçüncü ayrışma adımı 733-810 °C aralığında gerçekleşmiştir (Şekil 3.5b ve Tablo 3.2). 1100 °C’deki kalıntı miktarları %56-72 arasında değişmektedir. Yine farklı zaman dilimlerinde lityum ile doplanmış Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-240C-6s’in ilk ayrışma adımının birbirine çok yakın sıcaklıklarda (59-64 °C) gerçekleştiği, ikinci ayrışma adımının 575-593 °C arasında, üçüncü ayrışma adımının ise 740-810 °C arasında gerçekleştiği görülmektedir

(Şekil 3.5c). 1100 °C'deki rezidü miktarları da yaklaşık olarak aynıdır ve %51-56 arasında değişmektedir.



Şekil 3.5: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin a) farklı konsantrasyonlarda, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı zamanlarda TG ve d[TG] termogramları

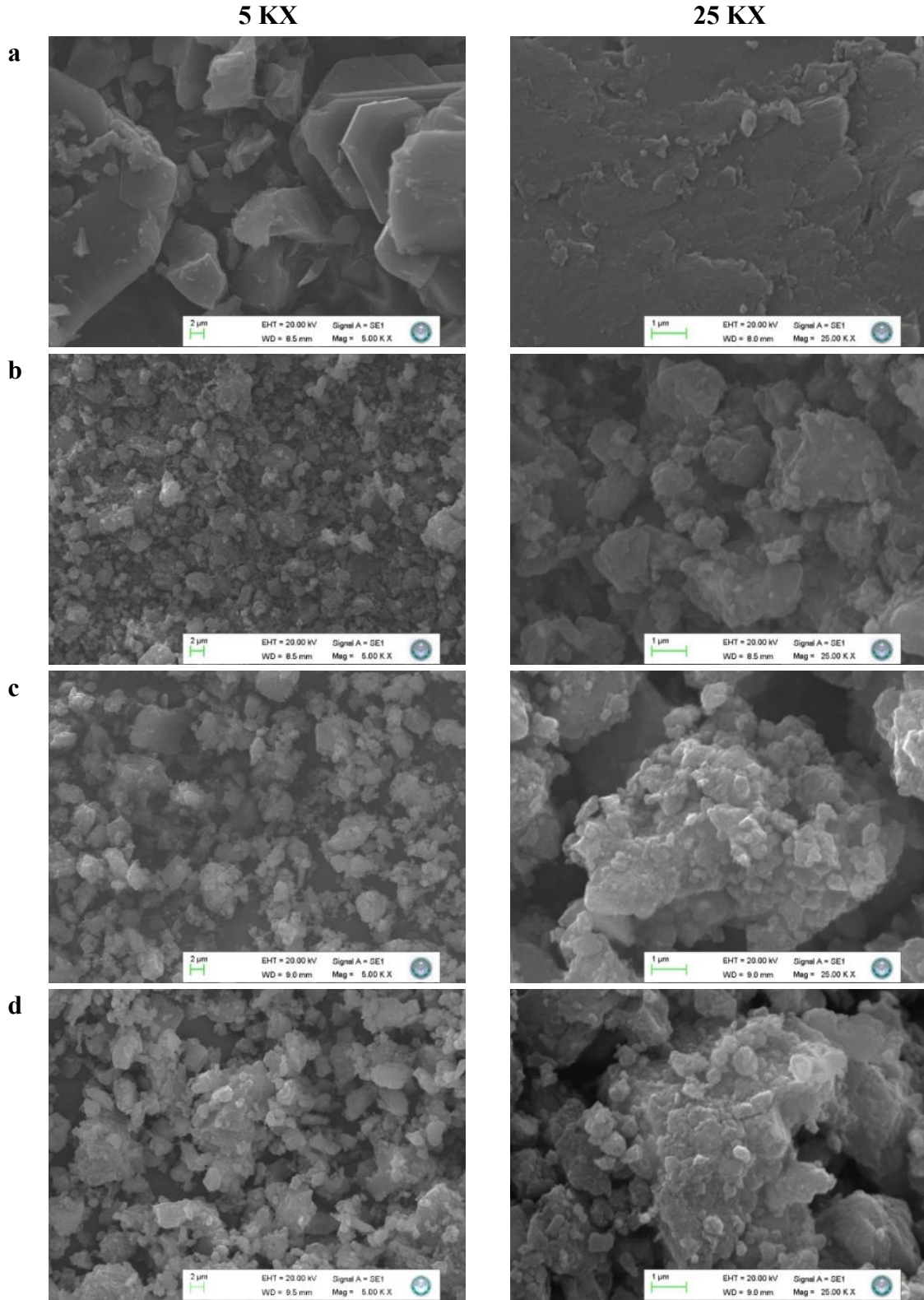
Tablo 3.2: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin TG ve d[TG] analizlerinden elde edilen termal kararlılık verileri

Örnekler	T _{max1} (°C)	ΔY (%)	T _{max2} (°C)	ΔY (%)	T _{max3} (°C)	ΔY (%)	Rezidü 1100 °C (%)
C60	944,1	73,10	---	---	---	---	26,68
K-C60	564,3	26,27	848,1	17,75	---	---	49,85
Li-K-C60-0001M-200C-6s	65,4	1,49	573,0	29,30	865,3	16,92	52,10
Li-K-C60-001M-200C-6s	59,3	2,06	541,6	26,85	812,4	17,04	54,35
Li-K-C60-01M-200C-6s	64,3	2,09	575,1	24,78	810,2	16,32	56,73
Li-K-C60-01M-160C-6s	101,2	3,72	480,0	15,25	733,2	8,88	72,03
Li-K-C60-01M-240C-6s	60,6	2,64	595,5	18,40	803,0	10,73	68,34
Li-K-C60-01M-200C-2s	61,7	2,010	593,3	24,90	740,2	17,67	55,12
Li-K-C60-01M-200C-12s	59,1	2,60	578,5	28,21	810,0	17,49	51,68

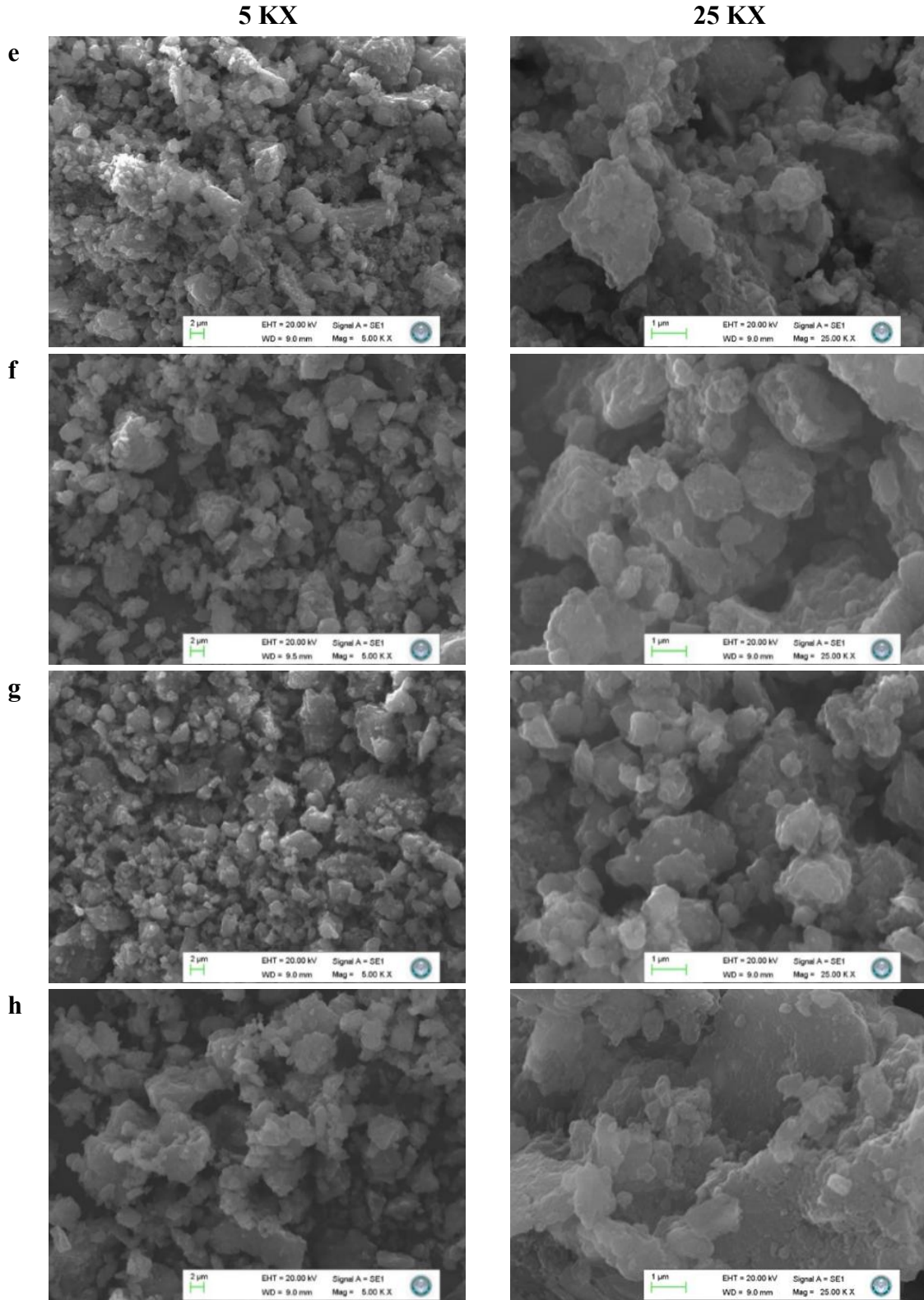
3.1.5 SEM/EDX analizleri

Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla örneklerin yüzeyi 5000X ve 25000X büyütülmüş ve SEM mikrogramları sırasıyla 2 µm ve 1 µm'ye ölçeklendirilmiş ve tüm görüntüler SE1 dedektörü ile 20 kV hızlandırma voltajında ve yaklaşık 9,0-9,5 mm çalışma mesafesinde (WD) analiz edilmiştir. Kusurlu fullerenlerin farklı konsantrasyonlarda, sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde Li doplanmasıyla elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Fulleren molekülleri nanoyapılı parçacıklardır, ancak yapılarındaki van der Waals kuvvetlerinin etkisi nedeniyle bir arada bulunma eğilimindedirler. Bu parçacıklar o kadar güçlü kümelenmiştir ki bir araya gelerek düzenli şekilli toplu kristaller veya yarı kristaller oluşturma olasılıkları yüksektir ve literatürde belirtildiği gibi bu kristalografik yapıları ayrı ayrı görüntülemek ve ortalama parçacık boyutunu belirlemek neredeyse imkansızdır (Zhu et al., 2004). Şekil 3.6a'da verilen saf fullerenin yüzey morfolojisi literatürle tutarlıdır ve düzensiz mikrokristalografik yapıya sahip aglomeralardan oluşmaktadır, ancak diğer örneklerle kıyasla daha pürüzsüz ve homojen bir yüzey yapısına sahip olduğu düşünülmektedir. Fulleren öğütüldüğünde, yapısal düzensizlikler içerdiği için parçacık boyutunda değişiklikler gözlenmiştir ve kusurlu fulleren parçacıklarının tane boyutu, mikrokristalografik fullerene kıyasla çok küçük boyutlara ulaşmıştır ve amorf bir görünüm kazanmıştır (Doğan et al., 2025). Li-doplanmış fulleren örneklerinin yüzeyinde değişiklikler beklenir. Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin, Li konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinden bağımsız olarak hem 5000X hem de 25000X büyütme görüntülerinde kusurlu fullerene kıyasla daha büyük parçacıklara sahip olduğu gözlemlenmiştir. Başka bir deyişle, farklı boyutlardaki parçacıkların

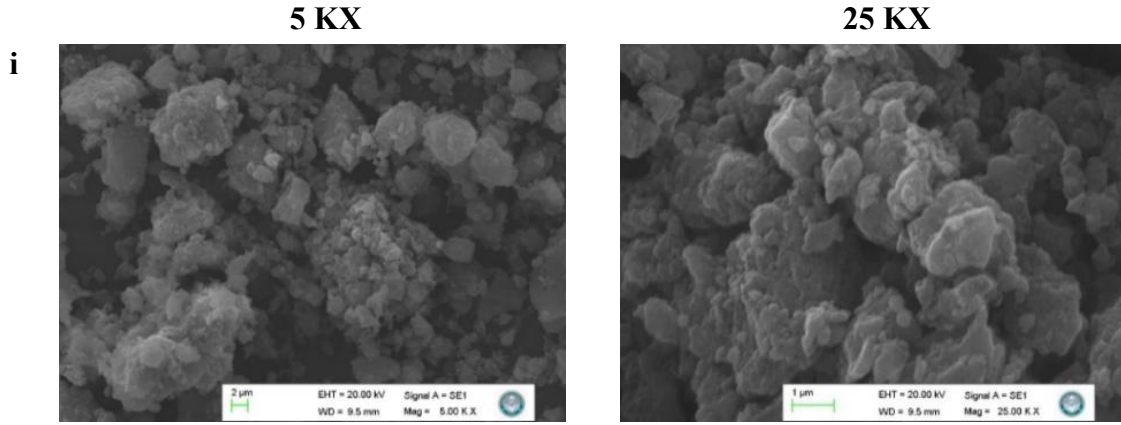
agglomerasyonu veya küçük parçacıkların büyük parçacıkların yüzeyine yapışarak kümeleşmesi, lityumun kimyasal katkılanmasına bağlanabilir veya doplama işleminin gerçekleştirildiği yüksek sıcaklık hidrotermal yönteminin bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Şekil 3.6c ve 3.6d'de verilen örneklerin düşük lityum konsantrasyonunun etkisiyle kümeleşme eğiliminde olduğu ve özellikle 25000X büyütme ile elde edilen görüntülerde parçacıkların kusurlu fullerene göre kümelendiği gözlenmiştir. Diğer tüm reaksiyon koşulları aynı olmakla birlikte, Li konsantrasyonu arttıkça kümelenme eğiliminin azaldığı görülmüştür (Şekil 3.6e). Bu durum, lityum iyonlarının fullerene daha fazla entegre olmaları nedeniyle parçacıkları dağıtabileceğini düşündürmektedir. Lityum katkılama işlemine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, Şekil 3.6e, 3.6f ve 3.6g'de verilen mikrogramlar birbirleriyle karşılaştırıldığında, Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin agglomerasyon eğiliminin sıcaklık arttıkça azaldığı anlaşılmıştır. 200 °C'de 0,1 M Li çözeltisi ile gerçekleştirilen katkılama işlemine zamanın etkisi 2 saat, 6 saat ve 12 saat süreyle incelenmiş ve bu örneklerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.6h, 3.6e ve 3.6i'de verilmiştir. Hidrotermal yöntemin farklı reaksiyon sürelerinde Li ile katkılanan örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey morfolojisinde önemli değişimler gözlenmektedir. 2 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen örnekteki parçacıkların belirgin bir şekilde bir araya gelme ve kümelenme eğiliminde olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin 6 saate uzatılmasıyla bu kümelenme eğilimi azalmış ve daha homojen bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. 12 saatlik periyotta sentezlenen örnek en az agglomerasyon eğilimi göstermiştir. Çalışmanın temel amacı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılacak yapıları geliştirmek ve Li-doplama ile bu kapasiteyi artırmadaki rolünü ortaya koymaktır. Ölçümler sonucunda Li-K-C60-01M-200C-12s'nin en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum yüzey morfolojisi ile hidrojen depolama kapasitesi arasında bir korelasyon olabileceğini düşündürmektedir. Özellikle daha düzenli ve homojen yüzey yapılarının hidrojenin yüzeye adsorpsiyonu ve difüzyonu açısından avantaj sağlayabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 3.6: a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin SEM görüntüleri



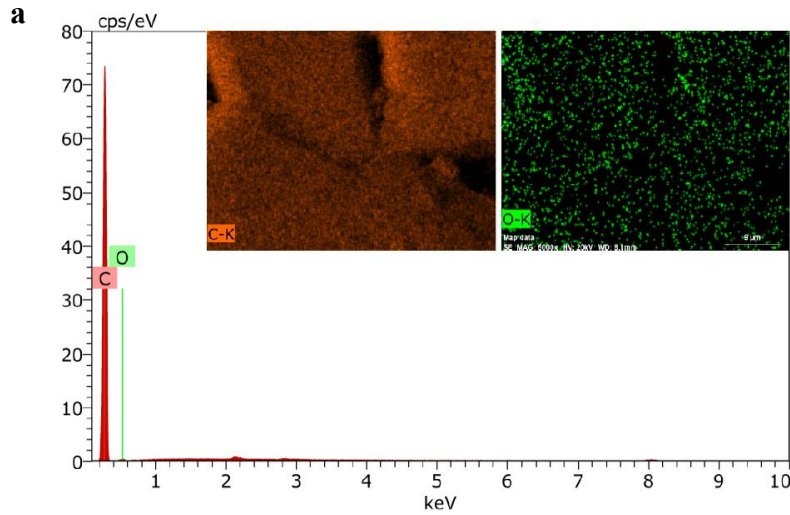
Şekil 3.6 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin SEM görüntüleri



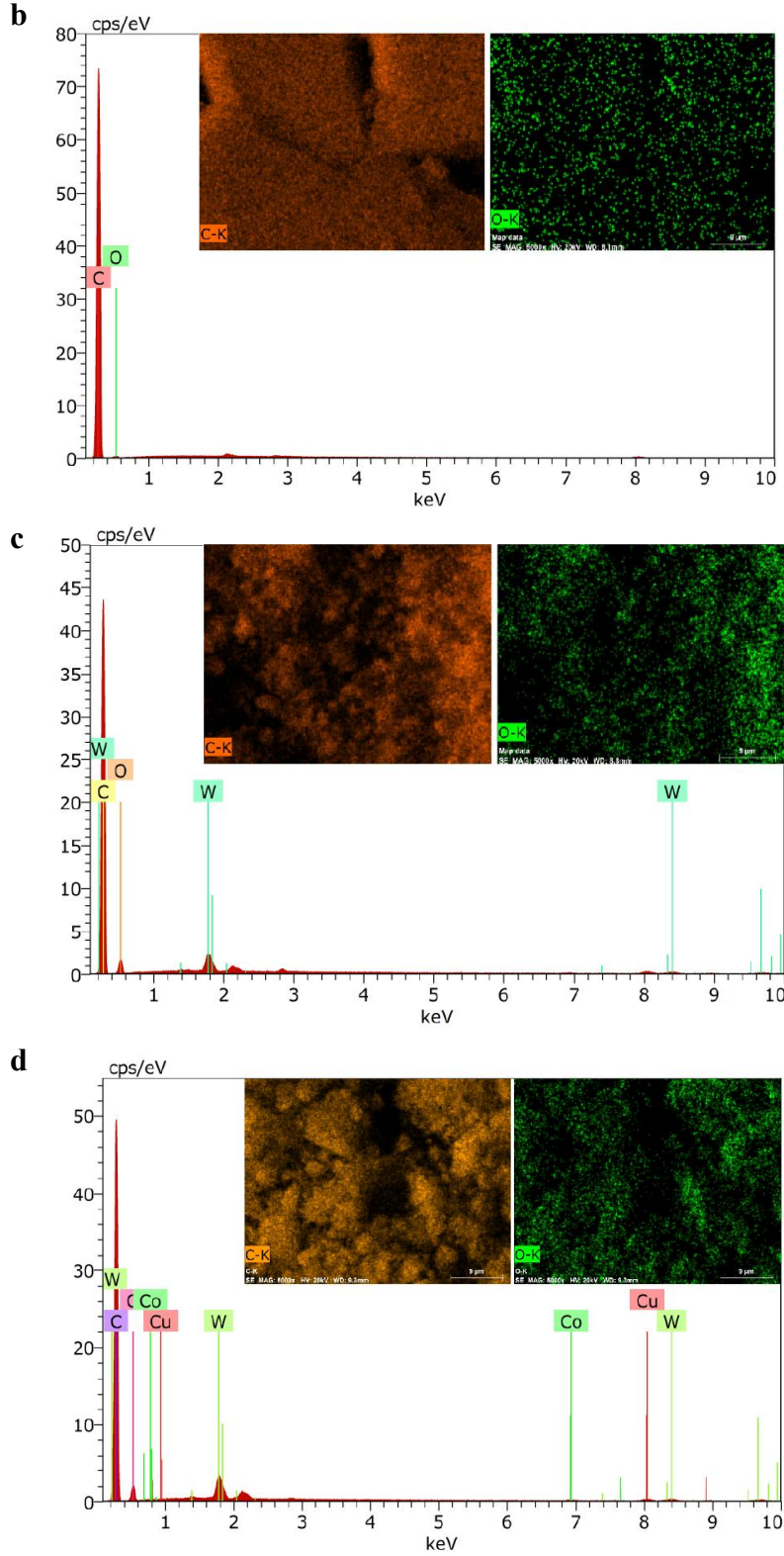
Şekil 3.6 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin SEM görüntüleri

Kusurlu fullere Li doplanması ile elde edilen örneklerin farklı konsantrasyon, sıcaklık ve reaksiyon sürelerindeki EDX dedektörü ile belirlenen EDX spektrumları ve element dağılım haritaları Şekil 3.7’de, % element bileşimleri ise Tablo 3.3’de özetlenmiştir. EDX analizinden önce örneklerin yüzey iletkenliğini arttırmak için altın/paladyum (Au/Pd) kaplama işlemi uygulanmıştır. EDX spektrumunda kaplama malzemesi olarak kullanılan Au ve Pd’ye ait karakteristik pikler sırasıyla yaklaşık 9,71 keV (Au-L α) ve 2,84 keV’de (Pd-L α) gözlenmiştir. Bu pikler sadece kaplamadan kaynaklanmaktadır ve örneklerin gerçek element bileşimine ait olmadıkları için bileşim değerlendirilirken analizden çıkarılmıştır. Spektrumun yorumlanmasında sadece örneğe özgü elementler dikkate alınmıştır ve kaplama malzemesinden kaynaklanan sinyaller analizden çıkarılmıştır. EDX analizi ile özellikle kusurlu fulleren örneklerinin karbon (C) ve oksijen (O) içerikleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır ancak lityum doplanmasına bağlı lityum (Li) yüzdesi ile ilgili veri verilmemiştir. Çünkü SEM/EDX ile Li elementinin tespiti mümkün değildir (Oleshko et al., 2020). Saf fullerenin EDX spektrumu incelendiğinde yapısının neredeyse tamamen C (%97,36 ağırlık) ve çok az O (%2,64 ağırlık) içerdiği görülmüştür. Kusurlu fulleren yapısında %82,60 ağırlıkta C ve %9,76 ağırlıkta O bulunmuştur. Karbon miktarındaki bu azalma, 1 saat süreyle gerçekleştirilen bilyeli öğütme işleminden sonra artan oksijen içeriğiyle ilişkilidir ve bu durum literatürde öğütme sonrasında oksijenin hem yüzeye hem de karbonlu malzemelerin tüm bloklarına bağlanabileceği bildirilmiştir (Yuan et al., 2023). Ayrıca, kusurlu fullerenin element bileşiminde %5,17 ağırlık oranında tungsten (W), %2,13 ağırlık oranında bakır (Cu) ve %0,35 ağırlık oranında kobalt (Co) gözlenmiştir. Bu metallerin varlığı, öğütme işlemi sırasında kullanılan yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücüden kaynaklanan bir kontaminasyon olarak, öğütme süresine ve hızına bağlı

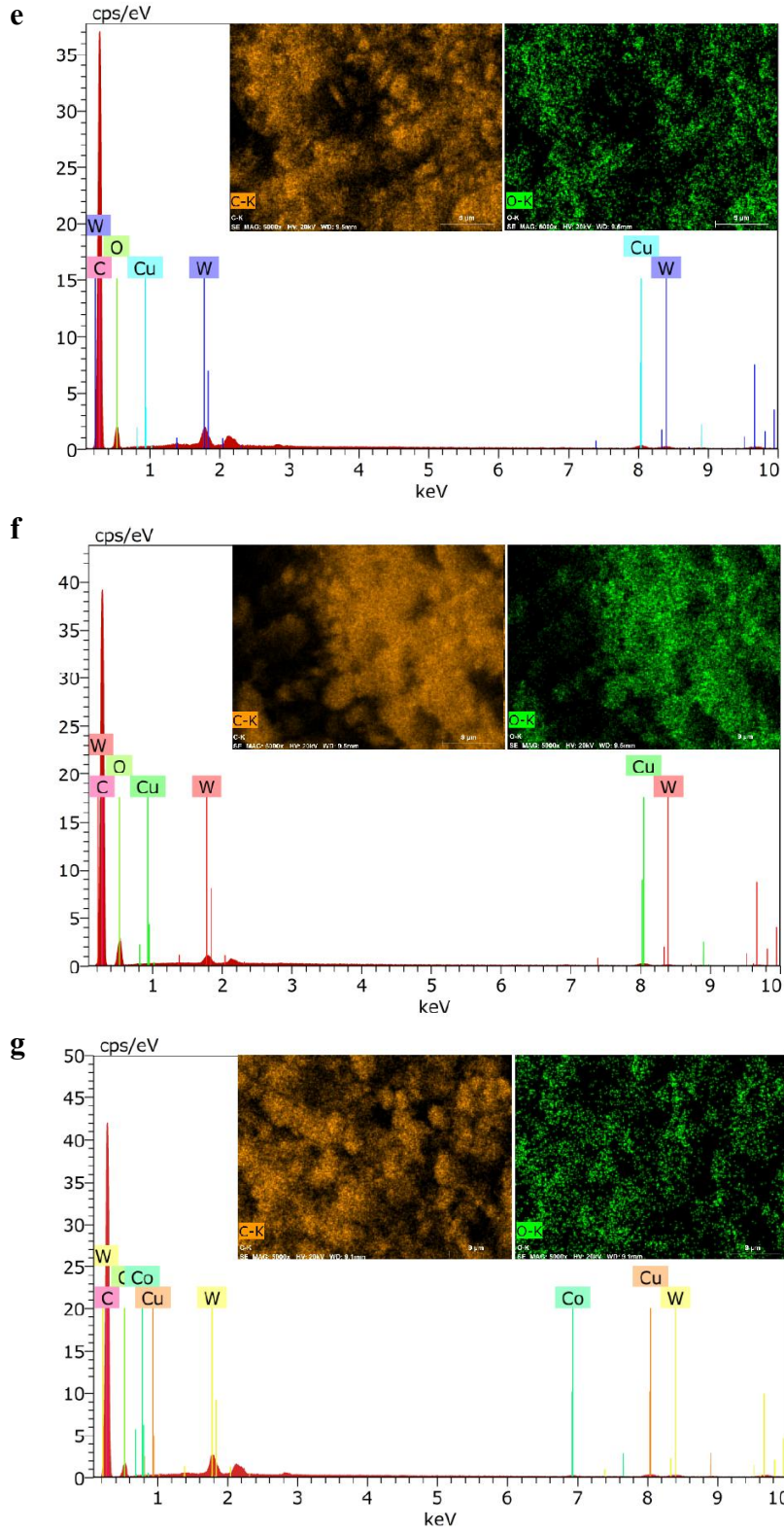
olarak açıklanmıştır (Doğan et al., 2025). Lityum doplama işleminden sonra hemen tüm örneklerin karbon içeriğinin azaldığı, oksijen içeriğinin ise arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen doplama işleminde kusurlu fullerenin yapısına daha fazla oksijen atomunun dahil edilmesiyle açıklanabilir. Kusurlu fullerenin farklı konsantrasyonlarda Li ile katkılanması sırasında, Li çözeltisinin konsantrasyonu 0,001 M'den 0,1 M'ye arttıkça karbon içeriğinin azaldığı (%82,95>%80,66>%80,40) ve oksijen içeriğinin arttığı (%10,46~%10,45<%11,96) gözlenmiştir. Bu sonuçlar, oksijen içeriğinin daha fazla Li etkileşimi ile arttığını gösterebilir. Kusurlu fullerenin farklı sıcaklıklarda Li ile doplanması için elde edilen sonuçlarda, sıcaklık arttıkça karbon içeriğinin arttığı (%78,85<%80,40<%81,81) ve oksijen içeriğinin azaldığı (%14,11>%11,96>%9,67) gözlenmiştir. Lityum konsantrasyonunun sabit olduğu bu durumda artan karbon içeriği, sıcaklık arttıkça hidrotermal yöntemle oluşan karbonizasyonun bir sonucu olabilir ve % elementel kompozisyon dikkate alındığında, artan karbon miktarına bağlı olarak oksijen yüzdesinin azaldığı söylenebilir. Tablo 3.3'de verilen farklı reaksiyon sürelerinde kusurlu fullerenin Li doplanması sonuçları incelendiğinde, uzun süreli doplamada (12 saat) karbon miktarının azaldığı, oksijen miktarının ise arttığı görülmektedir. Bu durum, daha uzun reaksiyon sürelerinde yüzeyin daha fazla oksidasyona uğramasıyla açıklanabilir.



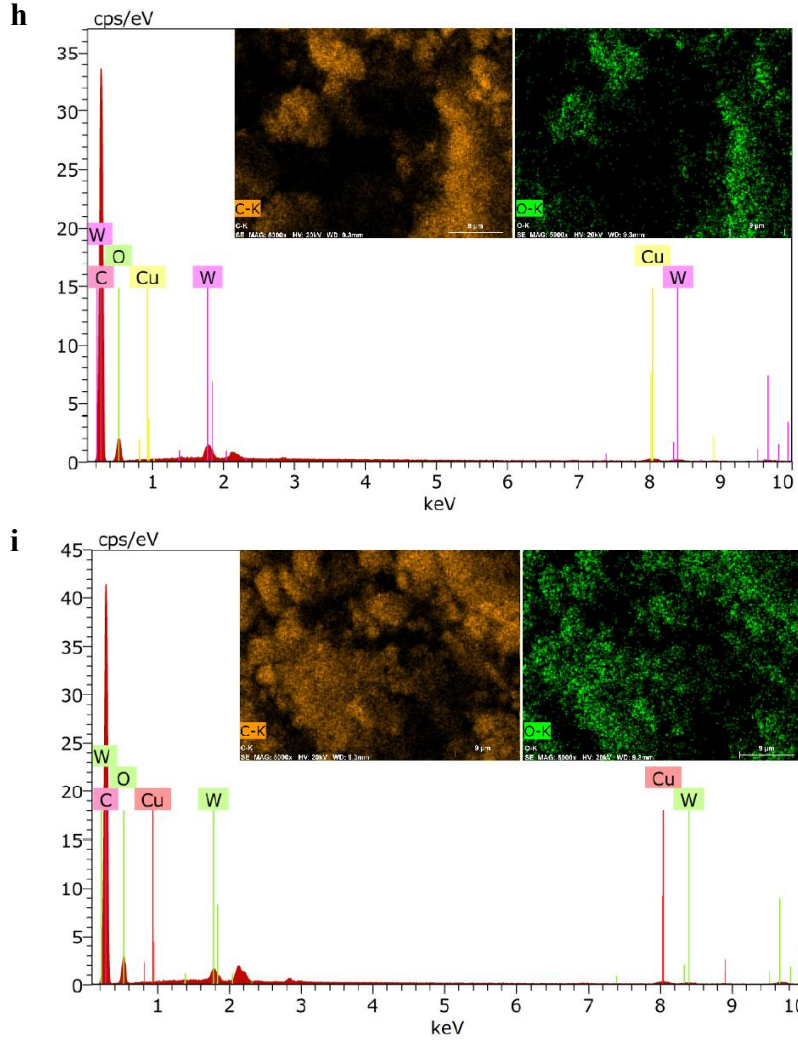
Şekil 3.7: a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s ve i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin EDX spektrumları ve elementel haritalandırılması



Şekil 3.7 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s ve i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin EDX spektrumları ve elementel haritalandırılması



Şekil 3.7 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s ve i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin EDX spektrumları ve elementel haritalandırılması



Şekil 3.7 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s ve i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin EDX spektrumları ve elementel haritalandırılması

Tablo 3.3: Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin % element bileşimleri

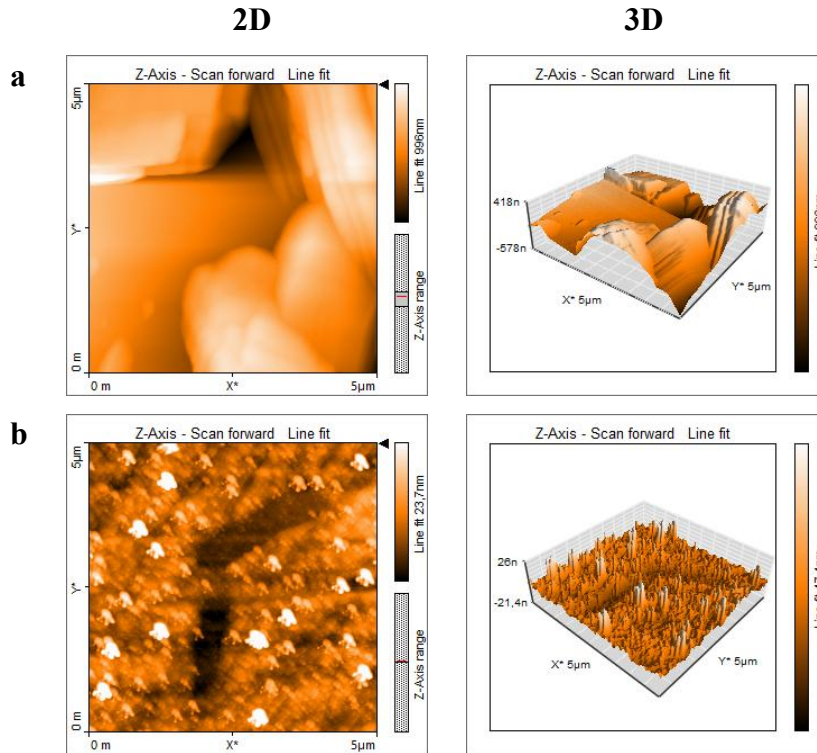
Örnekler	C (wt%)	O (wt%)	W (wt%)	Cu (wt%)	Co (wt%)
C60	97,36	2,64	---	---	---
K-C60	82,60	9,76	5,17	2,13	0,35
Li-K-C60-0001M-200C-6s	82,95	10,46	5,33	1,48	0,48
Li-K-C60-001M-200C-6s	80,66	10,45	6,75	1,57	0,57
Li-K-C60-01M-200C-6s	80,40	11,96	5,21	2,44	---
Li-K-C60-01M-160C-6s	78,85	17,11	2,30	1,74	---
Li-K-C60-01M-240C-6s	81,81	9,67	5,73	2,30	0,48
Li-K-C60-01M-200C-2s	79,30	14,40	4,06	2,24	---
Li-K-C60-01M-200C-12s	78,20	15,45	4,04	2,30	---

3.1.6 AFM analizleri

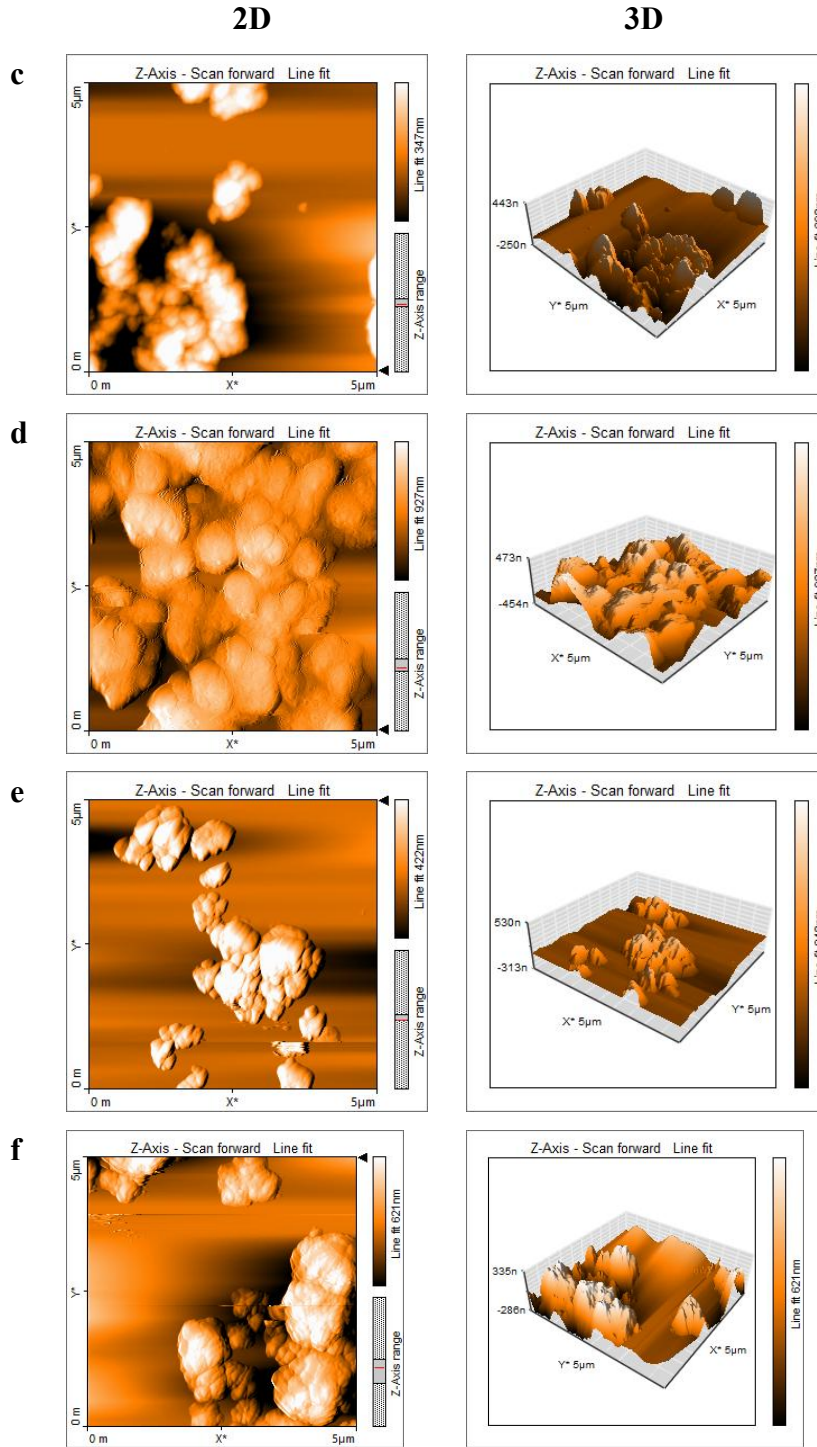
AFM analizleri öncesinde toz örneklerler 0,1 mg/mL toluen içerisinde alınarak ultrasonik prob sonikatörü ile 3 dakika süresince dağıtılmıştır. Dağıtılmış örneklerin 50 µL'si mika yüzeyine enjekte edilmiş ve oda sıcaklığında çözücü uzaklaştırıldıktan sonra AFM cihazı ile ölçümler alınmıştır. Örneklerin topografisindeki değişimler Nanosurf Easyscan 2 AFM cihazı ile 0 mV sabit genlik, 48 N/m alan, 190 kHz frekansta havada ve oda koşullarında “dokunma” modlu prob (Tap190AL-G) kullanılarak analiz edilmiştir. Yüzey taraması konsol eksenine dik olarak 1 Hz frekansta ve 5x5 µm² deneysel tarama alanı ile gerçekleştirilmiştir (Yanmaz et al., 2021; Yanmaz and Doğan, 2023).

C60, K-C60 ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerin topografik karakterizasyonu, örneklerin yüzey pürüzlülüğü ve topografik yüksekliği hakkında bilgi sağlamak için AFM ile gerçekleştirilmiştir. Nanosurf yazılımı kullanılarak örneklerin 2D ve 3D topografileri Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.8a, saf fullerenin yüzey pürüzlülüğünün ve topografik yüksekliğinin 1,3 µm'ye kadar ölçüldüğünü göstermektedir. Bu, fulleren molekülleri arasındaki çekici kuvvetler nedeniyle sergilenen büyük aglomera yapılarından kaynaklanıyor olabilir. Literatür verileri, birkaç nanometreden yüzlerce nanometreye kadar değişen bir çapa sahip, rastgele düzenlenmiş bireysel fulleren (C60) moleküllerinin toplu küre benzeri agregalarını bildirmiştir ve bu çalışmada elde edilen sonuç literatürle uyumludur (Brant et al., 2005; Chen ve Elimelech, 2006; Ritter et al., 2015). Şekil 3.8b'de öğütme ile kusurlu hale getirilen fullerenlerin saf fullerenden daha küçük partiküller içerdiği ve yüzeyde daha küçük yapı ve çıkıntıların olduğu görülmektedir. Bu durum, 3 boyutlu görüntüler karşılaştırıldığında topografik yüksekliğin 1,3 µm'den 40 nm'ye düşmesiyle doğrulanmaktadır. Şekil 3.8c-3.8i, farklı konsantrasyonlarda, sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde kusurlu fullerenin Li doplanmasıyla elde edilen örneklerin 2D ve 3D topografisini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde, Li doplanmasıyla kusurlu fulleren örneklerinin topografisinin daha belirgin, dağınık ve iri tanecikler şeklinde olduğu görülmektedir. Topografya yüksekliğinin 40 nm'den maksimum 0,97 µm'ye çıkması, kusurlu fulleren partiküllerinin lityumun varlığıyla aglomere olma eğiliminde olduğunu düşündürmektedir. Bu durum yapıya lityum doplanması sonucu topografik yüksekliklerin ve yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir. Farklı konsantrasyonlarda, sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde kusurlu fullerene Li doplanmasıyla elde edilen örneklerin topografik yükseklikleri 0,50 µm ile 0,97 µm arasında değişmektedir, ancak bu değişim artan konsantrasyon, sıcaklık veya reaksiyon süresine bağlı olarak önemli değildir. Genel olarak,

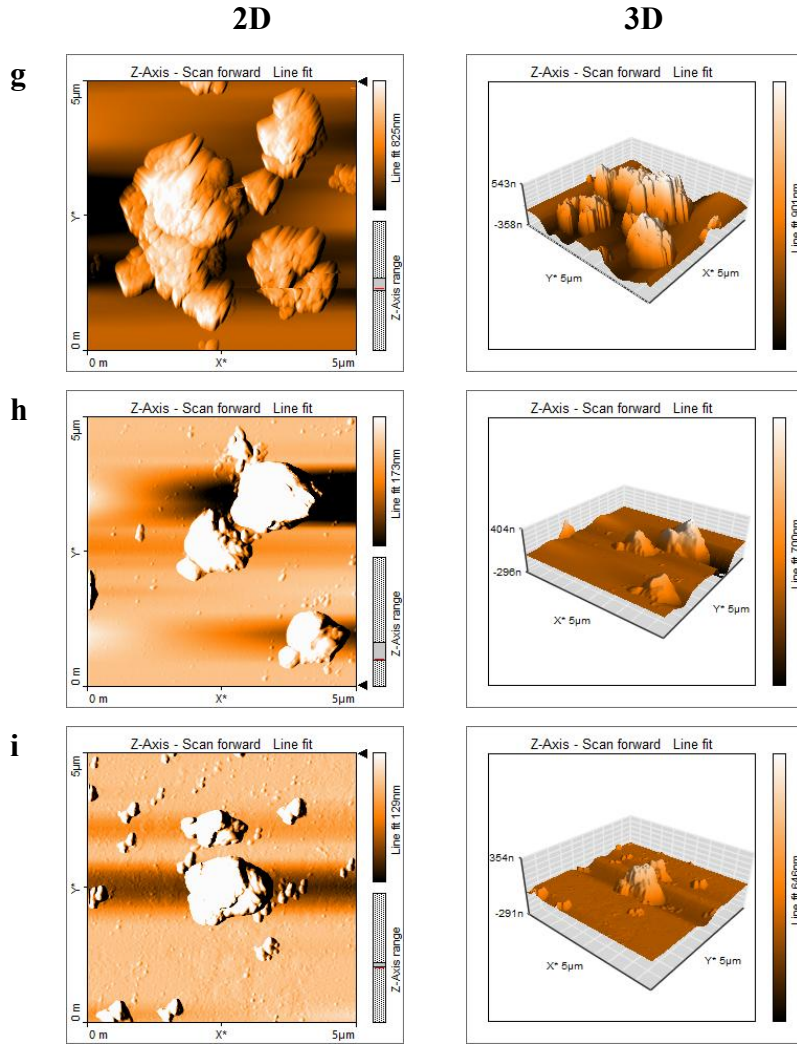
şekiller arasındaki temel fark, yüzey pürüzlülüğü ve oluşturulan yapıların boyutlarıdır; bu, kullanılan doplama koşullarının ve işleme yöntemlerinin yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, Li doplamanın kusurlu fullerenin yüzey morfolojisini önemli ölçüde değiştirdiği açıkça görülmektedir. AFM analizleri, düşük lityum oranlarında (0.001M) yüzeyin daha homojen bir topografyaya sahip olduğu görülmüştür. Ancak doplama oranının artışıyla birlikte, yüzeydeki yükseklik farklarının arttığı ve küresel aglomeratların oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi, yüzey düzenliliği üzerinde doğrudan etkili olmuştur. 200°C’de 6 saatlik işlem optimum koşulları sağlarken, sıcaklık arttırıldığında (240°C) yüzey bozulmaları, süre uzatıldığında (12s) ise iri partikül kümelenmeleri gözlemlenmiştir. Buna karşılık daha kısa süreli işlemlerde (2s), yüzey daha düz ve partiküller daha küçük boyutlu olmuştur.



Şekil 3.8: a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin 2D ve 3D topografyaları



Şekil 3.8 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin 2D ve 3D topografyaları



Şekil 3.8 (devam): a) C60, b) K-C60, c) Li-K-C60-0001M-200C-6s, d) Li-K-C60-001M-200C-6s, e) Li-K-C60-01M-200C-6s f) Li-K-C60-01M-160C-6s, g) Li-K-C60-01M-240C-6s, h) Li-K-C60-01M-200C-2s, i) Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin 2D ve 3D topografyaları

3.1.7 Partikül boyutu ölçümü

NanoZetaSizer cihazı, partikül boyutu, zeta potansiyeli ve moleküler ağırlık gibi farklı parametrelerin belirlenmesine olanak tanıyan çok yönlü bir analiz sistemidir. Partikül boyutu ölçümleri, bu cihazda yaygın olarak kullanılan Dinamik Işık Saçılımı (DLS-Dynamic Light Scattering) yöntemi ile gerçekleştirilir. DLS, koloidal süspansiyon içerisindeki parçacıkların boyutlarını ve dağılımını belirlemek amacıyla kullanılan, sıvı fazdaki örnekler için uygun olan optik bir tekniktir. Bu yöntemde, Brown hareketi yapan partiküllerin lazer ışığına maruz kaldığında oluşturduğu saçılma desenleri incelenir. Saçılan ışığın zaman içindeki yoğunluk değişimleri, parçacıkların difüzyon katsayısı ile doğrudan ilişkilidir. Elde edilen bu katsayı, Stokes-Einstein denklemi aracılığıyla partiküllerin hidrodinamik çaplarına dönüştürülür. Bu nedenle, DLS ölçümleri yalnızca sıvı ortamda süspense halde bulunan

sistemler için geçerlidir (Berne, 2000). Ayrıca, ölçülen difüzyon katsayısı yalnızca parçacığın fiziksel özelliklerinden değil; aynı zamanda ortamın viskozitesi, iyonik gücü ve kırılma indisi gibi parametrelerden de etkilenebilir. Parçacıkların yüzey özellikleri ve konsantrasyonu da bu ölçümlerin doğruluğu üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Tosi et al., 2020).

Bu çalışmada, lityum doplanmış kusurlu C60 (K-C60) yapılarının hidrotermal yöntemle sentezlenmesinin ardından partikül boyutları NanoZeta Sizer cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümler, Alargova (2001) tarafından literatürde tanımlanan çözücü değiştirme metoduna göre hazırlanan örnekler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Buna göre her bir örnekten 10 mg alınarak öncelikle toluen içinde disperse edilmiştir, ardından 10 µL etanol ortamına aktarılmıştır ve 5 dakika ultrasonik banyoda muamele edilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Bu yöntem sayesinde özellikle yüzeyce aktif ve hidrofobik karakter taşıyan katkıların daha stabil bir dağılım göstermesi hedeflenmiştir.

Lityum doplamasında kullanılan üç temel parametre (konsantrasyon, sıcaklık ve süre) doğrultusunda partikül boyutlarında meydana gelen değişimler Tablo 3.4’de verilmiştir. Konsantrasyon etkisi değerlendirildiğinde, (Li-K-C60) 0,001 M ve 0,01 M lityum doplanması sonucunda partikül boyutlarının benzer düzeylerde kaldığı, ancak 0,1 M seviyesine ulaşıldığında özellikle Li-K-C60 örneğinde belirgin bir artış gözlemlendiği görülmüştür. Bu durum, yüksek konsantrasyonda katkıların yüzeyde birikerek aglomerasyon eğilimini artırdığını ve özellikle kusurlu yapılarla etkileşime girerek parçacık büyümesine neden olduğunu göstermektedir. Sıcaklık parametresi incelendiğinde, Li-K-C60 serilerinde 160 °C sıcaklıkta hazırlanan örneklerin en düşük partikül boyutlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. 200 °C’de bu değerler orta düzeye çıkarken, 240 °C’ye ulaşıldığında partikül boyutlarında anlamlı bir artış meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklığın parçacıklar arası etkileşimi artırarak sinterleşmeye ya da yeniden düzenlenmeye yol açtığı düşünülmektedir. Süre parametresi açısından ise en düşük partikül boyutlarının 2 saatlik işlemlerde elde edildiği, 6 saatlik sürede daha dengeli bir dağılım gözlemlendiği, ancak 12 saatlik uzun süreli hidrotermal işlemlerde özellikle Li-K-C60 örneklerinde çok yüksek boyutlara ulaşıldığı (353,2 nm) görülmüştür. Bu durum, uzun süren termal işlemlerin aglomerasyon riskini artırdığı ve katkıların bir araya gelerek daha büyük yapılar oluşturduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, lityum katkılanmasıyla modifiye edilen fulleren türevlerinin partikül boyutları; katkı konsantrasyonu, sıcaklık ve süreye duyarlıdır.

Tablo 3.4: Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin partikül boyutları

Örnekler	Partikül boyutu (d.nm)
K-C60	142,0
Li-K-C60-0001M-200C-6s	149,2
Li-K-C60-001M-200C-6s	138,8
Li-K-C60-01M-200C-6s	228,5
Li-K-C60-01M-160C-6s	136,3
Li-K-C60-01M-240C-6s	254,1
Li-K-C60-01M-200C-2s	135,6
Li-K-C60-01M-200C-12s	353,2

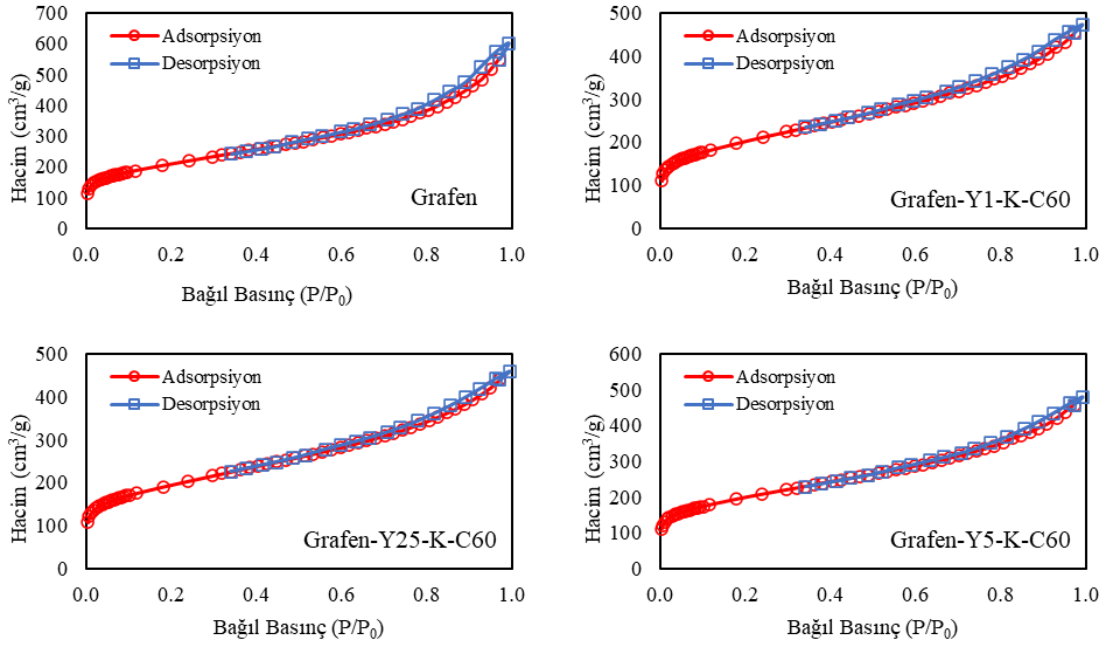
3.2 Grafen/Fulleren Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

3.2.1 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri

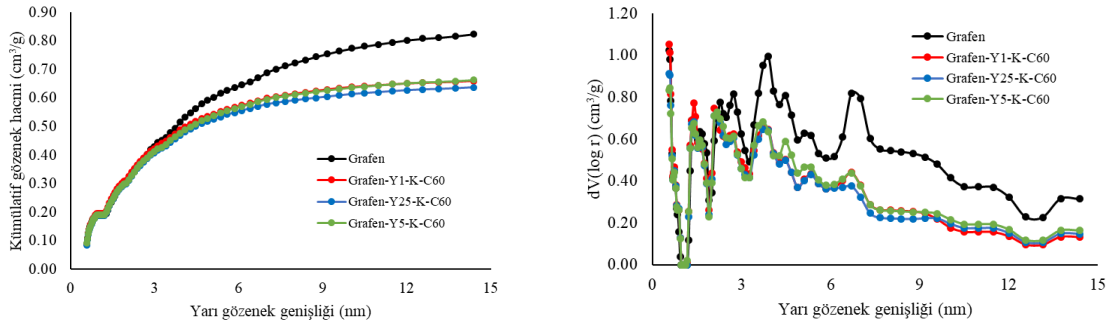
Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri Tablo 3.5’de özetlenmiştir ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri ve kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi sırasıyla Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da gösterilmiştir. Grafen matrisli nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak kusurlu fulleren (K-C60) kullanılmıştır; bu takviye malzemesi, grafen üzerine %1 (Y1), %2,5 (Y25) ve %5 (Y5) oranlarında ilave edilerek nanokompozit yapılar hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin yüzey özellikleri BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri ile değerlendirilmiştir. Saf grafenin 743,8 m²/g oldukça yüksek bir özgül yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Kusurlu fulleren ile hazırlanan nanokompozitlerin yüzey alanı ve özellikle mezogözenek hacminde daha belirgin bir azalma meydana gelmiştir. En düşük yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri %2,5 kusurlu fulleren içeren örnekte elde edilmiştir, bu da kusurlu yapının gözenek sistemini daha fazla bozduğu ve yapısal düzensizliklerin gözenek tıkanmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Gözenek boyutu dağılımı grafikleri incelendiğinde, tüm örneklerde 2–10 nm aralığında yoğunluk gösteren mezogözenek yapısı korunmuştur; özellikle fulleren katkılı seride 3–6 nm aralığında daha belirgin bir dağılım gözlenmiştir. %2,5 fulleren katkılı nanokompozit, gözenek yoğunluğu ve çeşitliliği açısından en zengin yapı olarak öne çıkmıştır. Kusurlu fulleren katkılı nanokompozitlerde ise gözenek yoğunluğu belirgin şekilde azalmıştır ve dağılım daha dar bir aralığa sıkışmıştır. Kümülatif gözenek hacmi grafiklerinde fulleren katkılı örneklerde gözenek hacminin saf grafene benzer değerlerde kaldığı; özellikle %2,5 katkıda en yüksek hacim değerine ulaşıldığı görülmüştür. Buna karşın, kusurlu fulleren

katkılı seride tüm oranlarda gözenek hacminin azaldığı gözlenmiştir, bu da kusurlu yapının daha kapalı bir iç yapı oluşturduğunu desteklemiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi her iki seride de Tip IV karakteristik göstermekte olup, bu durum örneklerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.9: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.



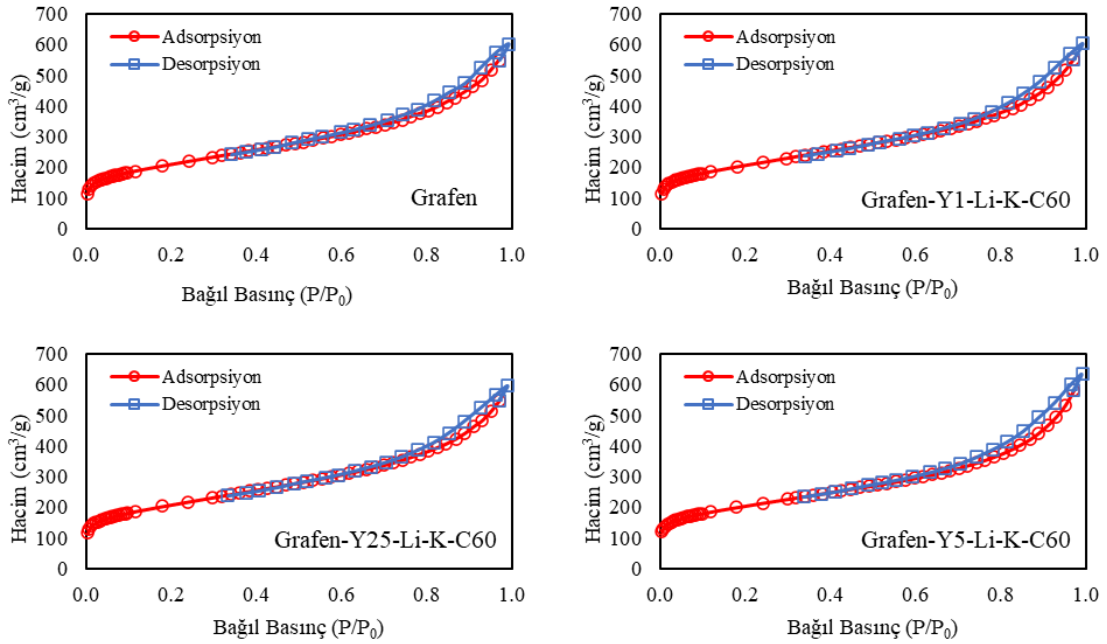
Şekil 3.10: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi

Tablo 3.5: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

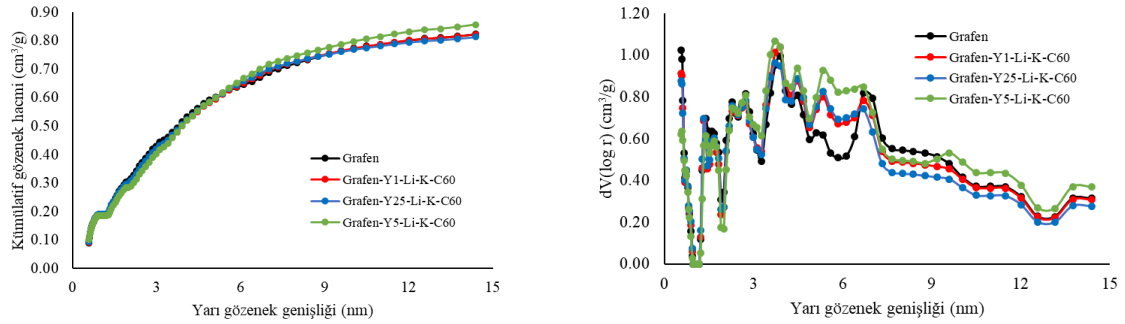
Örnekler	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{dft} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)	V_{makro} (cc/g)
Grafen	743,80	0,929	0,310	0,837	0,527	0,092
Grafen-Y1-K-C60	720,40	0,732	0,301	0,663	0,362	0,069
Grafen-Y25-K-C60	693,00	0,711	0,291	0,641	0,350	0,070
Grafen-Y5-K-C60	706,50	0,741	0,295	0,669	0,374	0,072

Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri Tablo 3.6’da özetlenmiştir ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri ve kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi sırasıyla Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Bu seride, grafen matrisli nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak lityum doplanmış kusurlu fulleren (Li-K-C60) kullanılmıştır. Nanokompozitler, %1, %2,5 ve %5 oranlarında Li-K-C60 içerecek şekilde hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır; sentezlenen nanokompozitlerin yüzey özellikleri BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek karakterizasyonları (DFT, izoterm, kümülatif hacim) ile detaylı olarak değerlendirilmiştir. Saf grafen oldukça yüksek bir yüzey alanı ($743,8 m^2/g$) ve geniş bir toplam gözenek hacmi ($0,929 cm^3/g$) sunarken, Li-K-C60 katkılı nanokompozitlerde ise yüzey alanı genel olarak daha kararlı seyretmiştir; %2,5 katkı oranında $741,38 m^2/g$ ile grafen değerine oldukça yakın bir yüzey alanı elde edilmiştir. Bu, Li-doplanmış kusurlu fullerenin grafen yapısıyla daha dengeli bir etkileşim kurduğunu göstermektedir. Ayrıca %5 Li-K-C60 katkılı nanokompozitte en yüksek toplam gözenek hacmi ($0,982 cm^3/g$) ve en yüksek mezogözenek hacmi ($0,569 cm^3/g$) değerleri elde edilmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde, her iki serideki tüm örneklerde Tip IV izoterm karakteristiği gözlenmiştir ve bu durum mezo gözenekli yapının korunduğunu ortaya koymuştur. DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımı grafiklerinde tüm örneklerde gözeneklerin büyük oranda 2–10 nm aralığında yer aldığı görülmüştür; bu da mezogözenek karakterinin lityum doplanmasından etkilenmeden korunduğunu göstermektedir. Li-K-C60 katkılı seride ise benzer şekilde mezogözenek hâkimiyeti korunmuştur, ancak yoğunluk profili daha homojen hale gelmiştir. Sonuç olarak, lityum doplanması, düşük ve orta oranlarda kullanıldığında yüzey alanını büyük ölçüde koruyarak mezogözenek yapısının sürdürülebilirliğini sağlamıştır; yüksek katkı oranlarında ise bazı örneklerde yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. Bu da lityum doplamasının yüzey özellikleri

üzerindeki etkisinin katkı oranına ve dolgu tipine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3.11: Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.



Şekil 3.12: Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin kümülatif gözenek hacimlerinin yarı gözenek genişliğine göre değişimi

Tablo 3.6: Grafen/ Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

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)
Grafen	743,80	0,929	0,310	0,837	0,527	0,092
Grafen-Y1-Li-K-C60	732,10	0,934	0,305	0,833	0,528	0,101
Grafen-Y25-Li-K-C60	741,38	0,920	0,308	0,825	0,517	0,095
Grafen-Y5-Li-K-C60	724,95	0,982	0,305	0,874	0,569	0,108

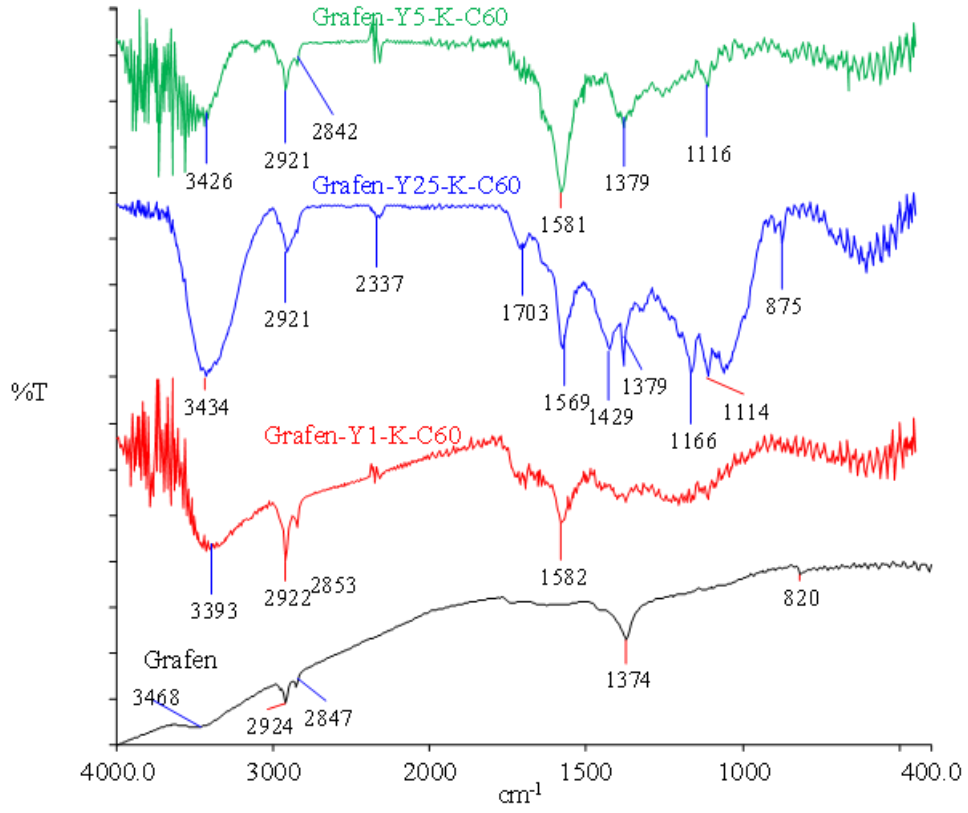
3.2.2 FTIR analizleri

Grafenin etkileyici mekanik özellikleri, grafenin hem tek başına bir malzeme hem de kompozitlerde bir takviye maddesi olarak öne çıkmasının nedenlerinden biridir. Grafenin olağanüstü mekanik özelliklerinin nedeni, altıgen kafesi oluşturan ve çeşitli düzlem içi deformasyonlara karşı koyan sp^2 bağlarının kararlılığında yatmaktadır (Dimitrios et al., 2017). Görüldüğü üzere grafen nanokompozitlerinin hazırlanması malzemenin kararlılığını artırması açısından önemlidir. Grafenle hazırlanan nanokompozitlerde kusurlu C60 örnekleri ile hazırlanan grafen nanokompozit örneklerinin FTIR analiz bulguları verilmiştir. Şekil 3.13, grafen/K-C60 nanokompozitlerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Her grafikte karşılaştırma amaçlı grafenin de IR spektrumuna yer verilmiştir.

Grafen yapı karakterizasyonu için kullanılacak FTIR spektrumunda karakteristik bandlar gösterir. Şekil 3.13, grafen/K-C60 nanokompozitlerinin ve grafenin FTIR spektrumunu göstermektedir. Grafenin FTIR spektrumu tipik olarak sırasıyla hidroksil (OH) ve karbonil (CO) fonksiyonel gruplarına karşılık gelen 3415 cm^{-1} civarında pik vardır (Yan et al., 2011). $2924\text{-}2847\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan pikler C-H gerilme bantlarına, 1374 cm^{-1} 'deki pik C-H eğilme titreşimlerine aittir. Grafen içerisine C60 örneklerinin eklenmesiyle nanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozit oluşumu ile FTIR spektrumlarından yeni pik oluşumları, matrise ait bantların nanokompozitlerde (matris ve takviye elemanı arasında ilişkiyi gösterir) kayması ve yine artan takviye elemanı miktarı ile birlikte, takviye edici malzemenin karakteristik IR piklerinin gözlenmesi olasıdır. Literatürde, C60'ın FTIR spektrumu genellikle $1427, 1182, 576$ ve 527 cm^{-1} frekanslarında 4 bant göstermektedir. 1427 ve 1182 cm^{-1} bantları genellikle karbon atomlarının gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilirken, 576 ve 527 cm^{-1} bantları karbon atomlarının öncelikli olarak eğilme titreşimleriyle ilişkilendirilmektedir (Katiyar et al., 2014). Fullerenin FTIR spektrumunda gözlenen 1427 cm^{-1} 'de bulunan bantı karbon-karbon çift bağlarının (C=C) gerilme titreşimlerine ve 1181 cm^{-1} 'de bulunan bantı ise C-C bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 575 cm^{-1} 'de bulunan bant karbon atomları fullerenin küresel yapısındaki bağ bükülmelerini temsil eder. 526 cm^{-1} 'de bulunan bant karbon-karbon bağlarının dışa doğru bükülmesine atfedilebilir (EL-Barbary et al., 2024).

Şekil 3.13 ve 3.14 incelendiğinde, grafenin karakteristik piklerinde nanokompozit oluşumu ile birlikte bir kayma meydana geldiği, takviye edici C60'ın artan miktarıyla C60'a ait

karakteristik bantların düşük şiddetli de olsa bulunduğu görülmektedir. FTIR spektrumları XRD analizlerini destekleyici yönde olup nanokompozit oluşumunu doğrulamaktadır.



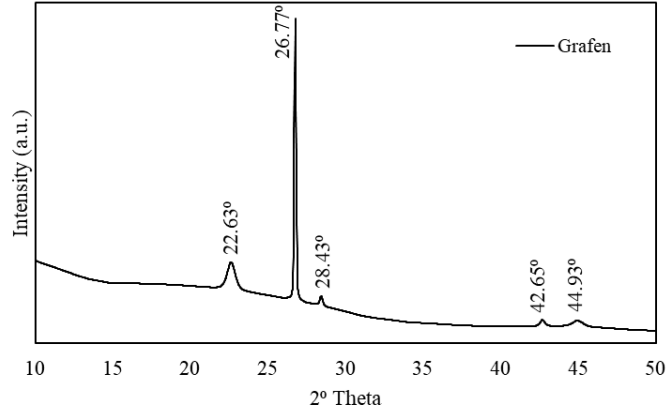
Şekil 3.13: Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin FTIR spektrumları



Şekil 3.14: Grafen/Li-doplanmış kusurlu fullerene nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

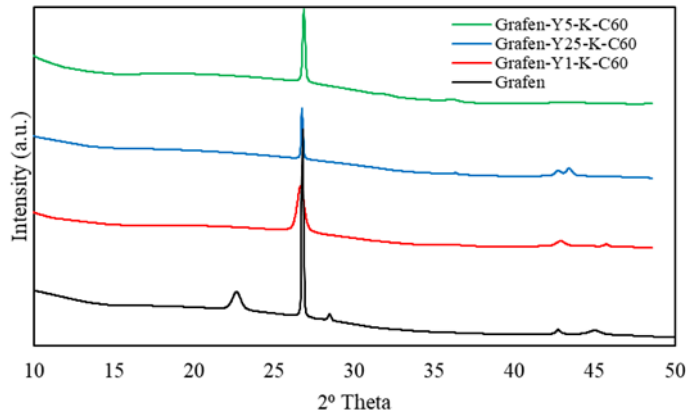
3.2.3 XRD analizleri

Bu çalışmada grafit başlangıç malzemesi, Hummer yöntemi ile oksitlenmiş ve ardından termal indirgeme yoluyla grafen elde edilmiştir. Grafen ve grafen matrisli nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınım (XRD) analizi ile gerçekleştirilmiştir ve katkı öncesi ile sonrası kristal yapılar değerlendirilmiştir. Saf grafene ait XRD deseninde (Şekil 3.15), $2\theta \approx 22,63^\circ$ ve $26,7^\circ$ konumlarında iki karakteristik kırınım piki gözlenmiştir. Bu piklerden $22,63^\circ$ civarındaki sinyal, grafen tabakalarının ayrılmış halde bulunduğunu ve eksfoliasyonun başladığını gösterirken, $26,7^\circ$ pikinin varlığı ise başlangıçtaki grafit yapısının tam olarak indirgenemediğini ve yapıda hâlen grafitte özgü (002) düzlemlerin korunduğunu göstermektedir (Siburian et al., 2018). Bu durum, indirgeme sürecinin kısmen gerçekleştiğini ve sistemde tam grafenizasyonun sağlanamadığını düşündürmektedir.



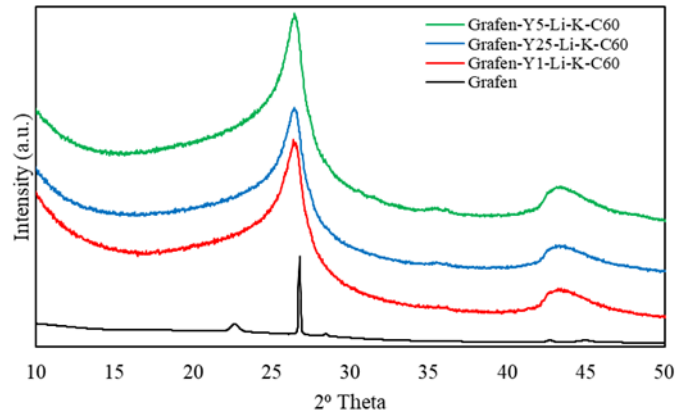
Şekil 3.15: Saf grafene ait XRD deseni

Grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.16’da verilmiştir. Grafen matrisli fulleren katkılı nanokompozitlerde, özellikle $22,63^\circ$ pikinin kaybolması, katkı sonrası C60 moleküllerinin grafen katmanları arasına yerleştiğine işaret eder. Bu etkileşim, yapıda yeniden düzenlenmeyi ve eksfoliasyonun teşvik edildiğini göstermektedir. Buna karşılık, katkı oranı arttıkça (özellikle %2,5 ve %5), C60’a özgü karakteristik kırınım pikleri (örneğin $10,79^\circ$, $17,70^\circ$, $20,77^\circ$, $27,39^\circ$, $28,12^\circ$, $30,91^\circ$) belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. Bu durum, katkı oranı yüksek örneklerde faz ayrışması başlamış olabileceğini ya da C60’un yapıda serbest halde kristalin formda bulunduğunu göstermektedir. Kusurlu fulleren (K-C60) katkılı nanokompozitlerde katkı oranı arttıkça kristalin yapıya ait piksellerin şiddetinde genel bir azalma gözlenmiştir. K-C60 katkısı grafen yapısıyla daha düzensiz ve dağınık etkileşim göstermiş, bu da kırınım desenlerinde amorf karakterin baskın hale gelmesine neden olmuştur. Özellikle %5 katkıda desenin oldukça bastırılmış ve düşük şiddetli olduğu izlenmiştir.



Şekil 3.16: Kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait XRD desenleri

Grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.17’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, Li-doplanmış kusurlu sistemlerde grafene ait pikin ($26,7^\circ$) genişlediği ve genel olarak desenin belirgin şekilde amorfılaştığı dikkat çekmektedir. Lityum doplamasının grafen katmanlarını bozduğu, iyonik etkileşimlerle düzenli kristalin yapının parçalanmasına yol açtığı düşünülmektedir. Bu katkı gruplarında, katkı oranı arttıkça sistemin daha düzensiz bir yapıya evrildiği ve kristalinlik seviyesinin azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, XRD analizleri, takviye malzemesinin tipi ve oranının grafen yapısı üzerindeki kristal düzeni önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur. $22,63^\circ$ pikin kaybolması katkı sonrası katmanlar arası yerleşmeyi desteklerken, $26,7^\circ$ pikin varlığı grafit yapısının tam dönüşmediğini göstermektedir.

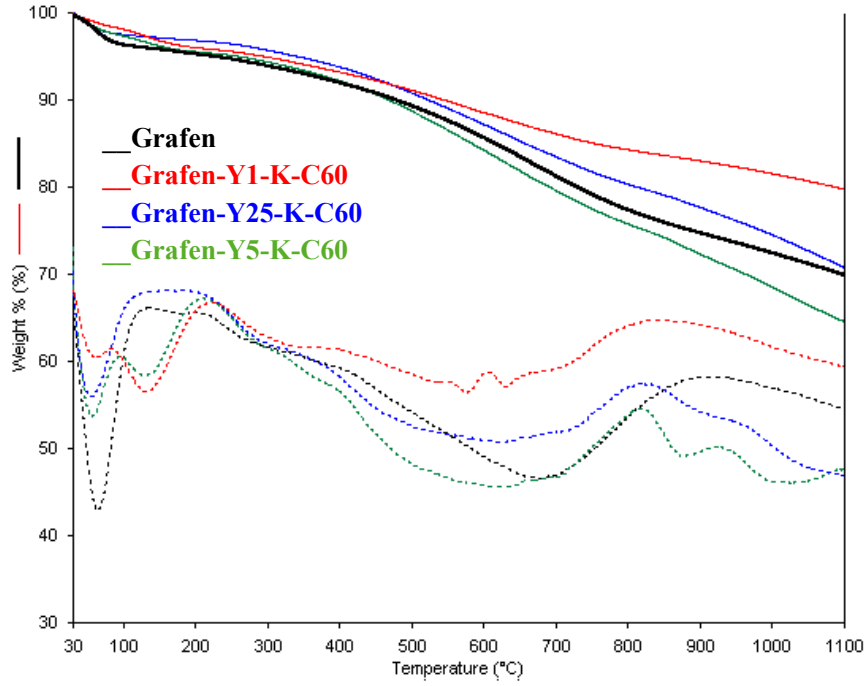


Şekil 3.17: Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait XRD desenleri

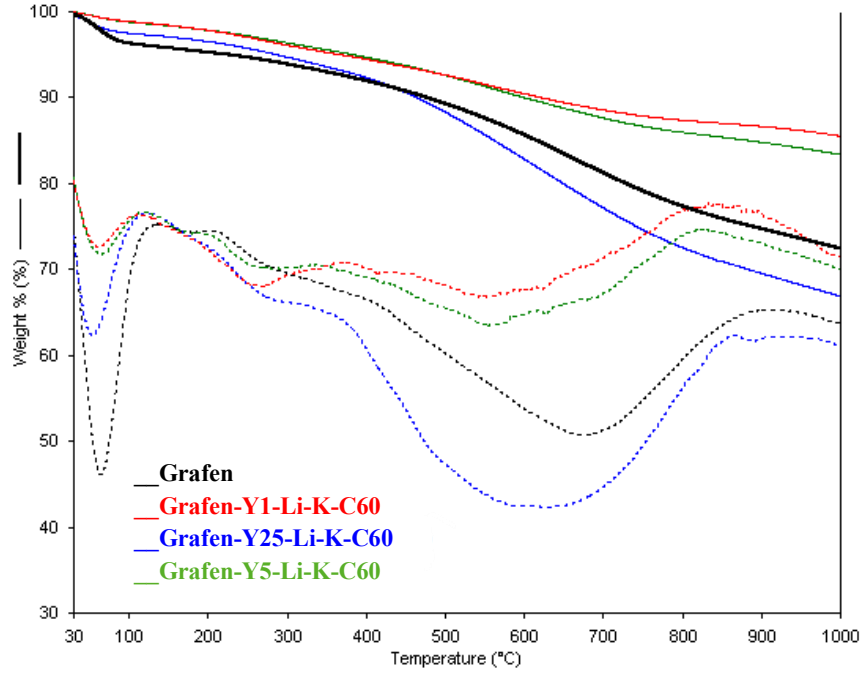
3.2.4 TG analizleri

Termogravimetrik analiz (TGA), grafen gibi saf maddeleri ve en az iki bileşenden oluşan kompozit malzemeleri karakterize etmek için çok önemli bir tekniktir ve termal kararlılıkları, saflıkları ve kalitesi hakkında fikir verir. TGA, ısıtıldıkça malzemelerdeki kütle değişikliklerini ölçerek termal özelliklerin değerlendirilmesine ve safsızlıkların tanımlanmasına olanak tanır. Yöntem, örnek kütlesi, ısıtma hızı ve gaz ortamı gibi koşullar TG profillerinde farklılık yaratır. Kusurlu fulleren örnekleri ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin TG analiz bulguları verilerek tartışılmıştır. Matris olarak grafen kullanılmıştır. Şekil 3.18 grafen/kusurlu fulleren nanokompozitlerine ait TG ve $d[TG]$ eğrilerini göstermektedir. Genel olarak hazırlanan nanokompozit örneklerinin termal kararlılıklarının saf grafeninkinden %5 oranında K-C60 içeren örnek hariç daha yüksek olduğu, artan K-C60 miktarı ile kararlılığın azaldığı en yüksek termal kararlılığı %1 oranında K-C60 içeren örneğin gösterdiği şekilden ve Tablo 3.7’de görülmektedir. Şekil 3.19 grafen/Li-doplanmış

kusurlu fulleren örneklerinin nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrilerini göstermektedir. Genel olarak, hazırlanan nanokompozit örneklerinin termal kararlılıkları saf grafen ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu ancak artan Li-doplanmış kusurlu fulleren miktarı ile kararlılığın değişkenlik gösterdiği ve en yüksek termal kararlılığı %1 oranında Li-K-C60 içeren örneğin gösterdiği şekilden ve Tablo 3.7'den görülmektedir.



Şekil 3.18: Kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri



Şekil 3.19: Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin grafen nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri

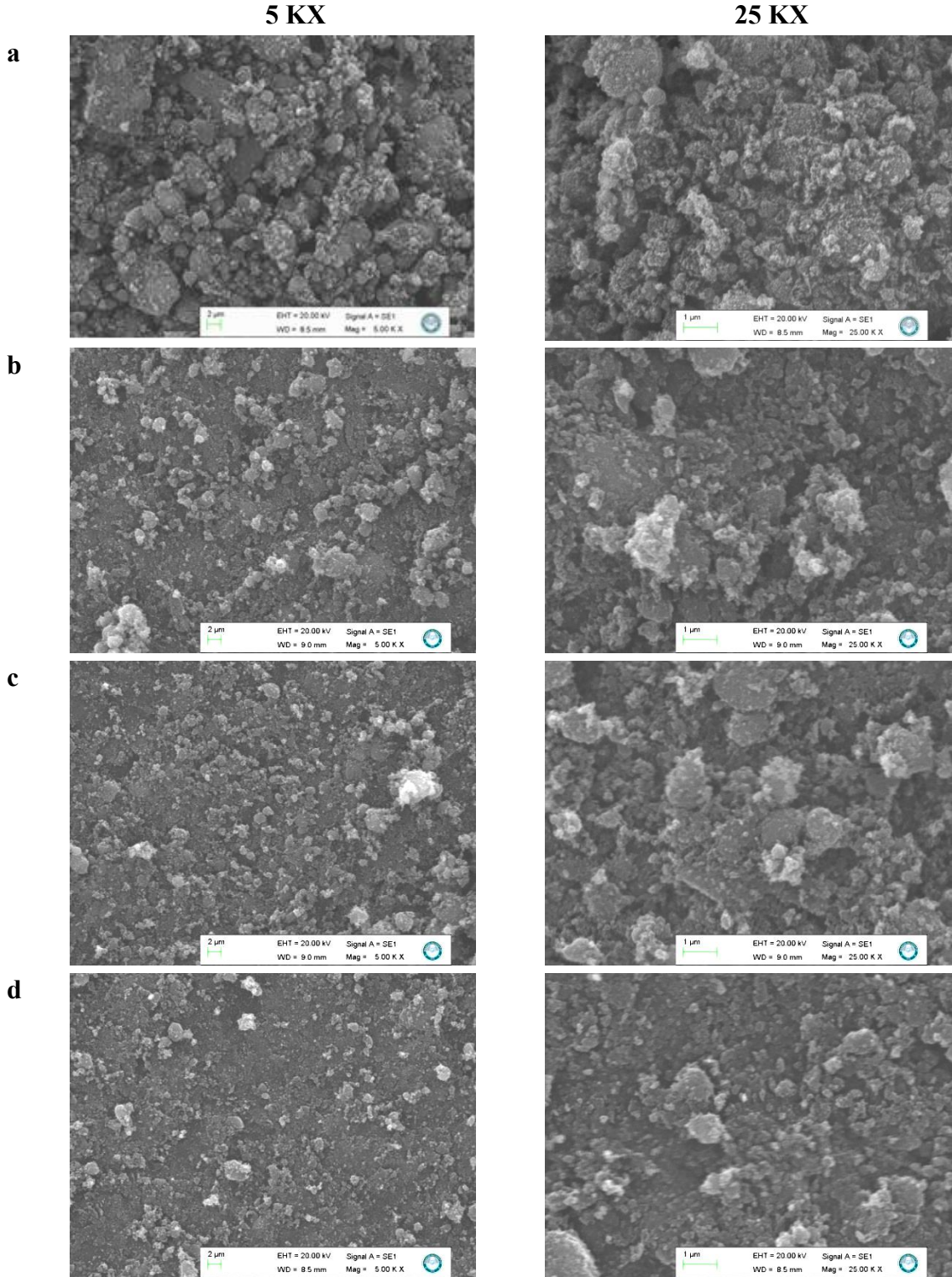
Tablo 3.7: Grafen/kusurlu fulleren ve grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin termal verileri

Örnekler	T _{max1} (°C)	ΔY (%)	Onset (°C)	End (°C)	T _{max2} (°C)	ΔY ₂ (%)	Onset (°C)	End (°C)	Rezidü 1100 °C (%)
Grafen	64,8	3,94	41,7	93,6	662,1	21,07	408,1	934,0	69,87
Grafen-Y1-K-C60	129,3	4,16	47,6	188,1	549,4	11,68	364,3	743,8	79,76
Grafen-Y25-K-C60	62,7	3,17	38,8	92,2	436,7	17,12	339,6	746,9	70,77
Grafen-Y5-K-C60	54,7	4,55	38,2	125,1	588,3	20,17	375,1	781,1	64,53
Grafen-Y1-Li-K-C60	61,6	3,89	---	---	564,4	9,56	411,6	706,8	85,44
Grafen-Y25-Li-K-C60	55,7	5,28	---	---	646,9	25,35	412,4	819,7	66,70
Grafen-Y5-Li-K-C60	65,6	3,62	---	---	539,2	11,52	378,4	764,7	83,27

3.2.5 SEM/EDX Analizleri

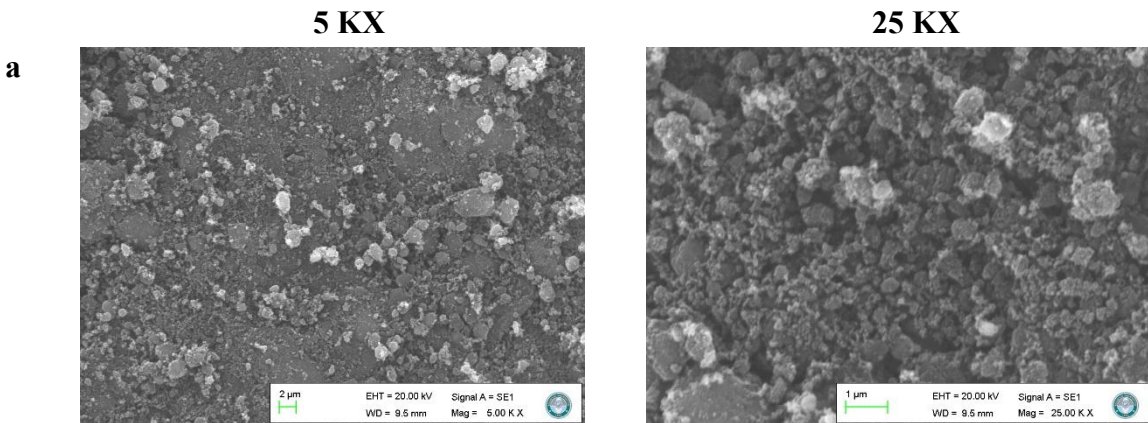
Grafen matrisine farklı oranlarda kusurlu fulleren katkısı ile hazırlanan nanokompozitlerin yüzey morfolojileri, 5000X ve 25000X büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri ile incelenmiştir (Şekil 3.20) Şekil 3.20a'da verilen grafen yüzeyi düzensiz ve topaklanmış yapıdadır. Yüzeyde parçacıklar arasında belirgin birikmeler ve kümelenmeler gözlemlenmektedir. Bu durum, saf grafen matrisin homojen bir dağılım sunmadığını ve aglomerasyon eğiliminde olduğunu göstermektedir. %1 oranında kusurlu fulleren katkılanan nanokompozitin SEM görüntüsünde (Şekil 3.20b), yüzeydeki aglomerasyon eğilimi kısmen azalmıştır ve partiküller daha düzenli dağılmıştır. Ancak yüzeyde hâlen yer yer kümelenmeler gözlenmektedir. %2,5 katkı oranında (Şekil 3.20c) ise partiküllerin oldukça homojen dağıldığı, aglomerasyonun belirgin şekilde azaldığı ve yüzeyin daha kompakt bir yapı sergilediği tespit edilmiştir. Bu katkı oranı, hem 5000X hem de 25000X büyütmelerde en düzenli morfolojik yapıyı sunmuştur. Elde edilen bu yapı, kusurlu fullerenin grafen matrisi ile optimum etkileşim kurduğu katkı oranının %2,5 olduğunu göstermektedir. %5 katkı yapılan örnekte (Şekil 3.20d), yüzeyde yeniden topaklanma eğilimi ortaya çıkmıştır ve bölgesel yoğunluklar ve morfolojik bozulmalar gözlenmiştir. Katkı miktarının artışı, matriste doygunluğa neden olmuştur ve yüzey homojenliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu bulgular, kusurlu fulleren katkısının morfolojik iyileşme sağladığını ancak bunun katkı oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle %2,5 katkı oranı, grafen matrisli nanokompozitler için en uygun yüzey morfolojisinin elde edildiği orandır. Aşırı katkı ise, istenmeyen aglomerasyonlara yol açarak yapısal homojenliği azaltır.

Bu bulgular, kusurlu fulleren katkısının morfolojik iyileşme sağladığını ancak bunun katkı oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle %2,5 katkı oranı, grafen matrisli nanokompozitler için en uygun yüzey morfolojisinin elde edildiği orandır. Aşırı katkı ise, istenmeyen aglomerasyonlara yol açarak yapısal homojenliği azaltır.

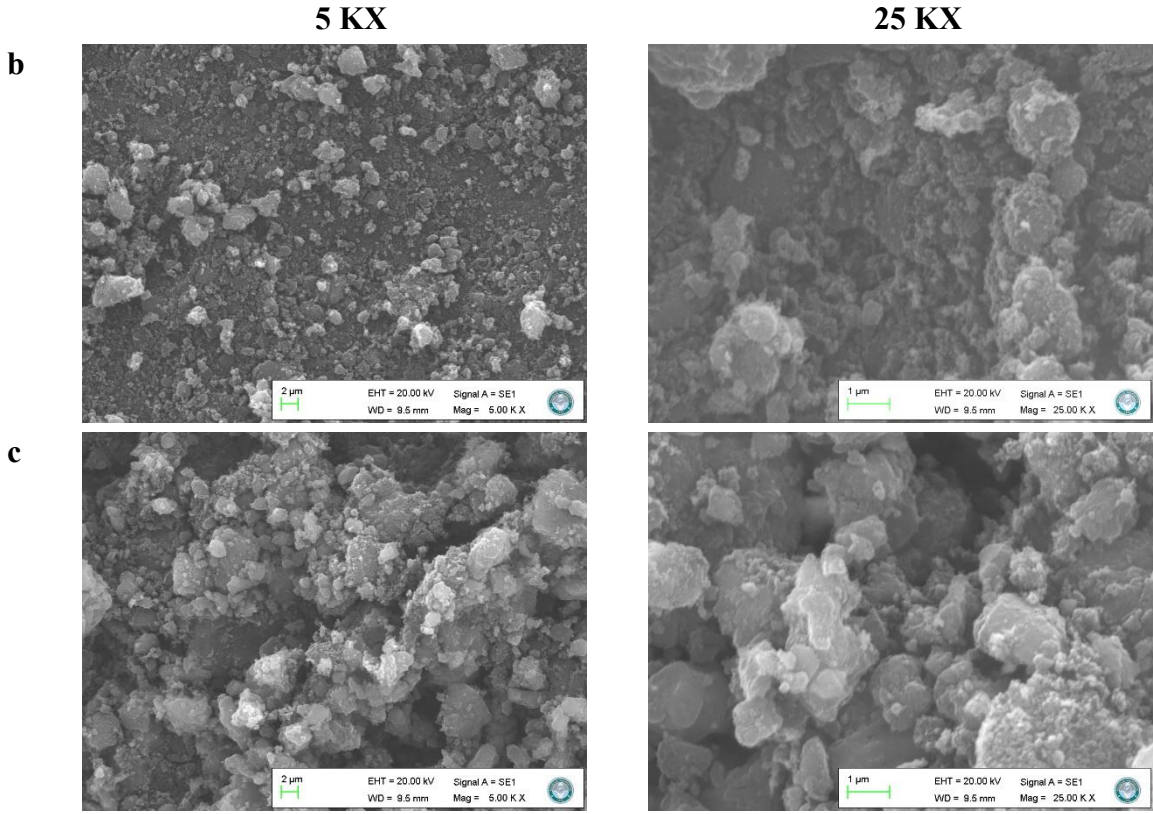


Şekil 3.20: a) Grafen b) Grafen-Y1-K-C60, c) Grafen-Y25-K-C60, d) Grafen-Y5-K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

Grafen matrisine farklı oranlarda lityum doplanmış kusurlu fulleren (Li-K-C60) katkılanarak elde edilen nanokompozitlerin morfolojik özellikleri, 5.000X ve 25.000X büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ile analiz edilmiştir (Şekil 3.21a-c). %1 Li-K-C60 katkılı nanokompozitin Şekil 3.21a'de verilen SEM görüntüsünde, yüzeyde küçük çaplı partiküllerin grafen yüzeyine gömülü biçimde düzenli bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu morfoloji, katkı maddesinin matrise kontrollü bir şekilde entegre edildiğini ve homojen bir kompozit yapı oluştuğunu göstermektedir. Aglomerasyon seviyesi düşüktür ve grafen yüzeyinin büyük bir kısmı hâlâ açıkta kalmaktadır. %2,5 katkı oranı ile elde edilen nanokompozitin Şekil 3.21b'de verilen SEM görüntüsünde, partikül boyutunda artış ve belirgin kümeleşme gözlenmiştir. Bu yapı, katkı malzemesinin grafen ile etkileşiminin arttığını ancak dispersiyonunun homojen olmaktan uzaklaştığını göstermektedir. Özellikle 25.000X büyütme oranında, katkı partiküllerinin bölgesel olarak yoğunlaştığı alanlar gözlemlenmiştir. %5 Li-K-C60 katkılı nanokompozitin Şekil 3.21c'de verilen SEM görüntüsünde, yüzeyde yoğun ve düzensiz aglomerasyonlar dikkat çekmektedir. Grafen yüzeyinin büyük ölçüde katkı partikülleriyle kaplandığı, partiküllerin belirgin bir şekilde üst üste geldiği ve homojenliğin kayb olduğu görülmektedir. Bu durum, yüksek katkı oranının yapısal düzensizlik ve yüzey pürüzlülüğünde artışa yol açtığını ortaya koymaktadır. SEM görüntüleri, katkı oranının nanokompozitin yüzey özellikleri üzerinde doğrudan etkili olduğunu açıkça göstermektedir. Li-doplanmış kusurlu fullerenin %1 katkı oranı, hem homojen dağılım hem de düşük aglomerasyon seviyesi ile en ideal morfolojik yapıyı sunmaktadır. Katkı oranı arttıkça (özellikle %5), yüzey pürüzlülüğü artmıştır, partikül boyutları büyümüştür ve yapı daha düzensiz hâle gelmiştir.



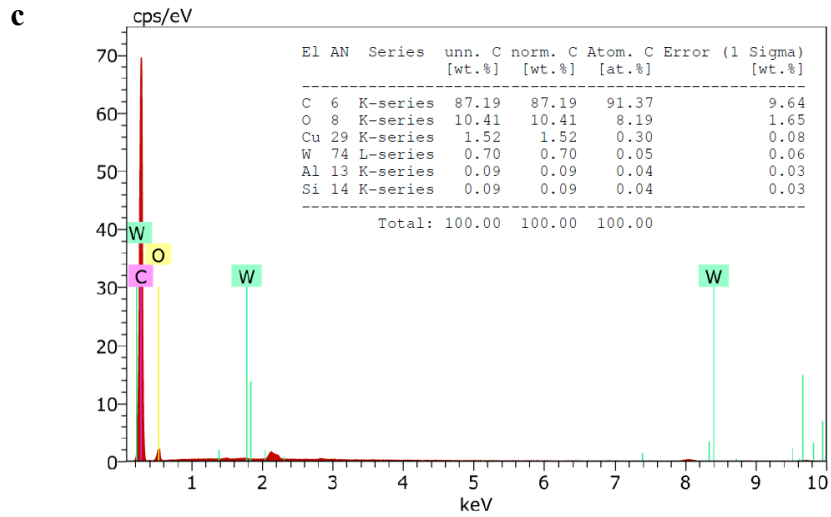
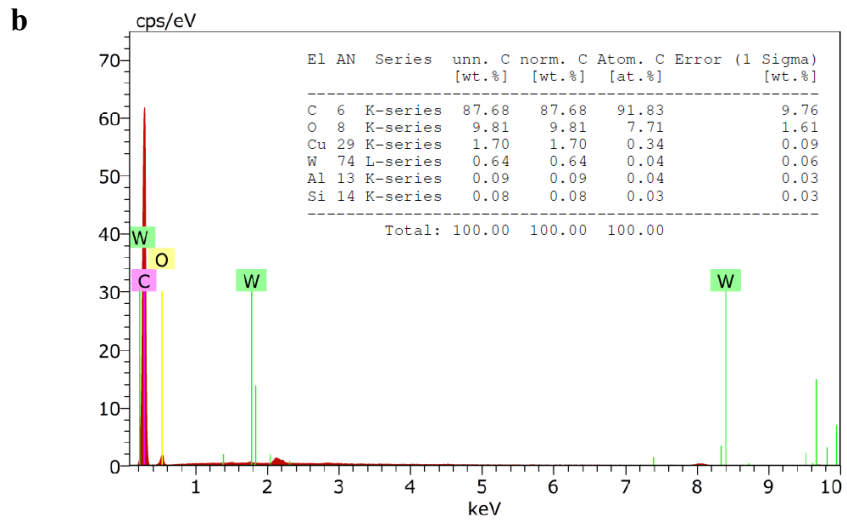
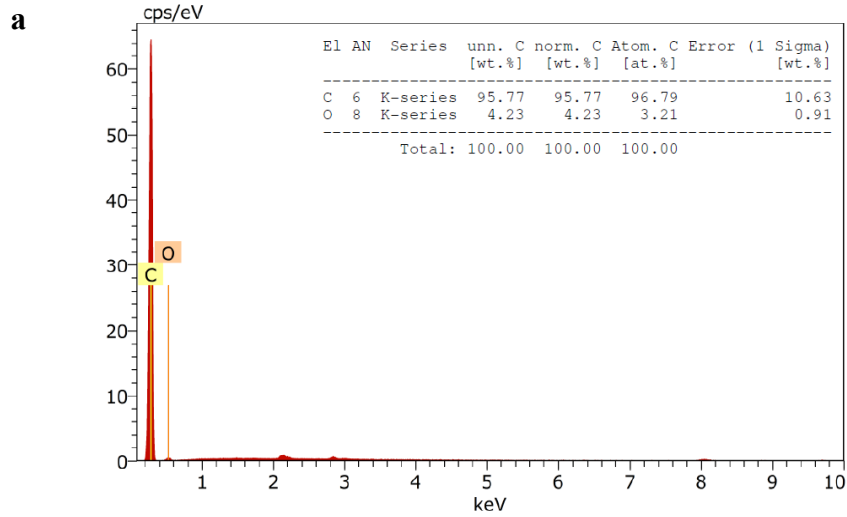
Şekil 3.21: a) Grafen-Y1-Li-K-C60, b) Grafen-Y25-Li-K-C60, c) Grafen-Y5-Li-K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri



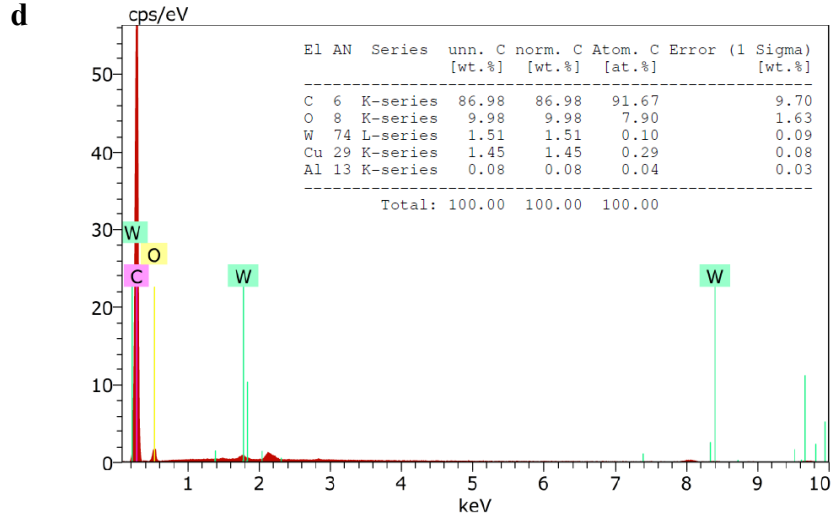
Şekil 3.21 (devam): a) Grafen-Y1-Li-K-C60, b) Grafen-Y25-Li-K-C60, c) Grafen-Y5-Li-K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

Grafen/kusurlu fulleren ve grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin elementel kompozisyonları EDX spektrumları ile belirlenmiş olup, Şekil 3.22 ve 3.23’de sunulmuştur ve elde edilen veriler Tablo 3.8’de özetlenmiş olup örneklerdeki temel elementlerin (C ve O) dağılımı hakkında nitel ve nicel bilgiler sağlamaktadır. EDX analizine geçilmeden önce, örneklerin yüzey iletkenliğini artırmak amacıyla altın/paladyum (Au/Pd) alaşımı ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. EDX sonucunda, bu kaplamada kullanılan elementlere ait karakteristik sinyaller yaklaşık olarak 9,71 keV (Au-L α) ve 2,84 keV (Pd-L α) enerji seviyelerinde tespit edilmiştir. Bu piklerin yalnızca iletken kaplama materyalinden kaynaklandığı, örneklerin özgün kimyasal bileşimi ile doğrudan ilişkili olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle, elemental analiz yapılırken bu sinyaller değerlendirme dışında bırakılmış; yalnızca örneğe ait elementlerin tayini dikkate alınmıştır. Yapılan EDX analizleri, özellikle kusursuz fulleren örneklerinin karbon (C) ve oksijen (O) içeriklerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Bununla birlikte, lityum doplanmasının incelendiği çalışmada, Li elementine dair herhangi bir oransal veri elde edilmemiştir. Bu durum, SEM/EDX tekniğinin düşük atom numarasına sahip elementleri (H, He, Li, Be) tespit etmede yetersiz olmasıyla ilişkilidir.

Grafen ve farklı oranlarda fulleren katkılanmış grafen nanokompozitlerinin Şekil 3.22'de verilen EDX spektrumu incelendiğinde, grafenin yüksek oranda karbon (%95,77) ve oksijen (%4,23) içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, grafenin karakteristik yapısını doğrulamakta ve minimal düzeyde yüzey oksidasyonuna işaret etmektedir. Literatürde, saf grafenin neredeyse tamamen karbondan oluştuğu bildirilmiştir (Paz, 2024). Saf grafenin yapısında karbon birincil element iken, sentez sırasında çevresel maruziyet veya safsızlıklar nedeniyle eser miktarda oksijen ve diğer elementler de içerebilmektedir (Marin et al., 2023). Bu çalışmada, grafen matrisine sırasıyla %1, %2,5 ve %5 oranlarında mekanik olarak öğütülerek kusurlu hale getirilen fulleren katkılanmış nanokompozitlerinin Şekil 3.22b–d'de sunulan EDX spektrumları ve karşılık gelen elementel yüzdeleri, katkı oranının malzemenin yüzey bileşimi üzerindeki etkilerini nicel olarak ortaya koymaktadır. Kusurlu fulleren katkısı arttıkça karbon içeriğinde düşüş eğilimi gözlenmektedir. Bu durum, katkı maddesinin grafene göre daha düşük yoğunlukta karbon içermesi ya da katkı ile birlikte sisteme giren diğer elementlerin (örneğin oksijen) yüzeyde daha baskın hale gelmesiyle açıklanabilir. Ayrıca öğütme ile kusurlandırılmış fullerenlerin oksijenli gruplar içerebileceği düşünülürse, bu yapıların daha oksijenli olması da karbon yüzdesini görece olarak azaltabilir. Oksijen içeriği katkı oranına bağlı olarak önce artmakta, ardından hafifçe düşmektedir. %2,5 katkıda maksimum oksijen yüzdesi (%10,41) elde edilmiştir. Bu, yüzeyde fonksiyonel oksijenli grupların yoğunluğunun en fazla bu oranla katkılanan örneğe ait olduğunu göstermektedir. Ancak %5 katkı sonrasında oksijen yüzdesinde gözlenen düşüş, yüksek katkı oranlarında kusurlu fullerenin yüzeyde tam dağılmaması ya da grafen fazının oksijen sinyalini baskılaması gibi nedenlerle açıklanabilir. Bu durum ayrıca katkının aglomerasyon eğilimiyle de ilişkili olabilir.

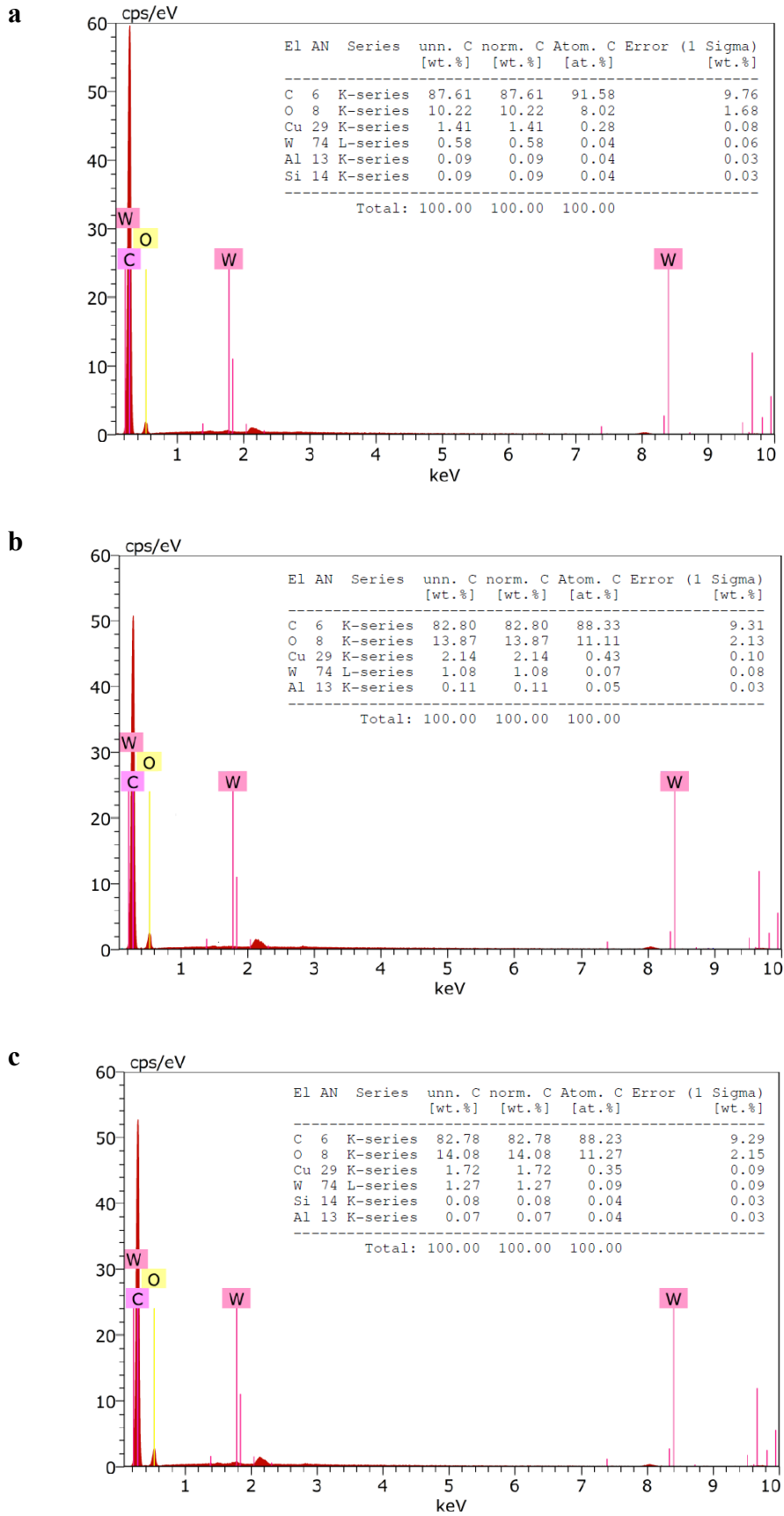


Şekil 3.22: a) Grafen b) Grafen-Y1-K-C60, c) Grafen-Y25-K-C60, d) Grafen-Y5-K-C60 nanokompozitlerinin EDX spektrumları



Şekil 3.22 (devam): a) Grafen b)Grafen-Y1-K-C60, c) Grafen-Y25-K-C60, d) Grafen-Y5-K-C60 nanokompozitlerinin EDX spektrumları

Bu çalışmada, grafen matrisine sırasıyla %1, %2,5 ve %5 oranlarında mekanik olarak öğütülerek kusurlu hale getirilen ve daha sonra Li-doplanmış fulleren ile katkılanan nanokompozitlerinin Şekil 3.23a–c’de sunulan EDX spektrumları incelendiğinde, artan takvive malzemesi yüzdesi, yüzeydeki karbon içeriğini düşürürken oksijen içeriğini artırmıştır. Bu durum, katkının yalnızca miktar olarak değil, kimyasal yüzey özellikleri açısından da etkili olduğunu göstermektedir. %2,5 katkı oranı (Grafen-Y25-Li-K-C60), yüzeyde oksijen içeriği açısından maksimuma ulaşan ancak karbon oranında henüz kritik azalmaya neden olmayan bir dengeli yapı göstermektedir. Takviye edici malzeme miktarı arttıkça karbon içeriğinde belirgin bir azalma gözlenmektedir (Grafen-Y1-Li-K-C60 için %87,61, Grafen-Y25-Li-K-C60 için %82,80 ve Grafen-Y5-Li-K-C60 için %82,78). Bu düşüş, katkılanan kusurlu fullerenin ve doplama işlemi sonucu oluşan oksijenli yüzey gruplarının karbon oranını seyreltmesiyle açıklanabilir. Ayrıca, katkı oranı arttıkça yüzeyde grafen yerine katkı fazının hâkim olmaya başladığı, dolayısıyla karbon sinyalinin zayıfladığı değerlendirilebilir. Oksijen içeriği ise nanokompozitlerde %10,12’den %14,08’e yükselmiştir. Bu artış, hem kusurlu fullerenin öğütme kaynaklı oksitlenmesi hem de lityum doplamasının yüzeyde oksijenli fonksiyonel grupların tutunmasını kolaylaştırması ile ilişkilidir.



Şekil 3.23: a) Grafen-Y1-Li-K-C60, b) Grafen-Y25-Li-K-C60, c) Grafen-Y5-Li-K-C60 nanokompzitlelerinin EDX spektrumları

Tablo 3.8: Grafen/kusurlu fulleren ve grafen/Li-doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerinin % element bileşimleri

Örnekler	C (wt%)	O (wt%)	W (wt%)	Diğerleri (wt%)
Grafen	95,77	4,23	---	-
Grafen-Y1-K-C60	87,68	9,81	0,64	1,87
Grafen-Y25-K-C60	87,19	10,41	0,70	1,70
Grafen-Y5-K-C60	86,98	9,98	1,51	1,53
Grafen-Y1-Li-K-C60	87,61	10,22	1,59	0,58
Grafen-Y25-Li-K-C60	82,80	13,87	2,25	1,08
Grafen-Y5-Li-K-C60	82,78	14,08	1,87	1,27

Ayrıca Al ve Cu gibi eser elementlerin tespit edilmesi, katkı oranı arttıkça belirgin bir değişim göstermemektedir. Bu elementlerin muhtemelen örnek taşıyıcısı, hazırlık aşaması ya da ortam kaynaklı kontaminasyonla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Malzemeye doğrudan katkıdan ziyade yardımcı çevresel unsurların izleri olarak değerlendirilmelidir.

3.2.6 Partikül boyutu ölçümleri

Bu çalışmada grafen matrisli ve farklı oranlarda fulleren türevleri ile katkılanmış nanokompozitlerin partikül boyutları NanoZeta Sizer cihazı ile belirlenmiştir. Tüm örnekler, %50 etanol-%50 su karışımı içerisinde hazırlanarak 5 dakika ultrasonik banyoda dağıtılmıştır ve homojen dispersiyon sağlandıktan sonra ölçüme tabi tutulmuştur. Ölçüm sonuçları katkı türü (kusurlu C60, Li-doplanmış kusurlu C60) ve katkı oranları (%1, %2,5, %5) temelinde Tablo 3.9’da verilerek değerlendirilmiştir.

Öncelikle saf grafen örneği 202 nm partikül boyutu ile referans olarak alınmıştır. Kusurlu C60 (K-C60) katkılı nanokompozitlerde partikül boyutu davranışı farklılık göstermektedir. En düşük katkı oranı olan Y1 örneğinde partikül boyutu 268 nm’ye kadar yükselmişken, Y25 ve Y5 katkılı örneklerde bu değerlerin sırasıyla 181 nm ve 184 nm’ye düştüğü gözlenmiştir. Bu değişim, kusurlu yapıya sahip fullerenlerin katkı oranına bağlı olarak aglomerasyonu tetikleyebileceğini veya tam tersine sistemde daha homojen bir dağılım sağlayarak partikül boyutunu azaltabileceğini göstermektedir.

Lityum doplanmış kusurlu fulleren (Li-K-C60) katkılı örneklerde ise partikül boyutlarında yeniden artış eğilimi gözlenmiştir. %1 ve %2,5 katkılı örneklerde değerler 211 nm ve 214 nm iken, %5 katkı oranında 262 nm gibi yüksek bir değere ulaşılmıştır. Bu durum, kusurlu yapının lityum katkısıyla birlikte daha büyük parçacık gruplarına dönüşerek ölçümde yüksek hidrodinamik çapların elde edilmesine yol açtığını göstermektedir.

Sonuç olarak, grafen matrisli nanokompozitlerde partikül boyutları takviye malzemesi türü ve oranına bağlı olarak anlamlı değişimler göstermektedir. Lityum doplanması belirli oranlarda aglomerasyonu azaltma potansiyeline sahipken, yüksek katkı seviyelerinde bu etki tersine dönebilmekte ve parçacık büyümesine neden olabilmektedir. Ayrıca kusurlu yapıya sahip katkılar katkı oranına duyarlı şekilde farklı aglomerasyon davranışları sergileyebilmektedir.

Tablo 3.9: Kusurlu fulleren/Li doplanmış kusurlu fulleren katkılı grafen nanokompozitlerinin partikül boyutları

Örnekler	Partikül boyutu (d.nm)
Grafen	202
Grafen-Y1-K-C60	268
Grafen-Y25-K-C60	181
Grafen-Y5-K-C60	184
Grafen-Y1-Li-K-C60	211
Grafen-Y25-Li-K-C60	214
Grafen-Y5-Li-K-C60	262

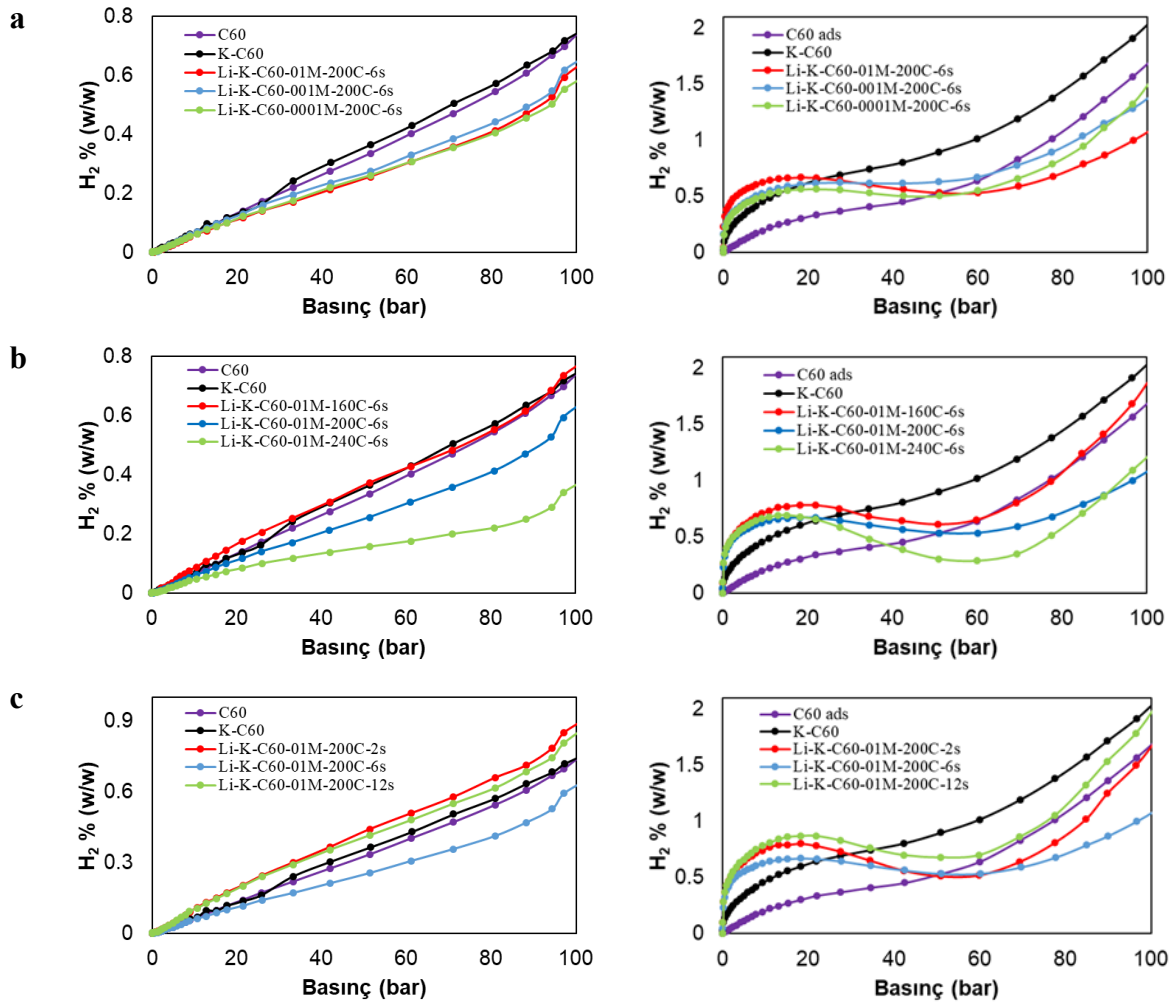
3.3 Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Optimizasyonu gerçekleştirilen, saf fulleren, kusurlu fulleren ve hidrotermal yöntem kullanılarak farklı konsantrasyonlarda, sıcaklıklarda ve zamanlarda lityum ile doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri, basınca bağlı olarak oda ve kriyojenik sıcaklıklarda ölçülmüştür. Şekil 3.24’de görüldüğü gibi, oda ve kriyojenik sıcaklıklardaki izoterm eğrileri farklı davranışlar sergilemektedir. Oda sıcaklığında adsorbe edilen hidrojen miktarı artan basınçla doğrusal bir ilişki göstermektedir. Bunun nedeni, fulleren yüzeylerindeki aktif noktaların ve gözeneklerin boş olmasıdır. Bu, adsorpsiyonun aktif noktalarla sınırlı olmadığını, yani daha fazla hidrojenin adsorbe edileceği bir durum olmadığını göstermektedir. Artan basınçla depolanan hidrojen miktarındaki doğrusal artışın bir başka nedeni de hidrojen gazının yoğunluğunun artan basınçla artması ve fulleren yüzeyleri ve gözenekleriyle daha fazla etkileşime girmesidir (Doğan et al., 2025). Oda sıcaklığında basınçla depolanan hidrojen miktarındaki artış Henry yasasıyla da oldukça uyumludur. Çünkü Henry yasası, düşük basınçlar altında bir katı yüzeye veya gözeneklerine adsorbe edilen bir gazın miktarının o gazın basıncıyla doğru orantılı olarak değiştiğini belirtir (Sousa et al., 2012; Stadie et al., 2012). Benzer bir sonuç, NaA zeolitleri üzerindeki hidrojen adsorpsiyonu için de bulunmuştur. Zeolitler üzerindeki hidrojen adsorpsiyonu, farklı sıcaklık ve basınç aralıklarında Monte Carlo simülasyonları kullanılarak incelenmiştir.

Bu simülasyonlardan elde edilen veriler, Henry yasasının öngördüğü gibi, adsorbe edilen miktarın basınçla orantılı olarak arttığı gerçeğini desteklemektedir. Başka bir deyişle, simülasyon sonuçları, Henry yasasına uygun olarak, adsorbe edilen hidrojen miktarının basınç arttıkça arttığını göstermektedir (Sousa et al., 2012). Zeolit şablonlu karbon malzemelerde, özellikle 298 K’de, belirli bir basınç altında depolanan hidrojen miktarı doğrusal olarak artmıştır (Stadie et al., 2012).

Kriyojenik sıcaklıkta, C60 ve K-C60 hariç, doplanmış örneklerin hidrojen depolama kapasitelerinin artan basınçla arttığı ve basınç daha da arttıkça bir plato olmadan maksimumla azalmaya başladığı ve depolanan miktarın basınç artırıldığında tekrar artmaya devam ettiği gözlemlenmektedir. Bu durum aşırı adsorpsiyon terimiyle açıklanabilir. Li-K-C60-01M-200C-6s, Li-K-C60-001M-200C-6s, Li-K-C60-0001M-200C-6s, Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-240C-6s, Li-K-C60-01M-200C-2s ve Li-K-C60-01M-200C-12s için aşırı adsorpsiyon 18,24, 27,48, 21,91, 18,81, 15,16, 18,19 ve 18,19 bar basınçlarında sırasıyla ağırlıkça %0,669, 0,624, 0,565, 0,78, 0,692, 0,80 ve 0,87’dir. Bu sonuçlar, lityum doplanmış örneklerin 15,16-27,48 bar basınç aralığında aşırı adsorpsiyon davranışı sergilediğini göstermektedir. En yüksek aşırı adsorpsiyon değeri, en yüksek BET yüzey alanına ve mikrogözenek hacmine sahip olan Li-K-C60-01M-200C-12s için belirlenmiştir. Aşırı adsorpsiyon, belirli bir sıcaklık ve basınç altında bir adsorbanın gözenekli yapısındaki boşluklarda adsorbat miktarının depolanmasıyla ilgilidir. Aşırı adsorpsiyon, adsorbatın adsorbanın tüm gözenek hacmini doldurmaması, ancak bu boşluklarda bir miktar adsorbat tutması anlamına gelir. Bu süreç, gaz fazındaki adsorbatın yoğunluğu ve moleküllerin gözenek yüzeyi ile etkileşimi sonucu meydana gelir (Fairen-Jimenez, et al., 2012). Yüksek basınç altında aşırı adsorpsiyon, daha fazla gazın adsorban yüzeyi ile etkileşime girmesine izin verir ve bu nedenle toplam adsorpsiyon miktarını artırabilir. C60 ve K-C60 örnekleri çok katmanlı adsorpsiyon davranışı göstermektedir. SEM analizi ile uyumlu olan bu sonuçlar, Li-doplanması ile örneklerin morfolojilerinde bazı değişimlerin meydana geldiğini göstermektedir. Bu yapılarda hidrojenin Van der Waals etkileşimleri yoluyla depolandığı söylenebilir. Bu işlemde lityum atomları, fulleren yapıların yüzeyinde ve iç kısmında hidrojen molekülleri için elektrostatik etkileşim alanları oluşturarak daha fazla bağlanma noktası sağlar. Bu bağlanma noktaları hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonunu artırır ve böylece daha yüksek hidrojen depolama kapasiteleri elde edilir (Cheng et al., 2016). Farklı aktivasyon ajanları ve kimyasal ve ardından farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemleri ile mandalina kabuğundan üretilen aktif karbonların hidrojen depolama izoterm eğrilerinde de

benzer sonuçlar gözlenmiştir (Doğan et al., 2020). Ayrıca IRMOF-1 malzemesi üzerinde yapılan deneyler, maksimum aşırı hidrojen adsorpsiyon miktarının yaklaşık %9 ağırlıkta 50 K ve 10 bar basınçta elde edildiğini göstermektedir. Deneysel veriler, düşük sıcaklıklarda aşırı adsorpsiyon izotermelerinin maksimum seviyeye ulaştığını ve ardından hızla azaldığını ortaya koymuştur. Ek olarak, 50 K'deki aşırı adsorpsiyon, adsorban fazın gaz fazının yoğunluğundan önemli ölçüde daha yüksek bir yoğunlukta elde edilmesine izin vermiştir (Poirier, 2008). Başka bir çalışmada, NOTT-116 ve PCN-68 gibi benzer bileşimlere sahip MOF'ların hidrojen adsorpsiyon izotermelerinin benzer olduğunu, ancak aşırı adsorpsiyon izotermelerindeki maksimumların farklı basınçlarda (yaklaşık 30 ve 46 bar) meydana geldiğini göstermiştir. Ek olarak, NOTT-116'nın aşırı adsorpsiyon izotermine maksimuma ulaştıktan sonra adsorplanan miktarın PCN-68'den çok daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir (Fairen-Jimenez, 2012).



Şekil 3.24: C60, K-C60 ve a) Li-K-C60-01M-200C-6s, Li-K-C60-001M-200C-6s ve Li-K-C60-0001M-200C-6s; b) Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-240C-6s; ve c) Li-K-C60-01M-200C-2s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin oda sıcaklığı ve kriyojenik sıcaklıkta hidrojen depolama kapasiteleri

Şekil 3.24a'da C60, K-C60, Li-K-C60-01M-200C-6s, Li-K-C60-001M-200C-6s ve Li-K-C60-0001M-200C-6s örneklerinin oda sıcaklığında ve kriyojenik sıcaklıkta basınca bağlı hidrojen depolama kapasiteleri gösterilmektedir. Şekilden, farklı özelliklere sahip fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Katı adsorbanların hidrojen depolama kapasiteleri, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, özellikle mikrogözenek hacmine bağlı olarak değişmektedir. IUPAC'a göre, gazların adsorbanlar üzerindeki fiziksel adsorpsiyonu için 6 tip sınıflandırma vardır. Bu sınıflandırmalarda adsorbanların gözenek yapısı özellikle ön plandadır. Fulleren, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu için elde edilen izoterm eğrileri Şekil 3.1'de verilmiştir. Fulleren hariç, kusurlu fullerenler ve Li-doplanmış kusurlu fullerenler benzer N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri göstermiştir. Fulleren düşük p/p₀ değerlerinde düşük adsorpsiyon kapasitesine ve artan p/p₀ oranıyla doğrusal ilişkiye sahipken, kusurlu fullerenler ve Li-doplanmış kusurlu fullerenler daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergiler. Genellikle, adsorpsiyon düşük p/p₀ değerlerinde mikrogözeneklerde meydana gelir. Tablo 3.1'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden hesaplanan BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri (V_t), mikrogözenek hacimleri (V_{mikro}), DFT gözenek hacimleri (V_{dft}), mezogözenek hacimleri (V_{mezo}) ve makrogözenek hacimleri (V_{makro}) verilmiştir. Ayrıca, fullerenlerin, kusurlu fullerenlerin ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerin kümülatif gözenek hacimlerinin gözenek genişliğine göre değişimi Şekil 3.2'de sunulmuştur. Fullerenlerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri, özellikle mikrogözenek hacimleri çok düşüktür. Ancak, kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fullerenlerin senteziyle hem BET yüzey alanı hem de gözenek hacimleri, özellikle mikrogözenek hacimleri artmaktadır. Fullerenlerin düşük p/p₀ değerlerinde düşük adsorpsiyon kapasitesinin nedeni, hem BET yüzey alanının hem de mikrogözenek hacminin oldukça düşük olmasıdır. Fulleren mezogözenekli bir yapı sergiler. Kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren elde edilmesiyle BET yüzey alanlarında ve özellikle mikrogözenek hacimlerinde önemli artışlar meydana gelmiştir. Bu örneklerin düşük p/p₀ değerlerinde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri yüksek mikrogözenek hacimlerinden kaynaklanmaktadır. Tüm N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin p/p₀=0,3-1,0 aralığında histeresis sergilediği görülmektedir. Bu genellikle mezogözenekli yapıya sahip adsorbanlarda gözlenen bir durumdur. Bu sonuçlar kusurlu fulleren ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4 ile iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir (Thommes et al., 2015).

Fullerenin BET yüzey alanı 61,7 m²/g iken, kusurlu fullerenin BET yüzey alanı 168,9 m²/g'dır. Kusurlu yapının oluşmasıyla fullerenin BET yüzey alanının %274 arttığı görülmektedir. Ancak aynı artış oranı hidrojen depolama kapasitesinde gözlenmemiştir. Kriyojenik sıcaklıkta ve 21,9 bar'da hidrojen depolama kapasitesinde %191'lik artış meydana gelirken, oda sıcaklığında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Fullerenin toplam, mikro, mezo ve makro gözenek hacimleri sırasıyla 0,053, 0,009, 0,036 ve 0,008 cc/g olarak ölçülürken, kusurlu fullerenin hacimleri sırasıyla 0,172, 0,072, 0,079 ve 0,021 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, fullerenden kusurlu fulleren oluşumunda BET yüzey alanındaki artışa paralel olarak gözenek hacimlerinde önemli artışların meydana geldiğini göstermektedir. Toplam, mikro, mezo ve makrogözenek hacimlerindeki artışlar sırasıyla %325, %800, %219 ve %263'tür. Bu sonuçlar, fullerenden kusurlu fulleren üretiminde hidrojen depolama kapasitesindeki artışın BET yüzey alanı sonucuyla daha tutarlı olduğunu göstermektedir. Li-doplama işleminin K-C60 örneğinin hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, öncelikle kusurlu fulleren örnekleri 6 saat boyunca 200 °C'de hidrotermal yöntemle 15 mL 0,1, 0,01 ve 0,001 M LiNO₃ çözeltileri ile doplanmıştır. Li-doplanmış örneklerin farklı konsantrasyonlardaki hidrojen depolama kapasitesi, aşırı adsorpsiyon basıncına kadar genellikle C60 ve K-C60 örneklerinden daha yüksek iken, bu basınçlardan sonra azalmaktadır. Doplanmış örneklerin daha yüksek depolama kapasitesi, daha yüksek BET yüzey alanları ve mikrogözenek hacimlerinden kaynaklanmaktadır. Çünkü Li-K-C60-0001M-200C-6s, Li-K-C60-001M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-200C-6s'nin BET yüzey alanları sırasıyla 206,2, 200,4 ve 218,8 m²/g iken, toplam, mikro, mezo ve makrogözenek hacimleri sırasıyla 0,148, 0,087, 0,045 ve 0,016 cc/g; 0,155, 0,084, 0,053 ve 0,018 cc/g; ve sırasıyla 0,168, 0,091, 0,057 ve 0,020 cc/g'dır. Kusurlu fullerene lityum doplanmasıyla elde edilen Li-K-C60-01M-200C-6s'nin BET yüzey alanında ve mikrogözenek hacminde sırasıyla %30 ve %26'lık artışlar gözlenmiştir. Sulu ortamda, LiNO₃ iyonlaşır ve Li⁺ ve NO₃⁻ iyonlarına ayrışır. Serbest NO₃⁻ iyonları, reaktörde oluşan sıcaklık ve basıncın etkisi altında gaz halindeki azot oksitlere dönüşerek salınabilir. Bu, kusurlu fulleren yapılarında yeni gözeneklerin oluşmasına yol açar. Lityum konsantrasyonu arttıkça, azot oksitlerin gözenek oluşumuna katkısı artarken, çözelti ortamında salınan lityum miktarı da artar. Sonuç olarak, yüksek LiNO₃ konsantrasyonlarında doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanının artacağı söylenebilir (El-Shobaky, 2000). Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) simülasyon hesaplamaları, lityum doplama oranının artmasıyla Li-FPGN'lerin hidrojen depolama performansında önemli iyileştirmeler meydana geldiğini göstermiştir. Doplama oranı arttıkça, gravimetrik hidrojen

depolama kapasiteleri de artar; örneğin, Li-FPGN720 77 K ve 1 bar koşullarında %9,1 gravimetrik kapasiteye ulaşmıştır. Yüksek doplama oranlarında FPGN'lerin iç boşlukları daha fazla Li atomu doldurduğundan, daha küçük boşluklar ve daha homojen bir yapı oluşur ve bu da fiziksel adsorpsiyon kapasitesini artırır. Genel olarak, lityum doplama oranının dikkatli bir şekilde optimize edilmesi, Li-FPGN'lerin hidrojen depolama kapasitesini üç kata kadar artırabilir (Deniz et al., 2021). DFT hesaplamaları, fulleren ara katmanlı hegzagonal bor nitrid (h-BN) yapılarının lityum doplamanın hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Özellikle, Li-doplanmış C50-BN kafes yapısı, 77 K ve 100 bar basınçta %6,86 ağırlıkça gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine ulaşmıştır. Bu, katkısız yapıların kapasitesinin neredeyse iki katıdır. Doplama, hidrojenin yüzeyle etkileşimini güçlendirerek daha fazla bağlanma noktası sağlar ve enerji gereksinimlerini azaltarak daha verimli bir depolama çözümü sunar (Cheng et al., 2016). Bir diğer neden ise karbon atomlarından daha düşük molekül ağırlığına sahip olan ve doplama yoluyla yapıya giren lityum atomlarının hidrojen molekülleriyle etkileşimidir. DFT hesaplamalarına göre lityum atomları, doplama işlemi sırasında nanotüplere benzer şekilde fullerenlerin elektron dağılımını değiştirerek yüzeyde negatif yük oluşturabilir. Bu negatif yük, hidrojen çekme kapasitesini artırabilir ve yeni hidrojen adsorpsiyon alanları yaratabilir. Pozitif yüklü lityum atomları, her atom için en az üç hidrojen molekülünün adsorpsiyonuna izin verir. Bu, hidrojen molekülleriyle etkileşim enerjisini artırarak fullerenlerdeki hidrojenin depolama kapasitesini artırır. Sonuç olarak, lityum doplama oranının ve/veya konsantrasyonunun artırılması hidrojenin daha etkili bir şekilde adsorplanmasını sağlar ve böylece toplam depolama kapasitesi artar (Cho and Park, 2007). Doplanmış örnekler arasında aşırı adsorpsiyon basıncına kadar en yüksek depolama kapasitesine sahip örnek Li-K-C60-01M-200C-6s'dir. Bu örnek, diğer doplanmış örneklerle göre hem daha yüksek BET yüzey alanına hem de mikrogözenek hacmine sahip olduğundan, bir sonraki sıcaklık optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

0,1 M LiNO₃ kullanılarak oda ve kriyojenik sıcaklıklarda 160, 200 ve 240 °C'de 6 saat boyunca Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.24b'de verilmiştir. Kriyojenik sıcaklıkta Li-doplanmış örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri aşırı adsorpsiyon basıncına kadar hızla artarken, oda sıcaklığında doğrusal olarak artmaktadır. Depolama kapasitelerinin aşırı adsorpsiyon basınç noktasından sonra azaldığı ve artan basınçla tekrar arttığı görülmektedir. Aşırı adsorpsiyon basıncına kadar katkılı örneklerin depolama kapasiteleri C60 ve K-C60 örneklerinininkinden daha yüksektir.

Tablo 3.1'den görülebileceği gibi, Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde artan sıcaklıkla birlikte önemli bir değişiklik olmamıştır. Örneğin, Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-240C-6s örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 227,0, 218,8 ve 224,7 m²/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca, Li-K-C60-01M-160C-6s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-240C-6s örneklerinin mikro, mezo ve makrogözenek hacimleri sırasıyla 0,093, 0,030 ve 0,016 cc/g; ve sırasıyla 0,095, 0,055 ve 0,025 cc/g'dır. Hem BET yüzey alanında hem de gözenek hacminde önemli bir değişim olmaması, ölçülen değerlerin birbirine oldukça yakın olması ve enerji açısından üretim maliyetleri göz önüne alındığında sıcaklık optimizasyonu için Li-K-C60-01M-200C-6s seçilmiştir. Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin BET yüzey alanlarında sıcaklık artışına bağlı olarak önemli bir değişimin olmaması, reaktörde kendiliğinden oluşan basınç altında sulu ortamdaki tüm NO₃⁻ iyonlarının 160-240 °C aralığında serbest azot monoksit gazlarına dönüşmesinden kaynaklanıyor olabilir. NO₃⁻ iyonları üç örnek için de yaklaşık olarak aynı miktarda azot monoksit gazı üreteceğinden, BET yüzey alanlarındaki değişimin yaklaşık olarak aynı olması beklenmektedir.

Konsantrasyon ve sıcaklık açısından optimize edilmiş kusurlu fulleren örneği 200 °C'de 2, 6 ve 12 saat boyunca 0,1 M LiNO₃ ile doplanmıştır. C60, K-C60 ve Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin oda ve kriyojenik sıcaklıklardaki hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.24c'de sunulmaktadır. Oda sıcaklığında, tüm örneklerin depolama kapasiteleri basınçla doğrusal olarak artar. Kriyojenik sıcaklıkta, aşırı adsorpsiyon basıncına kadar doplanmış örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri hızla artar. Aşırı adsorpsiyon basıncına kadar depolama kapasitesindeki maksimum artış, 12 saat boyunca lityum ile doplanmış Li-K-C60-01M-200C-12s için gözlenmiştir. Li-K-C60-01M-200C-2s, Li-K-C60-01M-200C-6s ve Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 221,9, 218,8 ve 239,8 m²/g olarak ölçülmüştür. Mikro, mezo ve makrogözenek hacimleri sırasıyla 0,092, 0,043 ve 0,019 cc/g; 0,091, 0,057 ve 0,020; 0,099, 0,036 ve 0,020 cc/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, hem BET yüzey alanının hem de mikrogözenek hacminin artan doplama süresiyle birlikte hafifçe arttığını göstermektedir. Bu, NO₃⁻ iyonlarının daha uzun doplama sürelerine sahip kusurlu fullerenlerin iç kısımlarına girerek mikrogözenek oluşumuna katkıda bulunmasından kaynaklanıyor olabilir. Çünkü Li-K-C60-01M-200C-12s' nin hem BET yüzey alanı hem de mikrogözenek hacmi artmıştır. Bu sonuçlar, K-C60'ın farklı koşullar altında lityum doplanması sonucu elde edilen örneklerden biri olan Li-K-C60-01M-200C-

12s'nin hem yüksek BET yüzey alanı hem de mikrogözenek hacmi nedeniyle hidrojen depolama çalışmalarında kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.10, farklı karbon türevlerinin farklı sıcaklık ve basınçlardaki hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Karbon türevlerinin hidrojen depolama kapasiteleri incelendiğinde, özellikle düşük sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında daha yüksek depolama kapasitelerine ulaşıldığı görülmektedir. Örneğin, K-C60 (77 K, 100 bar, %2,17 ağırlık) en yüksek kapasiteye sahip olup, bu değer C60 (77 K, 100 bar, %1,5 ağırlık) için bulunan değerden önemli ölçüde yüksektir (Doğan et al., 2025). Fullerenen elde edilen Li-K-C60-01M-200C-12s'nin (77 K, 100 bar, %1,9 ağırlık) hidrojen depolama kapasitesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Metal katkılamaasının da özellikle Pd-C60 (298 K, 300 bar, %0,85 ağırlık) ve Ru-C60 (298 K, 300 bar, %0,69 ağırlık) için etkili olduğu anlaşılmıştır (Saha and Deng, 2011). Grafen bazlı malzemeler incelendiğinde, Li-doplanmış grafenin (77 K, 20 bar, %1,416 ağırlık) saf grafene (0,607 ağırlık) kıyasla daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğu görülmektedir (Doğan ZS et al., 2025). Benzer şekilde, SWCNT (77 K, 20 bar, %1,605 ağırlık) ve MWCNT (77 K, 20 bar, %1,42 ağırlık), grafen bazlı malzemelere kıyasla daha iyi bir depolama kapasitesi sunmaktadır (Doğan ZS et al., 2025). Ancak, lityum katkılması SWCNT (0,573 ağırlık) ve MWCNT (0,53 ağırlık) için hidrojen depolama kapasitesini düşürmüştür. K-doped MWCNT (313 K, 1 bar, %1,8 ağırlık), daha yüksek sıcaklıklarda bile çok iyi bir kapasite sunarak dikkat çekmektedir (Chamber et al., 1998). Ek olarak, MWCNT-COOH (77 K, 80 bar, %1,17 ağırlık) ve karbon küreler (77 K, 30 bar, %1,1 ağırlık) gibi işlevselleştirilmiş karbon türevleri de yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir (Kızılduman et al., 2021; Doğan et al., 2021), bu da karbon bazlı malzemelerin hidrojen depolama performanslarının yüzey modifikasyonları ile iyileştirilebileceğini göstermektedir.

Tablo 3.10: Bazı karbon türevlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırılması

Örnekler	Sıcaklık (K)	Basınç (bar)	wt% H ₂	Referanslar
K-C60	77	100	2,17	Doğan et al., 2025
C60	298	300	0,3	Saha and Deng, 2011
C70	77	20	0,045	Doğan ZS et al., 2025
Li-dop C70	77	20	0,53	Doğan ZS et al., 2025
Pd-C60	298	300	0,85	Saha and Deng, 2011
Ru-C60	298	300	0,69	Saha and Deng, 2011
C60	77	100	1,5	Bu çalışmada
Li-K-C60-01M-200C-12s	77	100	1,9	Bu çalışmada
Grafen	77	20	0,607	Doğan ZS et al., 2025
Li-dop grafen	77	20	1,416	Doğan ZS et al., 2025
SWCNT	77	20	1,605	Doğan ZS et al., 2025
Li-dop SWCNT	77	20	0,573	Doğan ZS et al., 2025
MWCNT	77	20	1,42	Doğan ZS et al., 2025
Li-dop MWCNT	77	20	0,53	Doğan ZS et al., 2025
K-dop MWCNT	313	1	1,8	Chamber et al., 1998
MWCNT	77	10	0,28	Çakır et al., 2021
Carbon sphere	77	30	1,1	Kızılduman et al., 2021
MWCNT-COOH	77	80	1,17	Doğan et al., 2021
Schiff base based MWCNT	77	10	0,37	Çakır et al., 2021

3.3.1 Adsorpsiyon izotermi

İzoterm, sabit sıcaklıkta adsorplanan gaz miktarı ile basıncı arasındaki değişimi gösteren bir eğridir, adsorpsiyon sürecini anlamak için kritik öneme sahiptir ve genellikle Freundlich, Langmuir, Dual-Langmuir, Temkin gibi modellerle tanımlanır (Bicil and Doğan, 2021). Freundlich izotermi doğrusal biçimde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \ln P \quad (3.1)$$

Burada, q_e dengede adsorplanan adsorbat miktarıdır (mmol/g); k_F ve n adsorpsiyon izoterm modeli sabitleridir; ve P basınçtır (bar) (Alkan et al., 2004).

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi doğrusal biçimde verilebilir (Demirbaş et al., 2007):

$$\frac{P}{q_e} = \frac{1}{K_1 q_{m1}} + \frac{P}{q_{m1}} \quad (3.2)$$

Burada, q_e adsorplanan adsorbat miktarıdır (mmol/g); P adsorbatın basıncıdır (bar); q_{m1} tek tabaka kapasitesidir (mmol/g); ve K_1 denge sabitidir. P/q_e 'nin P 'ye göre eğrisinin eğimi ve ekstrapolasyonundan q_{m1} ve K_1 hesaplanabilir.

Benzer şekilde, her hidrojen molekülünün ayrıştığı ve iki aktif yeri işgal ettiği Dual-Langmuir denklemi şu şekilde verilebilir:

$$\frac{p^{1/2}}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_{m2}} + \frac{p^{1/2}}{q_{m2}} \quad (3.3)$$

Bu denklemde, q_{m2} ve K_2 , denklem 2'dekilerden farklı sayısal değerlerdir (Bicil and Doğan, 2021).

Temkin adsorpsiyon izotermi, yüzeyin homojen olmadığını ve adsorpsiyon enerjisinin kaplanan yüzeyin katı kesriyle doğrusal olarak arttığını varsayar. Denklemin doğrusal biçimi şudur:

$$q_e = A \ln P + B \quad (3.4)$$

Bu denklemde A ve B, Temkin modeliyle ilgili belirli sabitlerdir (Temkin 1941; Bicil and Doğan, 2021).

Tablo 3.11'de deneysel verilerin Freundlich, Langmuir, Dual-Langmuir ve Temkin izotermine uygulanmasıyla hesaplanan izoterm sabitleri ve regresyon katsayısı değerleri gösterilmektedir. Freundlich izotermi için regresyon katsayıları 0,9571-0,9983; Langmuir izotermi için 0,8212-0,9959; Dual-Langmuir izotermi için 0,5897-0,9919; Temkin izotermi için ise 0,7195-0,9983 aralığında değişmektedir. Langmuir ve Freundlich izotermi için oldukça yüksek regresyon katsayısı değerleri elde edilmiştir. Freundlich izotermi için n değerinin 1,46-3,92 aralığında değiştiği görülmektedir. n'nin birden küçük değerleri genellikle heterojen yüzeylerde veya çok katmanlı adsorpsiyon işlemlerinde ortaya çıkar. n'nin birden büyük bir değer olması da adsorban yüzeyindeki aktif noktaların daha kararlı ve homojen olarak dağıldığını gösterir. Langmuir izotermi için deneysel q_e değerleri tek tabaka kapasiteleri ile karşılaştırıldığında tablodan oldukça iyi bir uyum içinde oldukları görülmektedir. Bu izoterm, adsorban yüzeyindeki aktif noktaların homojen olarak dağıldığını, adsorplanan adsorbat molekülleri arasında etkileşim olmadığını ve adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlı olduğunu varsayar. Ayrıca AFM analizleri örneklerin topografik pürüzlülük değerlerinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde deneysel verilerin Langmuir izotermi ile iyi bir uyum içinde olduğu söylenebilir. Literatürde farklı adsorbanlar üzerindeki hidrojen adsorpsiyonu için benzer ve farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Örneğin gözenekli adsorbanlar üzerindeki hidrojen adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline en iyi uyduğu bulunmuştur. Bu, hidrojen adsorpsiyonunun heterojen yüzeylerde daha etkili bir şekilde gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun favori bir işlem olduğunu göstermektedir. Ek olarak,

ölçümler mikrogözenek hacminin hidrojen depolama kapasitesini etkileyen önemli bir faktör olduğunu ortaya koymuştur (Erdoğan, 2019). Bor katkılı karbon nanotüplerin (BCNT'ler) hidrojen adsorpsiyon verileri Langmuir adsorpsiyon izotermiyle daha iyi bir uyum gösterirken, hidrojen depolama kapasitesi 303 K'de ağırlıkça %0,157 ve 77 K'de ağırlıkça %2,5 olarak belirlenmiştir (Sawant et al., 2019). Hidrojen gazının farklı adsorban tipleri üzerindeki adsorpsiyon verileri Langmuir, Toth ve Langmuir-Freundlich izotermi ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçları, hidrojen gazının granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon verilerini en iyi açıklayan izoterm modelinin Langmuir-Freundlich modeli olduğunu ortaya koymuştur. Bu model, heterojen yüzey yapısını ve adsorpsiyon sıcaklığındaki değişiklikleri hesaba katarak daha doğru bir korelasyon sağlamıştır (Nasruddin et al., 2017). Bu sonuçlar, farklı adsorbanlar üzerindeki hidrojen adsorpsiyonunun, adsorban türüne ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

3.3.2 Adsorpsiyon hızı ve kinetiği

Adsorpsiyon, bir maddenin yığın fazından katı yüzeye ve daha sonra iç gözeneklere difüzyonunu içeren bir işlemdir. Adsorpsiyon mekanizması, çevre koşullarına, adsorbanın yüzey özelliklerine ve adsorbatın yapısına bağlı olarak değişir. Her adsorbanın farklı aktif bölgeleri olduğundan, adsorpsiyon sürecindeki hızı belirleyen adım da farklı olabilir (Saha et al., 2009; Motaghi et al., 2022). Şekil 3.25, fulleren örneklerinin zamana bağlı olarak farklı basınçlardaki hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Fulleren örneklerinin depolama kapasiteleri ve adsorpsiyon oranları, artan basınçla birlikte artar. Depolama kapasitelerindeki artış, basınçla birlikte artan yoğunluklarından ve aralarındaki van der Waals çekim kuvvetlerinin artmasından kaynaklanır; bu da yüzeye daha fazla etkileşime girmelerine neden olur. Yüzeye daha fazla etkileşime girmeleri sonucunda, birim zamanda adsorplanan miktar artacak ve adsorpsiyon oranı da artacaktır. Şekillerden görüldüğü üzere örneklerin adsorpsiyon hızları başlangıçta hızlı artarken, zaman arttıkça adsorpsiyon hızındaki artış yavaşlamakta, belli bir noktadan sonra adsorpsiyon hızında önemli bir değişim meydana gelmemektedir. Ayrıca adsorpsiyon hızındaki bu artışın yüksek basınçlarda daha fazla olduğu görülmektedir. Başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon, fullerenlerin kapsama oranlarının düşük olmasından veya aktif noktalarının boş olmasından kaynaklanmaktadır. Zaman ilerledikçe kapsama oranının artması veya aktif noktaların azalması nedeniyle adsorpsiyon hızı yavaşlamakta ve belli bir noktadan sonra dengeye ulaşmaktadır.

Tablo 3.11: Deneysel veriler için izoterm analizi sonuçları

Örnek adı	q_{exp} (mmol)	Langmuir			İkinci dereceden			Freundlich			Temkin R^2
		n_m	B	R^2	Langmuir R^2	n_F	C	R^2			
C60	0.19	0.27	0.048	0.8212	0.5897	1.46	0.016	0.9687	0.7195		
K-C60	0.37	0.38	0.179	0.9617	0.7935	2.52	0.084	0.9983	0.8173		
Li-K-C60-0001M-200C-6s	0.27	0.28	0.770	0.9936	0.9919	3.03	0.119	0.9588	0.9587		
Li-K-C60-001M-200C-6s	0.32	0.33	0.640	0.9930	0.9871	3.07	0.132	0.9571	0.9502		
Li-K-C60-01M-200C-6s	0.33	0.34	1.262	0.9959	0.9876	3.78	0.179	0.9774	0.9452		
Li-K-C60-01M-160C-6s	0.21	0.21	0.856	0.9910	0.9729	3.70	0.103	0.9916	0.9361		
Li-K-C60-01M-240C-6s	0.19	0.19	1.258	0.9949	0.9882	3.92	0.104	0.9822	0.9687		
Li-K-C60-01M-200C-2s	0.20	0.20	1.027	0.9945	0.9866	3.77	0.102	0.9824	0.9616		
Li-K-C60-01M-200C-12s	0.21	0.21	0.839	0.9910	0.9733	3.68	0.102	0.9933	0.9380		

Şekil 3.25'deki adsorpsiyon oranı verilerini kullanarak, adsorpsiyon sürecinin derecesi, oran belirleme adımı, mekanizma (kütle transferi, difüzyon ve yüzey adsorpsiyonu) ve/veya adsorpsiyon sürecini kontrol eden diğer özellikler belirlenebilir. Literatürde, pseudo birinci mertebe, pseudo ikinci mertebe, Elovich gibi çeşitli kinetik denklemler geliştirilmiş ve adsorbatların gazdan veya sulu fazlardan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için başarıyla kullanılmıştır (Doğan et al., 2025; Doğan ZS et al., 2025). Doğrusal pseudo birinci mertebe kinetik denklem aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.5)$$

Bu denklemde, q_e dengede adsorbe edilen adsorbat miktarıdır (mmol/g); q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen adsorbat miktarıdır (mmol/g); k_1 adsorpsiyon hızı sabitidir (dk^{-1}); ve t zamandır (dk). Deneysel verilerin bu denklemle uyumlu olması için, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizimi düz bir çizgi vermelidir. k_1 ve q_e değerleri çizginin eğimi ve ekstrapolasyon değerlerinden hesaplanır (Karaoğlu et al., 2010).

Doğrusal psödo ikinci dereceden kinetik denklemi:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.6)$$

Bu denklemde, q_e dengede adsorbe edilen adsorbat miktarıdır (mmol/g); k_2 hız sabitidir ($g/mmol \text{ dk}$); q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen adsorbat miktarıdır (mmol/g); ve t zamandır (dk). Bu denkleme göre, t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrisi düz bir çizgi vermelidir. Eğim ve ekstrapolasyon değerlerinden sırasıyla q_e ve k_2 değerleri hesaplanabilir (Doğan and Alkan, 2003).

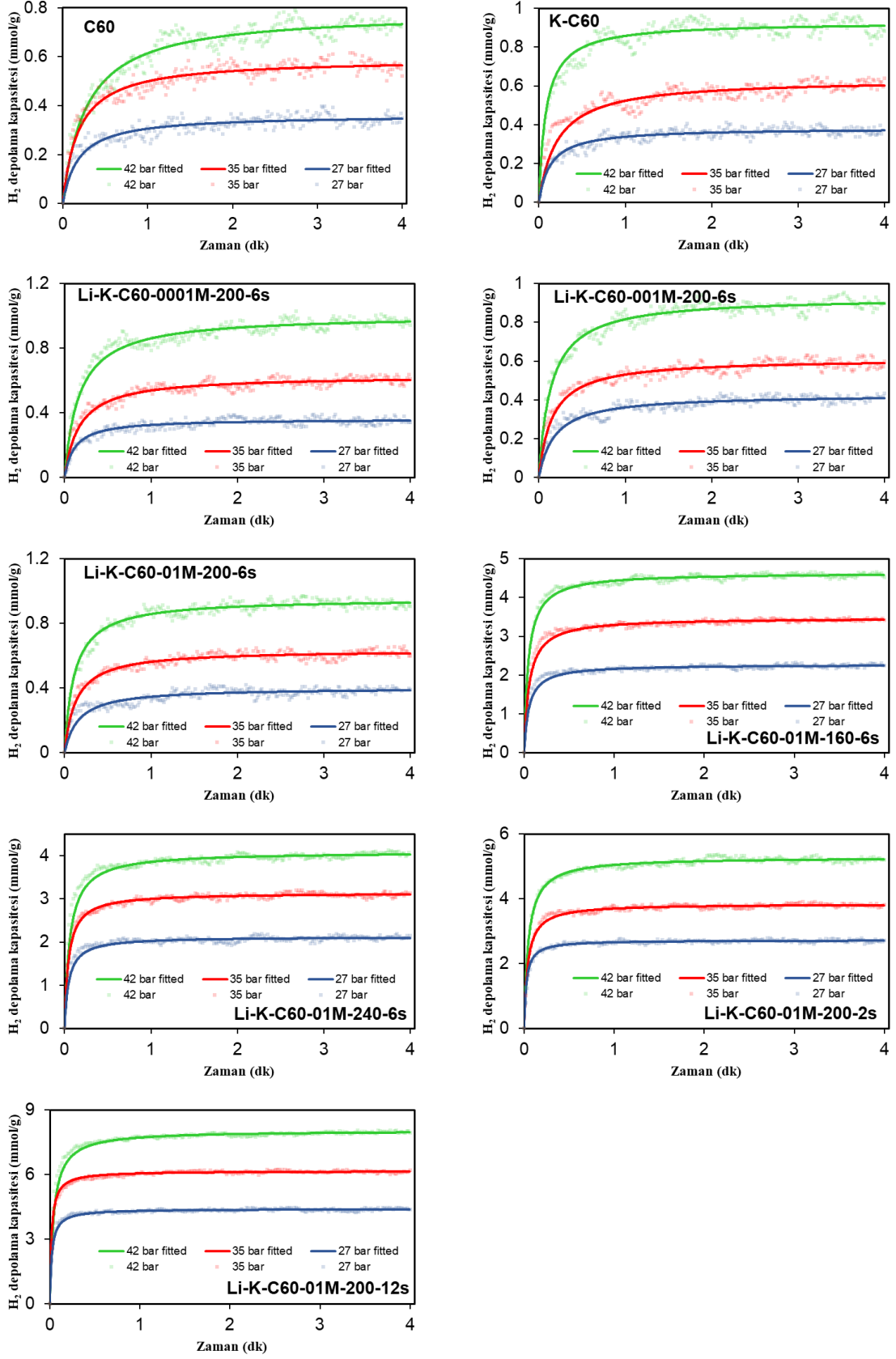
Başka bir kinetik model Elovich denklemidir. Elovich denklemi kimyasal adsorpsiyon süreçlerinde heterojen yüzeyli sistemler için uygundur. Doğrusal biçimi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$q_t = \alpha \ln t + \alpha \ln(\alpha \beta) \quad (3.7)$$

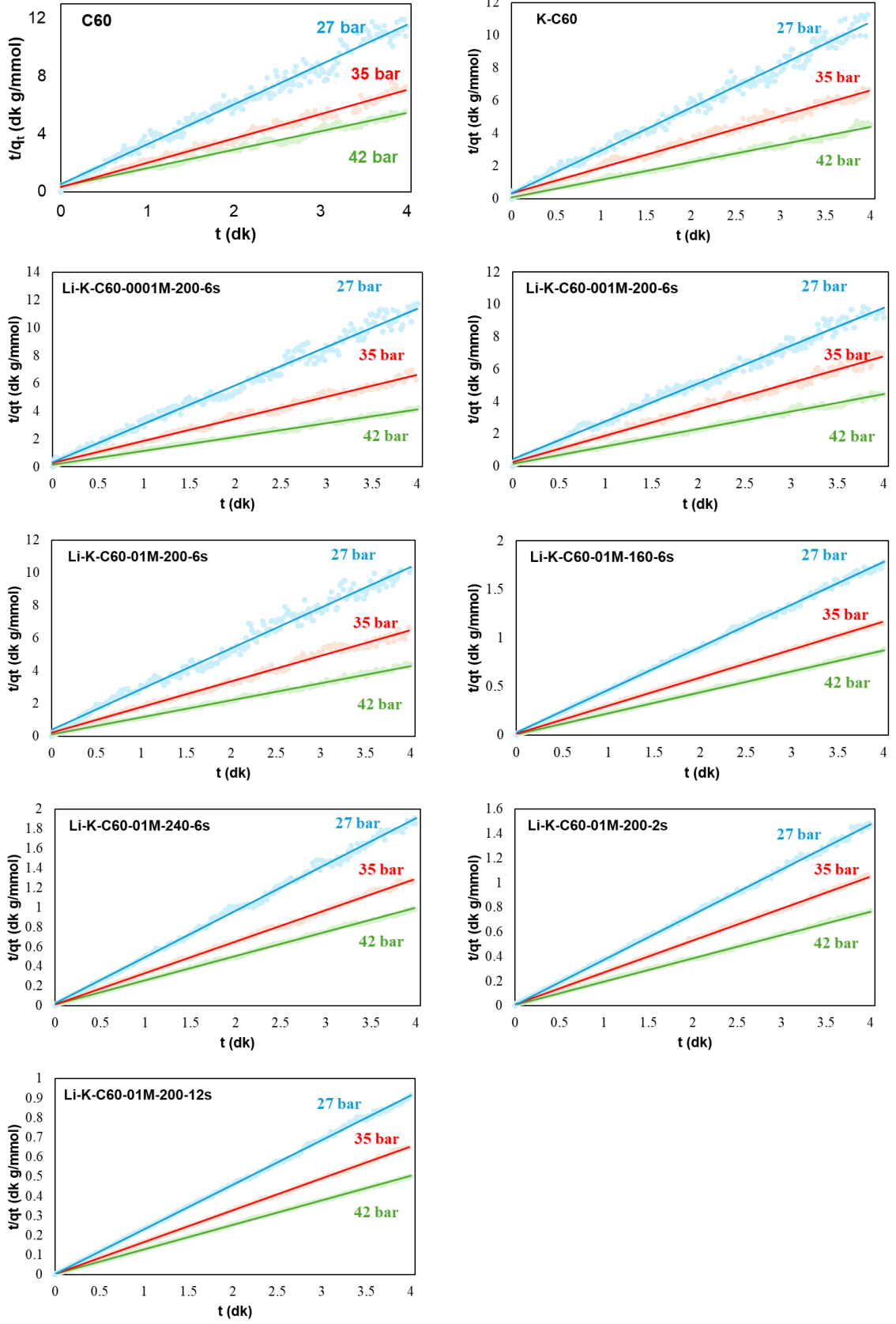
Bu denklemde, α başlangıç adsorpsiyon oranı ve β desorpsiyon sabitidir. Deneysel veriler bu denkleme uyuyorsa, q_t 'nin $\ln t$ 'ye karşı çizimi eğimi α ve ekstrapolasyonu $\alpha \ln(\alpha \beta)$ olan düz bir çizgi vermelidir. Eğim ve ekstrapolasyondan α ve β hesaplanabilir (Dillon et al., 1997).

Deneysel verilerin pseudo birinci, ikinci dereceden ve Elovich denklemlerine uygulanmasıyla elde edilen regresyon katsayısı değerleri ve diğer kinetik sabitler Tablo

3.12’de verilmiştir. Pseudo birinci dereceden denklem için regresyon katsayısı değerleri 0,3771-0,7365 aralığında, pseudo ikinci dereceden denklem için 0,9817-0,998 aralığında ve Elovich denklemi için 0,5918-0,9162 aralığında değişmektedir. Regresyon katsayısı pseudo ikinci dereceden kinetik denklem için en yüksek olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik denklemle uyumunu gösteren bir diğer parametre de deneysel ve hesaplamalı q_e değerlerinin karşılaştırılmasıdır. Bu değerlerden dördü hariç, diğerleri yaklaşık %5 hata ile çok iyi uyum içindedir. Bu sonuçlar deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik denklemle çok iyi uyum içinde olduğunu göstermektedir. Şekil 3.26 farklı basınçlarda fulleren örnekleri için t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrilerini göstermektedir. Ayrıca bu eğrilerden hesaplanan $q_{e(cal)}$ ve k_2 değerleri kullanılarak çizilen uydurma eğrileri de Şekil 3.25’de gösterilmiştir. Uydurma eğrilerinin ve deneysel sonuçların çok iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme ile fullerenlerden üretilen kusurlu fulleren yüzeylerine hidrojen adsorpsiyonu için de benzer bir sonuç elde edilmiştir. Çalışmada, deneysel verileri analiz etmek için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemler kullanılmış ve yalancı ikinci dereceden kinetik denklem için regresyon katsayılarının 0,87-0,99 arasında değiştiği bulunmuştur (Doğan et al., 2025). Benzer şekilde, badem kabuklarından üretilen kömürleşmiş madde üzerindeki benzen buharının adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik denklemle uyumlu olduğu gösterilmiştir (Kutluay, 2019). Başka bir çalışmada, hidrojen gazının Pt/TiO₂/Pt tabanlı sensörler üzerindeki adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve deneysel verilerin Ho’nun ikinci dereceden modeliyle mükemmel uyum içinde olduğu ve korelasyon katsayısının 0,99’dan yüksek olduğu gösterilmiştir (Haidry et al., 2023). Hidrotermal olarak sentezlenen SnO₂/RGO nanohibritlerinin NO₂ gazını tespit etme yeteneği ve bu süreçteki mekanizmalar incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda NO₂’nin sensör yüzeyine adsorpsiyonu Elovich modeli ile açıklanırken, bu süreç yüksek konsantrasyonlarda yalancı ikinci dereceden model ile değerlendirilmiştir (Bhangare et al., 2019).



Şekil 3.25: Farklı basınçlarda fulleren örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 3.26: Farklı basınçlarda fullerene örnekleri için t/q_t 'nin t 'ye göre eğrileri

3.3.3 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon sürecinde hız belirleyici adımın belirlenmesi önemli bir faktördür. Genel olarak, adsorpsiyon süreci adsorbatın yığın fazından katı yüzeye difüzyonunu, adsorbatın adsorbanın gözeneklerine partikül içi difüzyonunu ve adsorbatın adsorban yüzeyindeki aktif noktalarda adsorpsiyonunu içerir. Bu süreçlerden hangisinin en yavaş ve hız belirleyici adım olduğu, Boyd, Avrami, Weber-Morris gibi çeşitli denklemlere deneysel veriler uygulanarak açıklanabilir.

Toplu fazdan adsorban yüzeye adsorbatın dış kütle transferi için doğrusal Boyd denklemi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -0.497 - \frac{\pi^2 D_c}{r_c^2} t \quad (3.8)$$

Burada zaman (dk); q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen madde miktarıdır (mmol/g); ve q_e dengede adsorbe edilen adsorbat miktarıdır (mmol/g). Yukarıdaki denkleme göre, $\ln(1 - q_t/q_e)$ 'nin t'ye karşı eğrisi y eksenini -0,497'de kesiyorsa, adsorpsiyon mekanizmasının dış kütle transferi olduğu söylenebilir. Orijinden geçen düz bir çizgi veriyorsa, adsorpsiyon mekanizması parçacık içi difüzyondur. Parçacıkların çapı biliniyorsa, D_c grafiğin eğiminden hesaplanabilir (Saha et al., 2019).

Avrami denklemi, adsorpsiyon süreci sırasında meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasındaki olası değişiklikleri açıklamak için kullanılan başka bir modeldir. Doğrusal biçimi,

$$\ln[-\ln(1 - \theta)] = \ln k + n \ln t \quad (3.9)$$

Bu denklemde, θ kapsama oranıdır (q_t/q_e); k kinetik sabittir; ve n adsorpsiyon mekanizmasıyla ilgili bir sabittir. Bu denkleme göre, $\ln[-\ln(1-\theta)]$ 'nin t'ye karşı çizimi, eğimi n ve ekstrapolasyonu $\ln k$ olan düz bir çizgi verir. Avrami denklemi orijinden geçen bir düz çizgi veriyorsa ve/veya n değeri birden küçükse, adsorpsiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. n ve k, eğim ve ekstrapolasyon değerlerinden hesaplanabilir (Doğan et al., 2024).

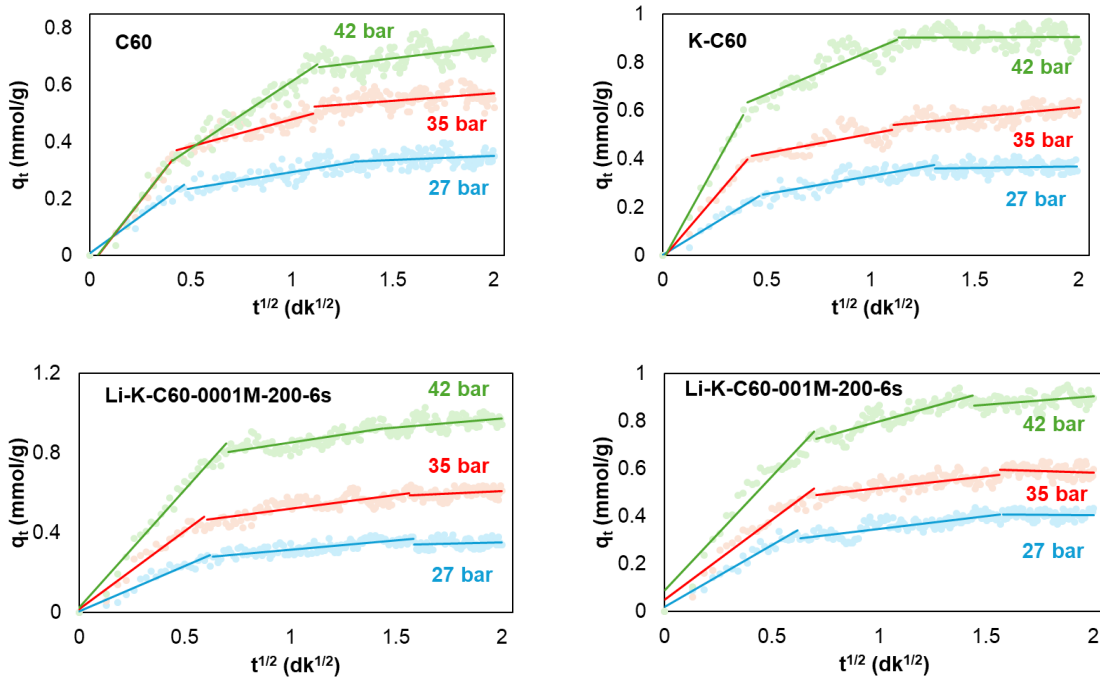
Parçacık içi difüzyonu tanımlamak için geliştirilen Weber-Morris denklemi doğrusal biçimde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$q_t = k_{int} \sqrt{t} + C \quad (3.10)$$

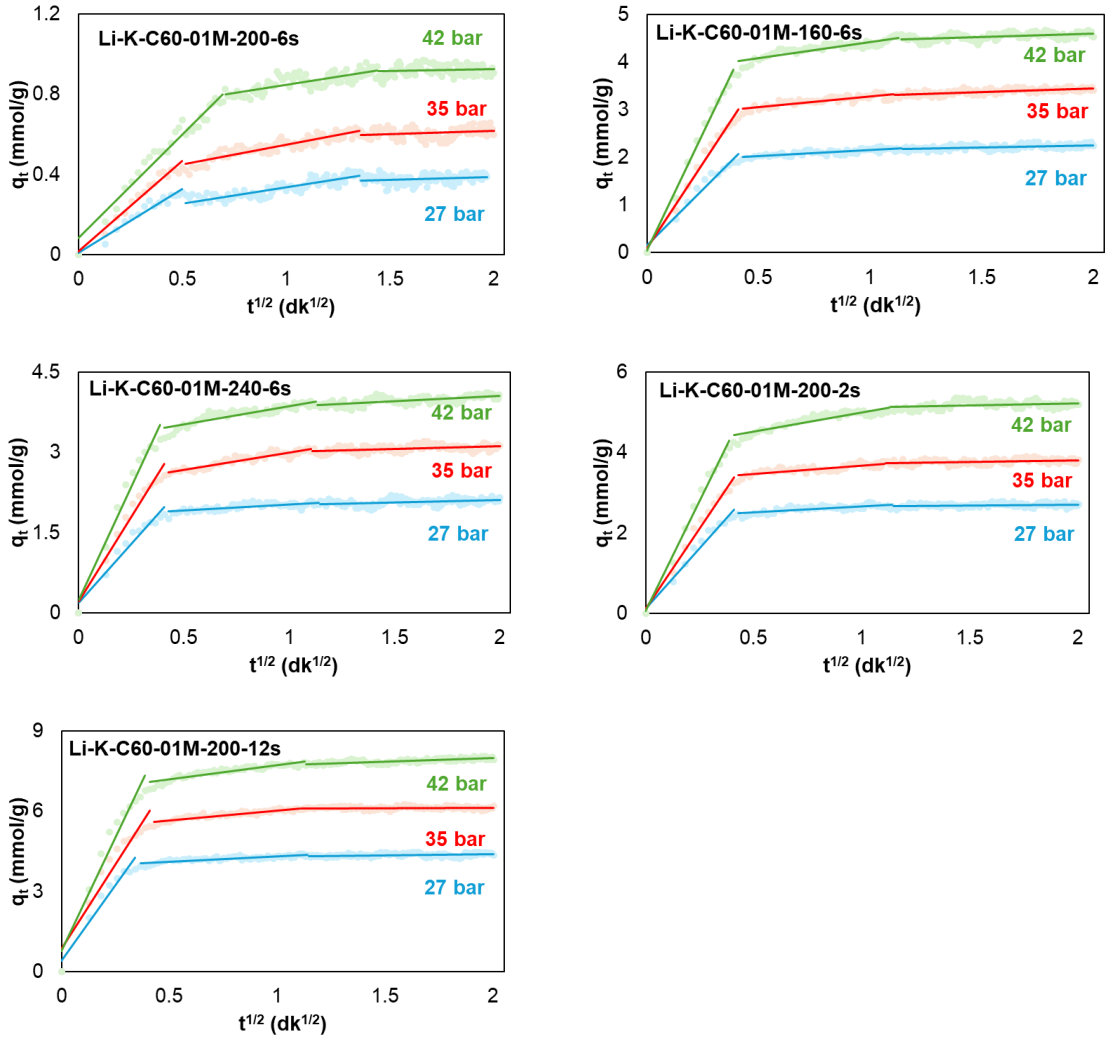
Bu denklemde, k_{int} parçacık içi difüzyon hızı sabitidir ve C parçacık içi difüzyon etkisini temsil eden bir sabittir. C ve k_{int} değerleri, q_t 'nin $t_{0,5}$ 'e karşı eğrisinin ekstrapolasyonundan ve eğim değerlerinden bulunabilir. Eğri orijinden geçerse, hızı belirleyen adım parçacık içi difüzyondur. Bazen farklı eğimlere sahip iki veya üç kesişen çizgiden elde edilebilir (Doğan et al., 2006; Alkan et al., 2008).

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla ilgili kinetik denklemler için doğrusal regresyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Tablo 3.12'deki veriler Boyd denklemi için regresyon katsayısı değerlerinin 0,1515 ile 0,6082 arasında, Avrami denklemi için ise 0,5102 ile 0,8899 arasında değiştiğini göstermektedir. Avrami denklemi için adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi veren bir diğer parametre de n değeridir. Tablodan n değerinin birden küçük olduğu görülmektedir. Avrami denklemi için regresyon katsayısı düşük olmasına rağmen n değeri fulleren yüzeylerdeki hidrojen adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olabileceğini göstermektedir. Weber-Morris denklemine göre, tek hız belirleyici adımın parçacık içi difüzyon olması için q_t 'nin $t_{0,5}$ 'e göre eğrisi orijinden geçen doğru bir çizgi vermelidir. Ancak Şekil 3.27'de görüldüğü gibi farklı eğimlere sahip üç kesişen doğrunun elde edildiği görülmektedir. İlk eğrinin regresyon katsayısı 0,8930-0,9914 aralığında, ikinci eğrinin regresyon katsayısı 0,4461-0,9145 aralığında ve üçüncü eğrinin regresyon katsayısı oldukça düşüktür. İlk eğrinin regresyon katsayısının Boyd ve Avrami denklemlerinden ve diğer iki eğriden yüksek olması ve orijinden ve/veya orijine çok yakın bir noktadan geçmesi nedeniyle reaksiyon hızını kontrol eden adımın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir. Bu sonucu destekleyen bir diğer deneysel sonuç ise Şekil 3.25'deki adsorpsiyon hızı eğrileridir. Eğriler incelendiğinde adsorpsiyonun yaklaşık bir dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir. İlk dakikaya kadar olan noktalar için q_t 'ye karşı $t_{0,5}$ eğrisinin orijinden veya orijine çok yakın bir noktadan geçeceği görülmektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon mekanizmasının gözeneklerdeki partikül içi difüzyonla gerçekleştiğini desteklemektedir. CO₂'nin poliaspartamit yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizması bir dizi difüzyon modeli kullanılarak araştırılmıştır. Araştırma, partikül içi difüzyonun gaz moleküllerinin poliaspartamit üzerine hareketinde ana direnç kaynağı olduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon sürecinin başlangıcında baskın mekanizma olarak film difüzyonu belirlenirken, bu mekanizma dengeye yaklaştıkça zamanla etkisini kaybetmektedir. Sonuç olarak, hem film hem de partikül içi difüzyonun CO₂'nin poliaspartamit üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasında önemli roller oynadığı belirlenmiştir (Yoro et al., 2020). Başka bir çalışmada, CO₂ ve H₂ gazlarının HDPE membranlar üzerindeki adsorpsiyon

mekanizması farklı sıcaklık ve basınç koşulları altında incelenmiştir. Adsorpsiyon süreci üç aşamada tanımlanmıştır: ilk olarak, gaz molekülleri membranın dış yüzeyine yayılmıştır; ardından, gaz molekülleri membranın yüzeyine yakın sıvı fazdan göç etmiştir; son olarak, gaz molekülleri polimer zincirlerinde çözülmüş ve adsorbe edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu, yüksek sıcaklıklarda ise parçacık içi difüzyon mekanizmasının baskın olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular, sıcaklığın artırılmasının adsorpsiyon kapasitesini azalttığını ve HDPE membranların düşük sıcaklıklarda gaz ayırma uygulamalarında daha etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir (Nareswari et al., 2024). Hurma çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon üzerine metan gazının adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olduğu bulunmuştur. Parçacık içi difüzyon modeli, metan adsorpsiyonunun hem gözenek difüzyonundan hem de dış tabaka difüzyonundan etkilendiğini ortaya koymuştur. Sonuçlarımıza benzer şekilde bu çalışmalar, farklı gazların katı yüzeylerdeki adsorpsiyon mekanizmasının parçacık içi difüzyona dayalı olduğunu göstermektedir (Zaini et al., 2023).

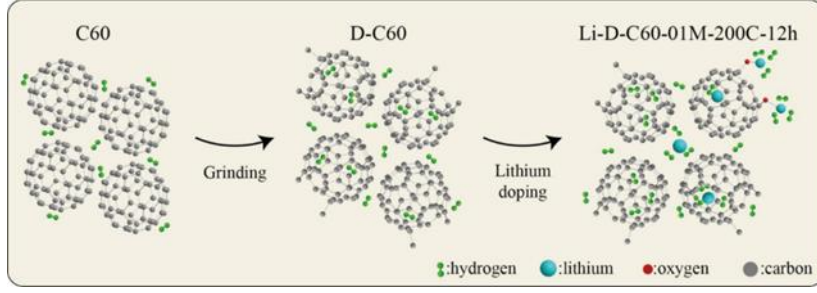


Şekil 3.27: Farklı basınçlarda fulleren örnekleri için q_t 'ye karşı $t_{0.5}$ eğrileri



Şekil 3.27 (devam): Farklı basınçlarda fulleren örnekleri için q_t 'ye karşı $t_{0.5}$ eğrileri

Yukarıdaki açıklamalar ışığında, C60, K-C60 ve Li-K-C60-01M-200C-12s örneklerinin yüzey ve iç kısımlarındaki hidrojenin adsorpsiyon mekanizması Şekil 3.28'de verildiği gibi gösterilebilir. Fullerene hidrojen, fulleren moleküllerinin dış yüzeylerinde ve fulleren molekülleri arasında; K-C60'da kusurlu fullerenlerin iç kısımlarında, dış yüzeylerinde ve kusurlu fullerenlerin arasında; Li-K-C60-01M-200C-12s'de kusurlu fullerenlerin dış yüzeyinde, kusurlu fullerenlerin arasında, kusurlu fullerenlerin iç kısımlarında, kusurlu fullerenlerin iç kısımlarında bulunan lityum atomlarının etrafında ve kusurlu fulleren yüzeyindeki hidroksil gruplarına bağlı lityum atomlarının etrafında depolanabilir.



Şekil 3.29: C60, K-C60 ve Li-K-C60-01M-200C-12s’de hidrojenin adsorpsiyon mekanizması

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

Örnek adı	Basınç (bar)	Birinci derece		İkinci derece		Elovich R^2
		R^2	$q_{e(expl)}$	R^2	$q_{e(cal)}$	
C60	42	0.6877	0.9906	0.808	0.783	0.9162
	35	0.6405	0.9902	0.655	0.591	0.8786
K-C60	27	0.5249	0.9817	0.416	0.361	0.7844
	42	0.4340	0.9926	0.994	0.928	0.7901
	35	0.6892	0.9887	0.660	0.634	0.8689
Li-K-C60-0001M-200C-6s	27	0.4701	0.9874	0.443	0.382	0.7982
	42	0.6859	0.9960	1.030	1.004	0.8829
	35	0.6580	0.9929	0.662	0.629	0.8784
Li-K-C60-001M-200C-6s	27	0.3750	0.9854	0.398	0.361	0.7664
	42	0.6514	0.9959	0.976	0.930	0.8904
	35	0.6249	0.9919	0.651	0.612	0.8713
Li-K-C60-01M-200C-6s	27	0.6476	0.9902	0.458	0.427	0.8614
	42	0.5966	0.9969	1.021	0.953	0.8608
	35	0.6055	0.9933	0.687	0.636	0.8631
Li-K-C60-01M-160C-6s	27	0.5281	0.9867	0.462	0.401	0.7782
	42	0.6242	0.9995	4.705	4.636	0.7107
	35	0.6909	0.9995	3.495	3.474	0.7319
Li-K-C60-01M-240C-6s	27	0.5737	0.9986	2.361	2.271	0.7110
	42	0.7061	0.9992	4.145	4.085	0.7770
	35	0.4984	0.9990	3.212	3.136	0.7744
Li-K-C60-01M-200C-2s	27	0.4372	0.9979	2.224	2.123	0.6578
	42	0.4676	0.9992	5.378	5.279	0.7599
	35	0.5195	0.9992	3.966	3.843	0.6653
Li-K-C60-01M-200C-12s	27	0.3771	0.9991	2.807	2.724	0.5918
	42	0.7365	0.9998	8.063	8.038	0.7448
	35	0.4151	0.9997	6.249	6.165	0.6690
27	0.4357	0.9993	4.527	4.407	0.5991	

Tablo 3.12 (devam)

Örnek adı	Boyd			Weber-Morris			Avrami			
	(R^2)	R^2_1	k_1	R^2_2	k_2	R^2_3	k_3	R^2	N	K_{Av}
C60	0.6082	0.9290	0.913	0.9145	0.471	0.3282	0.088	0.8899	0.8899	0.8899
	0.5331	0.9510	0.907	0.6557	0.189	0.2484	0.057	0.8582	0.8582	0.8582
K-C60	0.5279	0.9389	0.515	0.5805	0.116	0.0646	0.028	0.7986	0.7986	0.7986
	0.3736	0.9905	1.552	0.6903	0.362	0.0001	0.001	0.7367	0.7367	0.7367
	0.5802	0.9830	1.002	0.4461	0.161	0.3828	0.080	0.7833	0.7833	0.7833
Li-K-C60-0001M-200C-6s	0.4390	0.9330	0.523	0.6640	0.147	0.013	0.011	0.8225	0.8225	0.8225
	0.5028	0.9715	1.185	0.5819	0.163	0.2273	0.094	0.8442	0.8442	0.8442
	0.5173	0.9329	0.780	0.6067	0.136	0.0714	0.046	0.8371	0.8371	0.8371
Li-K-C60-001M-200C-6s	0.3936	0.8930	0.452	0.6345	0.093	0.0118	0.018	0.7396	0.7396	0.7396
	0.4886	0.9240	0.957	0.7800	0.246	0.1610	0.067	0.8496	0.8496	0.8496
	0.5010	0.9353	0.674	0.4996	0.097	0.0255	0.028	0.8637	0.8637	0.8637
Li-K-C60-01M-200C-6s	0.5434	0.9456	0.518	0.6364	0.106	0.0021	0.006	0.8317	0.8317	0.8317
	0.4392	0.9576	1.032	0.5989	0.161	0.0174	0.020	0.8414	0.8414	0.8414
	0.4712	0.9648	0.900	0.8340	0.198	0.0619	0.033	0.7807	0.7807	0.7807
Li-K-C60-01M-160C-6s	0.4899	0.9484	0.640	0.7699	0.161	0.0672	0.029	0.7174	0.7174	0.7174
	0.2594	0.9914	9.831	0.7698	0.681	0.2804	0.139	0.6446	0.6446	0.6446
	0.2811	0.9806	7.144	0.7231	0.450	0.5485	0.160	0.8109	0.8109	0.8109
Li-K-C60-01M-240C-6s	0.2666	0.9596	4.710	0.6757	0.250	0.2658	0.097	0.6948	0.6948	0.6948
	0.3053	0.9591	8.443	0.8009	0.673	0.4667	0.203	0.8519	0.8519	0.8519
	0.2933	0.9623	6.288	0.8754	0.641	0.1761	0.095	0.7490	0.7490	0.7490
Li-K-C60-01M-200C-2s	0.2365	0.9466	4.378	0.5164	0.234	0.1742	0.093	0.6137	0.6137	0.6137
	0.2881	0.9849	10.938	0.8285	0.942	0.1030	0.107	0.7815	0.7815	0.7815
	0.2285	0.9824	8.008	0.6323	0.419	0.1554	0.088	0.7532	0.7532	0.7532
Li-K-C60-01M-200C-12s	0.1761	0.9705	6.063	0.5880	0.299	0.0808	0.048	0.6432	0.6432	0.6432
	0.2456	0.9450	16.929	0.8622	1.067	0.6003	0.253	0.8318	0.8318	0.8318
	0.1798	0.9146	12.636	0.8635	0.728	0.0001	0.001	0.6469	0.6469	0.6469
	0.1515	0.9414	11.276	0.7113	0.384	0.0889	0.067	0.5102	0.5102	0.5102

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme sistemiyle fulleren ilk olarak 30 dakika, 1 saat, 4 saat ve 8 saat öğütme sürelerinde 500 rpm karıştırma hızında öğütülmüştür. Gerçekleştirilen karakterizasyon ile öğütme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Daha sonra öğütme süresi 1 saatte sabit tutularak 250 rpm ve 750 rpm karıştırma hızında öğütme işlemi gerçekleştirilerek öğütme hızının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Fullerenlerden elde edilen kusurlu ve lityum doplanmış kusurlu fullerenlerin üretimi, karakterizasyonu, hidrojen depolama kapasiteleri, izotermik ve kinetik analizleri kapsamlı şekilde incelenmiştir.

- FTIR analizi, C60'ın karakteristik bantlarının kaybolduğunu, K-C60 ve Li doplanmış örneklerde ise yeni bantların oluştuğunu göstermiştir.
- C60'a kıyasla, K-C60'ın BET yüzey alanı %274 artarak 168,9 m²/g seviyesine ulaşmıştır.
- XRD analizi genel olarak değerlendirildiğinde, lityum doplaması kusurlu fulleren yapısında belirgin bir yeniden kristallenmeye neden olmaktadır ve doplama miktarı, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin uygun aralıkta tutulması yapının düzenli kristalin özellikler kazanmasını sağlamaktadır.
- TG analizi, hem K-C60 hem de Li doplanmış kusurlu fullerenlerin termal stabilitesinin azaldığını ortaya koymuştur; bu muhtemelen artan yapısal kusurlar ve özellikle nem gibi safsızlıkların varlığından kaynaklanmaktadır. Termal ayrıştırma profillerine göre, C60 tek adımda, K-C60 iki adımda, Li doplanmış kusurlu fullerenler ise üç adımda parçalanmıştır.
- SEM görüntüleri, lityum doplanmış partiküllerin K-C60'a kıyasla daha fazla aglomerasyona eğilim gösterdiğini ortaya koyarak önemli morfolojik değişiklikleri ortaya koymuştur. Öğütmenin, partikül boyutlarında değişikliklere ve simetri kaybına yol açtığı görülmektedir.
- AFM analizine bakıldığında Li doplanmasıyla kusurlu fulleren örneklerinin topografisinin daha belirgin, dağınık ve iri tanecikler şeklinde olduğu görülmektedir. Topografya yüksekliğinin 40 nm'den maksimum 0,97 µm'ye çıkması, kusurlu fulleren partiküllerinin lityumun varlığıyla aglomere olma eğiliminde olduğunu düşündürmektedir. Bu durum yapıya lityum doplanması sonucu topografik yüksekliklerin ve yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir.
- Örneklerin partikül boyutları incelendiğinde uzun süren termal işlemlerin aglomerasyon riskini artırdığı ve katkıların bir araya gelerek daha büyük yapılar

oluşturduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, lityum katkılamasıyla modifiye edilen fulleren türevlerinin partikül boyutları; katkı konsantrasyonu, sıcaklık ve süreye duyarlıdır.

- Deneysel sonuçlar, hidrojen depolama kapasitesinin lityum konsantrasyonuna, sıcaklığa ve doplama süresine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Tüm örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri kriyojenik sıcaklıkta önemli ölçüde daha yüksektir. Oda sıcaklığında, hidrojen deposu basınç ile doğrusal olarak artarken, kriyojenik koşullarda kapasite başlangıçta hızla artmış, maksimuma ulaşmış, sonra biraz azalmış ve sonunda basınç artışıyla tekrar artmıştır. Test edilen örnekler arasında Li-K-C60-01M-200C-12s en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahipken, K-C60 kriyojenik sıcaklıkta C60'a göre %191 artış göstermiştir. Pearson korelasyon analizi, hidrojen depolama kapasitesi ile başlıca yapısal parametreler arasında güçlü ilişkiler olduğunu göstermiştir; özellikle BET yüzey alanı ($r=0,9033$) ve mikropor hacmi ($r=0,8867$), adsorpsiyon performansında tekstürel ve elektronik faktörlerin kritik rolünü doğrulamaktadır. C60, K-C60 ve Li doplanmış kusurlu fulleren örneklerindeki hidrojenin adsorpsiyon davranışı, hem homojen yüzey etkileşimlerini hem de monolayer adsorpsiyonu öngören Freundlich ve Langmuir modelleri ile en iyi şekilde tanımlanmıştır. Kinetik analizler, hidrojen gazı adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı, zamanla yavaşlayarak nihayetinde dengeye ulaştığını göstermiştir. Pseudo-ikinci dereceden kinetik model, regresyon katsayıları 0,9817 ile 0,998 arasında değişen deneysel verilere en iyi uyumu sağlamıştır. Ayrıca, Weber–Morris modelinin uygulanması, parçacık içi difüzyonun hız belirleyici adım olduğunu göstermiştir. Bu bulgular topluca, adsorpsiyon mekanizmasının yüzey fonksiyonallitesi, difüzyon kinetiği ve gözenek erişilebilirliğinin bir kombinasyonu tarafından yönetildiğini ve bunların tümünün lityum katkı stratejileri ile ayarlanabilir olduğunu vurgulamaktadır.
- Grafen/kusurlu fulleren/Li-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde, her iki serideki tüm örneklerde Tip IV izoterm karakteristiği gözlenmiştir ve bu durum mezo gözenekli yapının korunduğunu ortaya koymuştur. Lityum doplanması, düşük ve orta oranlarda kullanıldığında yüzey alanını büyük ölçüde koruyarak mezogözenek yapısının sürdürülebilirliğini sağlamıştır; yüksek katkı oranlarında ise bazı örneklerde yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. Bu da lityum doplamasının yüzey özellikleri üzerindeki

etkisinin katkı oranına ve dolgu tipine bağı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır.

- FTIR analizleri incelendiğinde grafenin karakteristik piklerinde nanokompozit oluşumu ile birlikte bir kayma meydana geldiği, takviye edici C60'ın artan miktarıyla C60'a ait karakteristik bantların düşük şiddetli de olsa bulunduğu görülmektedir. FTIR spektrumları XRD analizlerini destekleyici yönde olup nanokompozit oluşumunu doğrulamaktadır.
- XRD analizleri, takviye edici malzemesinin tipi ve oranının grafen yapısı üzerindeki kristal düzeni önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur. 22,63° pikin kaybolması katkı sonrası katmanlar arası yerleşmeyi desteklerken, 26,7° pikin varlığı grafit yapısının tam dönüşmediğini göstermektedir.
- Nanokompozit örneklerinin termal kararlılıkları saf grafen ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu ancak artan Li-doplanmış kusurlu fulleren miktarı ile kararlılığın değişkenlik gösterdiği ve en yüksek termal kararlılığı %1 oranında Li-K-C60 içeren örnek göstermektedir.
- SEM görüntülerinde kusurlu fulleren katkısının morfolojik iyileşme sağladığını ancak bunun katkı oranına bağı olduğunu göstermektedir. Özellikle %2,5 katkı oranı, grafen matrisli nanokompozitler için en uygun yüzey morfolojisinin elde edildiği orandır. Aşırı katkı ise, istenmeyen aglomerasyonlara yol açarak yapısal homojenliği azaltmaktadır.
- Grafen matrisli nanokompozitlerde partikül boyutları takviye malzemesinin türü ve oranına bağı olarak anlamlı değişimler göstermektedir. Lityum doplanması belirli oranlarda aglomerasyonu azaltma potansiyeline sahipken, yüksek katkı seviyelerinde bu etki tersine dönebilmekte ve parçacık büyümesine neden olabilmektedir. Ayrıca kusurlu yapıya sahip katkılar katkı oranına duyarlı şekilde farklı aglomerasyon davranışları sergileyebilmektedir.
- Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, grafen/kusurlu fulleren/Li doplanmış kusurlu fulleren nanokompozitlerde hidrojen adsorpsiyonunun, difüzyon ve polarizasyon etkileri tarafından desteklenen çok adımlı ve geri dönüşümlü bir adsorpsiyon mekanizması aracılığıyla gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. Fulleren yapısına boşluk kusurlarının eklenmesi, belirgin bir yüzey enerji heterojenliği oluşturmadan enerji açısından benzer adsorpsiyon bölgelerinin ve nanogözenek (nanopore) kanallarının sayısını ve erişilebilirliğini artırır. Bu yapısal değişiklik, adsorpsiyon

bölgelerine hidrojen difüzyonunu kolaylaştırırken homojen bir adsorpsiyon enerji manzarasının korunmasını sağlar. Bu kusurlu bölgelerde gerçekleştirilen sonraki Li katkısı, H₂-yüzey etkileşimlerini güçlendiren lokalize yüzey polarizasyon alanları oluşturur ve Langmuir tipi tek katmanlı fizisorpsiyon rejimini korur.

- Kinetik analizler, hidrojen alımının yalancı-ikinci-derece (PSO) bir hız yasasını takip ettiğini doğrulamakta ($R^2 > 0,99$) ve bunun yüzey kontrollü bir adsorpsiyon sürecini gösterdiğini işaret etmektedir. Bu davranışla uyumlu olarak, izoterm uyumu Langmuir modeli ile mükemmel bir uyum sergilemektedir ($R^2 \approx 0,996$) ve hesaplanan monolayer kapasiteleri deneysel değerlerle yakından eşleşmekte olup, enerji bakımından benzer yüzeylerde monolayer adsorpsiyonunu daha da doğrulamaktadır. Bu bulgular, hidrojen alımındaki artışın esas olarak yüzey enerjisi heterojenliğinden ziyade erişilebilir adsorpsiyon merkezlerinin artan yoğunluğundan kaynaklandığını göstermektedir.
- Hidrojen depolama kapasitesi ile BET yüzey alanı ($r = 0,50$) veya mikropor hacmi ($r = 0,51$) arasındaki orta düzeyde Pearson korelasyon katsayıları, adsorpsiyon performansının yalnızca klasik yapısal parametrelerle açıklanamayacağını göstermektedir. Bunun yerine hidrojen alımı, gözenek erişilebilirliği, difüzyon kinetiği ve Li kaynaklı elektronik polarizasyon arasındaki sinerjik bir etkileşimle belirlenir. Buna göre, 77 K ve 100 bar koşullarında %2,61 ağırlık hidrojen depolama kapasitesi elde eden optimize edilmiş Grafen-Y25-Li-K-C60 örneği, en yüksek BET yüzey alanına sahip değildir; bunun yerine geometrik erişilebilirlik ile polarizasyon ile artırılmış bağlanma gücü arasındaki en uygun dengeyi temsil eder

5. KAYNAKLAR

- Alargova, R. G., Deguchi, S., & Tsujii, K.** (2001). Stable colloidal dispersions of fullerenes in polar organic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 123(43), 10460–10467.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., & Doğan, M.** (2004). Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1–2), 135–145.
- Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Demirbaş, Ö., & Turan, P.** (2008). Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 213–223.
- Anafcheh, M.** (2019). Li-decorated fullerenes: A DFT study. *Journal of Cluster Science*, 30(1), 69–76.
- Balat, M.** (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International journal of hydrogen energy*, 33(15), 4013-4029.
- Berne, B. J., & Pecora, R.** (2000). *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics.* Courier Corporation.
- Bhangare, B., Ramgir, N. S., Jagtap, S., Debnath, A. K., Muthe, K. P., Terashima, C., Aswal, D. K., Gosavi, S. W., & Fujishima, A.** (2019). XPS and Kelvin probe studies of SnO₂/RGO nanohybrids based NO₂ sensors. *Applied Surface Science*, 487, 918–929.
- Bicil, Z.** (2021). Karbon İçerikli Malzemelerin Hazırlanması ve Gaz Depolama Özelliklerinin İncelenmesi (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 676168).
- Bicil, Z., & Doğan, M.** (2021). Characterization of activated carbons prepared from almond shells and their hydrogen storage properties. *Energy & Fuels*, 35(12), 10227–10240.
- Blackman, J.M.** (2005). High Pressure Hydrogen Storage on Carbon Materials for Mobile Applications. PhD thesis, University of Nottingham (Item ID: 10117).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Boyluca, M.** (2019). Yer Fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Karbon Türevi Malzemelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 613753).
- Brant, J., Lecoanet, H., & Wiesner, M. R.** (2005). Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(6), 545–553.
- Buch, B. K. S. G. C., Grinna, S., & Kruse, B.** (2002). Hydrogen. *Belona Foundation*.
- Cataldo, F.** (2002). A study on the thermal stability to 1000 °C of various carbon allotropes and carbonaceous matter both under nitrogen and in air. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 10(3), 293–311.
- Chamber, A., Park, C., Baker, R. T. K., & Rodriguez, N. M.** (1998). Hydrogen storage in graphite nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4253–4256.
- Chen, K. L., & Elimelech, M.** (2006). Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C60) nanoparticles. *Langmuir*, 22(26), 10994–11001.
- 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(6), 113101.* <https://doi.org/10.1007/s11467-016-0559-4>
- Cho, J. H., & Park, C. R.** (2007). Hydrogen storage on Li-doped single-walled carbon nanotubes: Computer simulation using the density functional theory. *Catalysis Today*, 120(3–4), 407–412. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.027>
- Çakır, Ü., Kestel, F., Koçer Kızılduman, B., 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.
- Darkrim, F. L., Malbrunot, P., & Tartaglia, G. P.** (2002). Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(2), 193-202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- David, E.** (2005). An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of Materials Processing Technology*, 169-177.
- David, W. I.** (2011). Effective hydrogen storage: a strategic chemistry challenge. *Faraday Discussions*, 151, 399-414.
- Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H., & Turan, P.** (2007). Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 650–656.
- Demirel, Y.** (2012). Energy and energy types. In *Energy: Production, conversion, storage, conservation, and coupling* (pp. 27-70). London: Springer London.
- Deniz, C. U., Mert, H., & Baykasoğlu, C.** (2021). Li-doped fullerene pillared graphene nanocomposites for enhancing hydrogen storage: A computational study. *Computational Materials Science*, 186, 110023. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110023>
- Dillon, A., 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.
- Doğan, E. E., Tokcan, P., & Kizilduman, B. K.** (2018). Storage of hydrogen in activated carbons and carbon nanotubes. *Advanced Materials Science*, 18(1), 58.
- Doğan, M., & Alkan, M.** (2003). Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517–528.
- Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y., & Özmetin, C.** (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124(1–2), 89–101.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Doğan, M., Sabaz, P., Bicil, Z., Koçer Kızılduman, 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., & Bicil, Z.** (2021). Different functional groups functionalized hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. *Fuel*, 303, 121335.
- Doğan, M., Turhan, Y., Kızılduman, B. K., Turan Beyli, P., & Doğan, S.** (2024). Isothermal calcination kinetics of boric acid and its use for nano boron oxide production under cryogenic conditions. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 54(1), 1–10.
- Doğan, Z. S., Doğan, E. E., Bicil, Z., & Kızılduman, B. K.** (2025). The effect of Li-doping and doping methods to hydrogen storage capacities of some carbonaceous materials. *Fuel*. (In press).
- El-Barbary, A. A., & Shabi, A. H.** (2024). Stone-Wales defective C60 fullerene for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 71(1), 155–164.
- El-Shobaky, G. A., Shouman, M. A., & Alaya, M. N.** (2000). Effects of Li₂O doping on the surface and catalytic properties of Co₃O₄–Fe₂O₃ solids precalcined at different temperatures. *Adsorption Science & Technology*, 18(3), 239–252.
- Fairen-Jimenez, D., Colon, Y. J., Farha, O. K., Bae, Y.-S., Hupp, J. T., & Snurr, R. Q.** (2012). Understanding excess uptake maxima for hydrogen adsorption isotherms in frameworks with rht topology. *Chemical Communications*, 48(82), 10496–10498.
- Geylan, F. M.** (2016). Zeytin yaprağından nanoaktif karbon üretimi ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 421381).
- Gromov, A., Ostrovskii, D., Lassesson, A., Jönsson, M., & Campbell, E. E.** (2003). Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of chromatographically isolated Li@ C60 and Li@ C70. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(41), 11290-11301.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gursu, S., Lordgooei, M., Sherif, S. A., & Veziroğlu, T. N.** (1992). An optimization study of liquid hydrogen boil-off losses. *International journal of hydrogen energy*, 17(3), 227-236.
- Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., & Efthimiou, V.** (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(6-7), 1513-1522.
- Haidry, A. A., Jia, Y., Raza, A., Zhu, H., Zavabeti, A., & Saruhan, B.** (2023). Elucidating the hydrogen adsorption kinetics on Pt/TiO₂/Pt based highly efficient sensors. *Materials Research Bulletin*, 167, 112415.
- He, H., Zhang, C., Wang, Y., Zhang, L., & Zeng, J.** (2022). Low-temperature selective catalytic reduction of NO with CO over Nix-MOF-5. *Journal of Materials Science*, 57(4), 2502-2513.
- Hirose, K.** (2010). Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage. John Wiley ve Sons.
- Jastrzębski, K., & Kula, P.** (2021). Emerging technology for a green, sustainable energy-promising materials for hydrogen storage, from nanotubes to graphene—a review. *Materials*, 14(10), 2499.
- Karaoğlu, M. H., Doğan, M., & Alkan, M.** (2010). Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, 256(1–3), 154–165.
- Katiyar, R., Bag, D. S., & Nigam, I.** (2014). Synthesis and evaluation of swelling characteristics of fullerene (C60) containing cross-linked poly (2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. *Advanced Materials Letters*, 5(3), 214–222.
- Kayfeci, M. and Keçebaş, A.** (2019). Hydrogen Storage. *Solar Hydrogen Production*, 85-110.
- 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)

- Kozak, M., & Kozak, Ş.** (2012). Enerji depolama yöntemleri. *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, 4(2), 17-29.
- Kutluay, S.** (2019). Benzen uçucu organik bileşiğinin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(4), 1432-1445.
- Li, Z., Wang, L., Li, Y., Feng, Y. and Feng, W.** (2019). Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications. *Composites Science and Technology*, 179, 10-40.
- Mohan, M., Sharma, V.K., Kumar, E.A. and Gayathri, V.** (2019). Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, 1(2), e35.
- Motaghi, H., Arabkhani, P., Parvinnia, M., & Asfaram, A.** (2022). Simultaneous adsorption of cobalt ions, azo dye, and imidacloprid pesticide on the magnetic chitosan/activated carbon@ UiO-66 bio-nanocomposite: Optimization, mechanisms, regeneration, and application. *Separation and Purification Technology*, 284, 120258.
- Nareswari, C., Zulfiani, U., Junaidi, A., Gunawan, T., & Widiastuti, N.** (2024). Adsorption of CO₂ and H₂ on the polymer-based membrane from High-density Polyethylene (HDPE) Plastic. *South African Journal of Chemical Engineering*, 49, 105-113.
- Nasruddin, Martin, A., Alhamid, M. I., & Tampubolon, D.** (2017). Adsorption isotherms of hydrogen on granular activated carbon derived from coal and derived from coconut shell. *Heat Transfer Engineering*, 38(4), 403-408.
- Ni, M.** (2006). An overview of hydrogen storage technologies. *Energy exploration & exploitation*, 24(3), 197-209.
- Niemann, M.U., Srinivasan, S.S., Phani, A.R., Kumar, A., Goswami, D.Y. and Stefanakos, E.K.** (2008). Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2008, Article ID 950967, 1-9.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Oleshko, V., Fastow, E., Scott, K., & Cumings, J.** (2020). Experimental Evaluation of Lithium Detection Limits by Windowless SDD EDXS and EELS in a Binary Al-Li Alloy Powder. *Microscopy and Microanalysis*, 26(S2), 986-987.
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J.** (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in materials science*, 90, 75-127.
- Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Adepu, V., & Borse, P. H.** (2020). Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 319-327.
- Pehlivan, F.** (2020). Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 629580).
- Poirier, E., & Dailly, A.** (2008). Investigation of the hydrogen state in IRMOF-1 from measurements and modeling of adsorption isotherms at high gas densities. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(33), 13047-13052.
- Rao, N., Singh, R. and Bashambu, L.** (2021). Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. *Materials today: Proceedings*, 44(1), 608-614.
- Ritter, U., Prylutskyy, Y. I., Evstigneev, M. P., Davidenko, N. A., Cherepanov, V. V., Senenko, A. I., ... & Naumovets, A. G.** (2015). Structural features of highly stable reproducible C60 fullerene aqueous colloid solution probed by various techniques. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(6), 530-534.
- Saha, D., & Deng, S.** (2011). Hydrogen adsorption on Pd- and Ru-doped C₆₀ fullerene at an ambient temperature. *Langmuir*, 27(11), 6780–6786.
- Saha, D., Wei, Z., & Deng, S.** (2009). Hydrogen adsorption equilibrium and kinetics in metal–organic framework (MOF-5) synthesized with DEF approach. *Separation and Purification Technology*, 64(2), 280–287.
- Santos, LJD, Rocha, GP, Alves, RB ve Freitas, RPD** (2010). Fulereno [C60]: Kısayollar ve uygulamalar. *Química Nova*, 33, 680-693.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sawant, S. V., Banerjee, S., Patwardhan, A. W., Joshi, J. B., & Dasgupta, K.** (2019). Effect of in-situ boron doping on hydrogen adsorption properties of carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18193-18204.
- Selek Özbudak, A.** (2021). Bor Nitrür-Karbon Nanotüp Yapılarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolamada Kullanımı (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 683626).
- Sibirian, R., Sihotang, H., Raja, S. L., Supeno, M., & Simanjuntak, C.** (2018). New route to synthesize of graphene nano sheets. *Oriental journal of chemistry*, 34(1), 182.
- Sousa, J. M., Ferreira, A. L., Fagg, D. P., Titus, E., Krishna, R., & Gracio, J.** (2012). Temperature dependence of the Henry's law constant for hydrogen storage in NaA zeolites: A Monte Carlo simulation study. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(8), 6785–6791.
- Stadie, N. P., Vajo, J. J., Cumberland, R. W., Wilson, A. A., Ahn, C. C., & Fultz, B.** (2012). Zeolite-templated carbon materials for high-pressure hydrogen storage. *Langmuir*, 28(27), 10057–10063.
- 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.
- Szcześniak, B., Choma, J. and Jaroniec, M.** (2017). Gas adsorption properties of graphene-based materials. *Advances in colloid and interface science*, 243, 46-59.
- Tarhan, C. and Çil, M.A.** (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage*, 40, 102676.
- Temkin, M. I.** (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Tosi, M. M., Ramos, A. P., Esposito, B. S., & Jafari, S. M.** (2020). Dynamic light scattering (DLS) of nanoencapsulated food ingredients. In *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients* (pp. 191–211).
- Usman, M. R.** (2022). Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743.
- Yalçınkaya, F. N., Doğan, M., Bicil, Z., & Kizilduman, B. K.** (2024). Effect of functionalization and Li-doping methods to hydrogen storage capacities of MWCNTs. *Fuel*, 372, 132274.
- Yan, J., Zhao, Z., & Pan, L.** (2011). Growth and characterization of graphene by chemical reduction of graphene oxide in solution. *Physica Status Solidi (a)*, 208(10), 2335–2338.
- Yanmaz, E., & Doğan, M.** (2023). Effect of surface modification and sodium dodecyl sulfate (SDS) on thermal properties of PMMA/SWCNT nanocomposites. *Plastics, Rubber and Composites*, 52(10), 516–530.
- Yanmaz, E., Doğan, M., & Turhan, Y.** (2021). Effect of sodium dodecyl sulfate on thermal properties of polyvinyl alcohol (PVA)/modified single-walled carbon nanotube (SWCNT) nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, 115, 108359.
- Yoro, K. O., Amosa, M. K., Sekoai, P. T., Mulopo, J., & Daramola, M. O.** (2020). Diffusion mechanism and effect of mass transfer limitation during the adsorption of CO₂ by polyaspartamide in a packed-bed unit. *International Journal of Sustainable Engineering*, 13(1), 54–67.
- Yu, X., Tang, Z., Sun, D., Ouyang, L., & Zhu, M.** (2017). Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. *Progress in Materials Science*, 88, 1-48.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yuan, Y., Yu, K., Zhang, C., Chen, Q., & Yang, W.** (2023). Generation of textured surfaces by vibration-assisted ball-end milling. *Nanomanufacturing and Metrology*, 6(1), 19.
- Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D.** (2021). Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180.
- Zacharia, R. and Rather, S.U.** (2015). Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2015, Article ID 914845, 1-19.
- Zaini, M. S. M., Arshad, M., & Syed-Hassan, S. S. A.** (2023). Adsorption isotherm and kinetic study of methane on palm kernel shell-derived activated carbon. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 8(1), 66–77.
- Zajac, J., & Groszek, A. J.** (1997). Adsorption of C₆₀ fullerene from its toluene solutions on active carbons: application of flow microcalorimetry. *Carbon*, 35(8), 1053-1060.
- Zaytseva, O. and Neumann, G.** (2016). Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 3(17).
- Zhu, W., Miser, D. E., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R.** (2004). Characterization of combustion fullerene soot, C₆₀, and mixed fullerene. *Carbon*, 42(7), 1463–1471.