

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



METAL ORGANİK KAFES (MOF) YAPILARININ SENTEZİ VE
HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CEMRE MAKBULE YILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Eş Danışman)
Prof. Dr. Yasemin TURHAN
Prof. Dr. Muhammet Hamdi KARAOĞLU
Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ

BALIKESİR, TEMMUZ - 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Metal Organik Kafes (MOF) Yapılarının Sentezi ve Hidrojen Depolama Özelliklerinin İncelenmesi**” 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.

Cemre Makbule YILDIZ

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

ÖZET

**METAL ORGANİK KAFES (MOF) YAPILARININ SENTEZİ VE HİDROJEN
DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CEMRE MAKBULE YILDIZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. BERNA KOÇER KIZILDUMAN)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2026**

Bu çalışmada, MOF-5 matrisi ile fulleren (C60) ve kusurlu C60 (K-C60) arasında oluşan arayüz etkileşimlerinin hidrojen depolama performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı katkı oranlarında (%1, %2,5 ve %5) C60 ve K-C60 içeren MOF-5 tabanlı hibrit nanokompozitler hazırlanmış ve yapı-özellik-performans ilişkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir. Yapısal analizler, fulleren katkısına rağmen MOF-5 kristal yapısının korunduğunu, buna karşılık gözenek erişilebilirliği ve adsorpsiyon ortamının enerjetik karakterinde önemli değişikliklerin meydana geldiğini göstermiştir. Hidrojen adsorpsiyon ölçümleri sonucunda saf MOF-5 örneğinin 77 K ve 104 bar koşullarında %1,80 hidrojen depoladığı belirlenirken, MOF-5/C60 (%1) ve MOF-5/K-C60 (%1) örneklerinde bu değerler sırasıyla %3,38 ve %3,35'ye ulaşmıştır. Buna karşın fulleren yüklemesinin %2,5 ve %5 seviyelerine yükseltilmesi depolama kapasitesinde azalmaya neden olmuş ve optimum performansın en yüksek katkı oranında değil, %1 yüklemede elde edildiğini göstermiştir. Bu sonuç, hidrojen depolama performansının yalnızca yüzey alanı veya katkı miktarı tarafından belirlenmediğini ortaya koymaktadır. Korelasyon analizleri, hidrojen depolama kapasitesinin özellikle mezogözenek hacmi ile ilişkili olduğunu ve mezogözeneklerin adsorpsiyon bölgelerine erişimi kolaylaştıran taşınım kanalları olarak görev yaptığını göstermiştir. İzoterm analizleri, hibrit örneklerin çoğunda Toth modelinin en yüksek R^2 ve en düşük AIC değerlerini verdiğini ve adsorpsiyonun enerjetik olarak heterojen ortamlarda gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Kinetik analizlerde pseudo-second-order modeli en yüksek uyumu sağlarken, Weber-Morris ve Avrami modelleri hidrojen adsorpsiyonunun çok aşamalı ve difüzyon katkılı bir mekanizma ile gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, hidrojen depolama performansının erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri, mezogözenek destekli taşınım yolları ve MOF-5/fulleren arayüzlerinde gelişen enerji heterojenliğinin ortak etkisiyle kontrol edildiğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Adsorpsiyon mekanizması, fulleren, hidrojen depolama, metal organik kafes (MOF) yapılar, nanokompozit

ABSTRACT

SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOF) AND THEIR HYDROGEN STORAGE PROPERTIES

MSC THESIS

CEMRE MAKBULE YILDIZ

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: DOÇ. DR. BERNA KOÇER KIZILDUMAN)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JULY - 2026

In this study, the effect of interfacial interactions formed between the MOF-5 matrix and fullerene (C60) as well as defective C60 (K-C60) on hydrogen storage performance was investigated. For this purpose, MOF-5-based hybrid nanocomposites containing C60 and K-C60 at different loading ratios (1%, 2.5%, and 5%) were prepared, and the structure–property–performance relationships were systematically evaluated. Structural analyses showed that the crystalline structure of MOF-5 was preserved despite fullerene incorporation; however, significant changes occurred in pore accessibility and the energetic characteristics of the adsorption environment. Hydrogen adsorption measurements revealed that pure MOF-5 stored 1.80 wt% hydrogen at 77 K and 104 bar, whereas MOF-5/C60 (1%) and MOF-5/K-C60 (1%) achieved hydrogen storage capacities of 3.38 and 3.35 wt%, respectively. In contrast, increasing the fullerene loading to 2.5% and 5% resulted in a decrease in storage capacity, indicating that optimum performance was achieved at 1% loading rather than at the highest additive concentration. These findings demonstrate that hydrogen storage performance is not determined solely by surface area or additive content. Correlation analyses showed that hydrogen storage capacity is particularly associated with mesopore volume and that mesopores act as transport channels facilitating access to adsorption sites. Isotherm analyses indicated that the Toth model provided the highest R^2 and lowest AIC values for most hybrid samples, suggesting that adsorption occurs in energetically heterogeneous environments. Kinetic analyses showed that the pseudo-second-order model exhibited the best fit, while the Weber–Morris and Avrami models revealed that hydrogen adsorption proceeds through a multi-stage, diffusion-assisted mechanism. The results indicate that hydrogen storage performance is governed by the combined effects of accessible adsorption sites, mesopore-assisted transport pathways, and the energy heterogeneity developed at MOF-5/fullerene interfaces.

KEYWORDS: Adsorption mechanism, fullerene, hydrogen storage, metal organic frameworks (MOF), nanocomposite

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Enerji.....	1
1.1.1 Enerji talebi ve çevresel sorunlar	1
1.1.2 Yenilenebilir enerji	2
1.2 Hidrojen Enerjisi	3
1.2.1 Hidrojen üretimi	5
1.2.2 Hidrojen depolama yöntemleri.....	7
1.2.2.1 Fiziksel depolama yöntemleri	7
1.2.2.2 Kimyasal ve malzeme tabanlı depolama yöntemleri.....	9
1.2.3 Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak avantajları	10
1.3 Metal Organik Kafes (MOF) Malzemeleri	11
1.3.1 MOF'ların tanımı ve tarihçesi.....	11
1.3.2 MOF'ların kimyasal ve yapısal özellikleri.....	13
1.3.3 MOF'ların sentez yöntemleri	16
1.3.3.1 Solvotermal/Hidrotermal sentez.....	16
1.3.3.2 Çözelti çöktürme yöntemi	17
1.3.3.3 Mikrodalga sentez	18
1.3.3.4 Elektrokimyasal sentez.....	18
1.3.3.5 Mekanokimyasal sentez	19
1.3.3.6 Ultrasonik destekli sentez.....	20
1.3.4 MOF'ların özellikleri ve kullanım alanları	20
1.3.5 Hidrojen depolama uygulamaları için MOF'ların potansiyeli	21
1.4 Karbon Temelli Malzemeler	22
1.4.1 Karbon elementinin yapısal özellikleri	22
1.4.2 Karbon temelli nanomalzemeler.....	23
1.4.2.1 Fullerenler.....	24
1.4.2.2 Karbon nanotüpler	25
1.4.2.3 Grafen ve grafen oksit	26
1.4.2.4 Aktif karbon.....	26
1.4.3. Karbon malzemelerin enerji uygulamalarındaki rolü	27
1.5 Nanokompozitler	28
1.5.1 Nanokompozitlerin tanımı ve genel özellikleri	28
1.5.2 Nanokompozitlerin sentezi	29
1.5.2.1 Yerinde büyütme sentez yöntemi (İn situ sentez)	29
1.5.2.2 Çözücü uzaklaştırma yöntemi	30
1.5.2.3 Eritme yöntemi	30

İÇİNDEKİLER (devam)

1.5.3 Nanokompozitlerin karakterizasyonu	31
1.6 Literatür Özeti.....	31
1.7 Tezin Amacı	34
2. MATERYAL VE METOT	36
2.1 Materyal	36
2.2 Metot.....	36
2.2.1 MOF-5 sentezi.....	36
2.2.2 Fullerenin kusurlandırılması	38
2.2.3 MOF-5 nanokompozitlerinin sentezi	38
2.3 Karakterizasyon.....	38
2.3.1 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri	39
2.3.2 FTIR analizleri	38
2.3.3 Raman analizleri.....	39
2.3.4 XRD analizleri	39
2.3.5 TG analizleri.....	39
2.3.6 SEM/EDX analizleri	39
2.4 Hidrojen depolama analizleri	40
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
3.1 MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	41
3.1.1 FTIR analizleri	41
3.1.2 Raman analizleri.....	44
3.1.3 XRD analizleri	47
3.1.4 TG/d[TG] analizleri	49
3.1.5 SEM/EDX analizleri	54
3.1.6 BET yüzey alanı ile gözenek hacmi özelliklerinin belirlenmesi.....	58
3.2 Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi	63
3.2.1 Hidrojen depolama performansı.....	63
3.2.2 Yapı-Performans ilişkisi analizi	71
3.2.3 Adsorpsiyon izoterm analizi	74
3.2.4 Adsorpsiyon ısısı.....	79
3.2.5 Adsorpsiyon hızı ve kinetiği	82
3.2.6 Adsorpsiyon mekanizması	90
4. SONUÇLAR	98
5. KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	120

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Enerji türleri.....	1
Şekil 1.2: Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi, depolanması, dağıtımı ve kullanımının şematik gösterimi	6
Şekil 1.3: Metal organik kafes (MOF) yapısı.....	11
Şekil 1.4: Literatürde yaygın olarak araştırılan farklı topolojik özelliklere sahip MOF örnekleri.....	15
Şekil 1.5: Karbon bazlı nanoyapılar.....	23
Şekil 2.1: MOF-5'in sentez prosedürü	37
Şekil 3.1: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.....	42
Şekil 3.2: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	43
Şekil 3.3: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin Raman spektrumları	45
Şekil 3.4: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin Raman spektrumları.....	46
Şekil 3.5: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin XRD desenleri.....	48
Şekil 3.6: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin XRD desenleri	48
Şekil 3.7: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin TG/d[TG] termogramları	52
Şekil 3.8: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin TG/d[TG] termogramları	53
Şekil 3.9: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri	56
Şekil 3.10: MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin N ₂ adsorpsiyon–desorpsiyon analizleri.....	61
Şekil 3.11: MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin gözenek boyutu dağılımları.....	62
Şekil 3.12: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin 0–104 bar basınç aralığında elde edilen adsorpsiyon–desorpsiyon izotermeleri.....	67
Şekil 3.13: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait zamana bağlı adsorpsiyon eğrileri	84
Şekil 3.14: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait pseudo-second-order (PSO) grafikleri	89
Şekil 3.15: Farklı basınçlarda MOF-5 tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber-Morris intrapartikül difüzyon eğrileri	93

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Hidrojenin fiziksel, termodinamik ve yanma özellikleri (Hidrojen Teknolojileri Derneği, 2021)	4
Tablo 2.1: Çalışmada kullanılan kimyasallar	36
Tablo 3.1: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin termal kararlılık parametreleri	54
Tablo 3.2: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin elementel bileşimleri	58
Tablo 3.3: MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin tekstürel parametreleri	63
Tablo 3.4: MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozit serilerinde hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ile seçilmiş tekstürel parametreler arasındaki Pearson korelasyon katsayıları (r).....	72
Tablo 3.5: Hidrojen adsorpsiyon analizinde kullanılan izoterm modelleri	74
Tablo 3.6: MOF-5 tabanlı adsorbentler için hidrojen adsorpsiyon izoterm modellerinin parametreleri ve model uyum karşılaştırması	76
Tablo 3.7: MOF-5 tabanlı Akaike bilgi kriteri analizlerinin karşılaştırılması.....	79
Tablo 3.8: MOF-5 tabanlı nanokompozitlerin adsorpsiyon ısıları	80
Tablo 3.9: Hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin analizinde kullanılan kinetik model denklemleri	85
Tablo 3.10: MOF tabanlı adsorbentlerin deneysel verilerinin PFO, PSO ve Elovich kinetik modellerinin karşılaştırmaları	88
Tablo 3.11: MOF tabanlı adsorbentlerin deneysel verilerinin Boyd, Weber-Morris ve Avrami kinetik modellerinin karşılaştırmaları.....	92

SEMBOL LİSTESİ

%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Derece santigrat
T	: Sıcaklık
K	: Kelvin
t	: Zaman
dk	: Dakika
s	: Saat
g	: Gram
g/mL	: Gram/Mililitre
g/L	: Gram/Litre
cc/g	: Santimetre küp/Gram
mg	: Miligram
L	: Litre
mg/L	: Miligram/Litre
mL	: Mililitre
mol/g	: Mol/Gram Birim adsorban kütlesi başına madde miktarı
mol/L	: Mol/Litre
Å	: Angström
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
r	: Yarıçap
m ² /g	: Metrekare/Gram
T _{max}	: Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
Delta Y	: T sıcaklığında bozunan maddenin % cinsinden kütlesi
w/w	: Kütle/Kütle
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
MPa	: Megapascal
K	: Adsorpsiyon denge sabiti
k ₁	: Sözde birinci mertebeden kinetik hız sabiti
k ₂	: Sözde ikinci mertebeden kinetik hız sabiti
K _F	: Freundlich sabiti
b	: Langmuir izoterminin adsorpsiyon katsayısı
n	: Freundlich sabiti
P	: Basınç
q _e	: Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
q _t	: t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
λ	: Dalga boyu
θ	: Teta
π	: Pi
σ	: Sigma

KISALTMA LİSTESİ

AED	: Anodik elektrodpozisyon
BET	: Brunauner-Emmett-Teller
C60	: Fulleren
CED	: Katodik elektrodpozisyon
CSD	: Cambridge Structural Database
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
DFT	: Density Functional Theory
DEF	: Dietilformamid
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EDX	: Enerji dağınımlı X-ışını analizi
EPD	: Elektroforetik depozisyon
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
HK	: Horvath-Kawazoe
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
K-C60	: Kusurlu fulleren
LOHC	: Sıvı organik hidrojen taşıyıcıları
MOF	: Metal organik kafes
SBU	: İkincil yapı birimi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TDKNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TG	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınımı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, değerli bilgi ve tecrübesi ile bana her zaman yol gösteren, karşılaştığım zorluklarda öneri ve tavsiyeleriyle ilerlememe katkı sağlayan, sorularımı her zaman yanıtlayan, düşüncelerimi özgürce ifade edebilmem için beni cesaretlendiren, akademik gelişimimin yanı sıra hayata bakış açıma da önemli katkıları bulunan, genç yaştaki başarısıyla ve akademik duruşuyla benim için her zaman rol model olmuş çok değerli Hocam Doç. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Kendisiyle lisansüstü eğitim hayatındaki ilk öğrencisi olarak çalışma fırsatı bulmuş olmak benim için ayrı bir gurur ve mutluluk kaynağıdır. Tez sürecinin her aşamasında bana duyduğu güven, desteği ve rehberliği bu süreci benim için çok daha anlamlı kılmıştır.

Akademik çalışmaları ve başarılarıyla örnek aldığım, laboratuvar imkanlarını öğrencileri ile paylaşan, tez çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve değerlendirilmesi aşamalarında kıymetli bilgi, deneyim ve görüşleriyle yol gösteren değerli eş danışmanım Prof. Dr. Mehmet DOĞAN hocama içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her zaman desteğini hissettiğim, motivasyonuma katkı sağlayan Prof. Dr. Yasemin TURHAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Tüm sorularımı sabırla yanıtlayarak tez çalışmamın her aşamasında yol gösteren, akademik desteğini ve katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen, özellikle hidrojen depolama analizlerinin yürütülmesi ve yorumlanması sürecinde bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, yüksek lisans sürecimde önemli bir rehberlik sağlayan Doç. Dr. Zeynep BİCİL hocama içten teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvar da birlikte çalışmaktan keyif alığım, süreci tüm zorluklarıyla ve güzellikleriyle birlikte paylaştığımız, analizlerden günlük işleyişe kadar her aşamada birbirimize destek olduğumuz, motivasyonumu yüksek tutmamda önemli rolü olan değerli arkadaşım Şeyma ÇAM'a; lisans eğitimim süresince birlikte öğrenme ve gelişme fırsatı bulduğum, analitik düşünme becerisine ve yaklaşımına her zaman güvendiğim, ihtiyaç duyduğum her an desteğini hissettiğim ve bu süreçte varlığıyla bana güç veren kıymetli arkadaşım Enes ALEGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, sevgisi ve desteğiyle bugün bulunduğum noktaya gelmemde en büyük paya sahip olan kıymetli annem Cevayir GÜNDOĞUM'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecim boyunca sabırla yanımda olan, motivasyonumu korumamda büyük payı bulunan değerli nişanlım Tayfun Örük'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak TÜBİTAK-BİDEB (2210-C) Yurtiçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

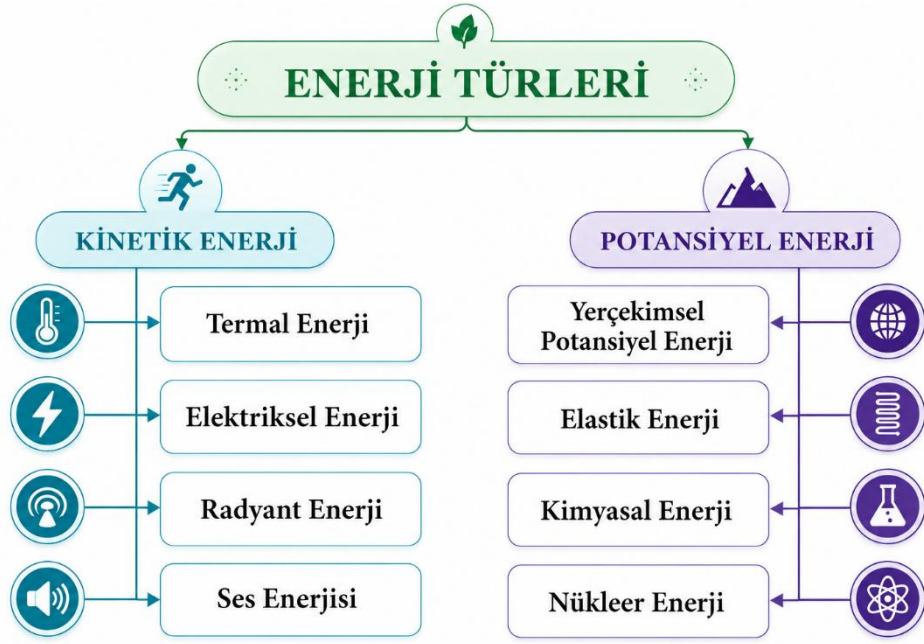
Balıkesir, 2026

Cemre Makbule YILDIZ

1. GİRİŞ

1.1 Enerji

Enerji, en sade ifade biçimi ile iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanmakta olup yaşamın sürdürülmesi, sanayi faaliyetleri, ulaşım, haberleşme ve teknolojik gelişmeler gibi birçok alanda temel bir gereksinimdir (Yalçinkaya, 2024). Enerji, enerji korunumu yasasına göre yoktan var edilemez veya yok edilemez; yalnızca bir enerji türünden başka bir enerji türüne dönüşebilir. Bu nedenle enerji, farklı sistemlerde çeşitli formlarda bulunabilmekte ve dönüşümler yoluyla kullanılabilir (Yu et al., 2025). Enerji, temel olarak kinetik ve potansiyel enerji olmak üzere iki ana biçimde sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, bu temel enerji biçimleri kendi içerisinde farklı alt türlere ayrılabilir (Şekil 1.1). Bu enerji türleri, doğal ve teknolojik süreçlerde birbirlerine dönüşerek enerji üretimi ve kullanımında önemli rol oynamaktadır.



Şekil 1.1: Enerji türleri

1.1.1 Enerji talebi ve çevresel sorunlar

Ekonomik kalkınmanın devamlılığı ve yaşam standartlarının sürdürülebilmesi için enerji temel gereksinimlerden biridir. Mevcut enerji kaynakları genel olarak birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil enerji kaynakları, herhangi bir dönüşüm işlemine tabi tutulmadan doğada mevcut bulunan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar yenilenemez ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki gruba

ayrılmaktadır. Kömür, petrol, doğal gaz ve nükleer yakıtlar yenilenemez enerji kaynakları arasında yer alırken; güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga ve akıntı enerjisi gibi enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynakları olarak değerlendirilmektedir (Ghosh and Prelas, 2009).

Günümüzde dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğu halen fosil yakıtlar olarak adlandırılan, milyonlarca yıl önce yaşamış mikroorganizmaların kalıntılarının basınç ve sıcaklık sonucu dönüşümleri ile oluşan enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar, elektrik üretimi, ısınma ve ulaşım gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek enerji yoğunlukları, kolay depolanabilmeleri ve mevcut enerji altyapısının büyük ölçüde bu kaynaklar üzerine kurulmuş olması fosil yakıtların başlıca avantajları arasında yer almaktadır. Ancak sera gazı emisyonlarına, küresel ısınmaya ve iklim değişikliğine katkıda bulunmaları ve yenilenemez kaynaklar olmaları, fosil yakıtların uzun vadeli sürdürülebilirlik açısından önemli sorunlar oluşturmalarına neden olmaktadır (Çakır et al., 2025).

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından 2023 yılında yayımlanan rapora göre, enerji kaynaklı küresel CO₂ emisyonları 2022 yılında %0,9 artarak tüm zamanların en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Buna karşın yenilenebilir enerji teknolojilerindeki gelişmeler ve temiz enerji yatırımlarındaki artış sayesinde emisyonlardaki yükselişin daha yüksek seviyelere ulaşması engellenmiştir. Söz konusu çevresel ve sürdürülebilirlik sorunları, bilimsel çalışmaların temiz, sürdürülebilir ve yüksek verimli alternatif enerji sistemlerinin geliştirilmesine yönelmesine neden olmuştur. Bu kapsamda hidrojen, geleceğin enerji sistemlerinde önemli bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır.

1.1.2 Yenilenebilir enerji

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal süreçler sonucunda sürekli olarak yenilenebilen ve uzun vadede tükenme riski taşımayan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, kullanım süreçlerinde fosil yakıtlara kıyasla daha düşük sera gazı emisyonu oluşturmaları ve çevresel etkilerinin daha sınırlı olması nedeniyle temiz enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir. Temiz enerji kavramı, enerji üretimi ve tüketimi sırasında çevreye ve insan sağlığına minimum düzeyde olumsuz etki oluşturan sürdürülebilir enerji sistemlerini ifade etmektedir (Veziroğlu and Barbir, 1992; Çakır et al., 2025). Güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle enerjileri başlıca yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır.

Güneş enerjisi, dünya üzerindeki en büyük enerji kaynağı olup güneşten gelen ışıının enerjisinin çeşitli teknolojiler aracılığıyla elektrik veya ısı enerjisine dönüştürülmesiyle kullanılmaktadır. Rüzgâr enerjisi ise güneş ışınlarının yeryüzünü farklı oranlarda ısıtması sonucu oluşan atmosferik basınç farklarından kaynaklanmakta ve rüzgâr türbinleri yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir (Aydın, 2013). Jeotermal enerji, yerkürenin iç kesimlerindeki ısıının değerlendirilmesi esasına dayanırken, biyokütle enerjisi organik kökenli maddelerin enerjiye dönüştürülmesi ile elde edilmektedir (Yeşil, 2023). Hidroelektrik enerji ise suyun potansiyel ve kinetik enerjisinden yararlanılarak üretilmektedir (Karavelioğlu, 2019). Bu kaynaklar sürdürülebilir enerji üretimine önemli katkılar sağlamakla birlikte, özellikle güneş ve rüzgâr enerjisinin süreksiz karakter göstermesi enerji depolama teknolojilerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji sistemlerinin etkin kullanımında enerji depolama ve enerji taşıyıcı teknolojileri büyük önem taşımaktadır.

Bu kapsamda hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması ve taşınmasında kullanılabilen önemli bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır. Yüksek özgül enerji içeriği, çevre dostu kullanım özellikleri ve farklı yöntemlerle üretilmesi nedeniyle hidrojen, geleceğin sürdürülebilir enerji sistemlerinde önemli bir rol üstlenmektedir. Bu nedenle hidrojen enerjisi ve hidrojen depolama teknolojileri son yıllarda yoğun araştırma konusu haline gelmiştir (Zacharia and Rather, 2015).

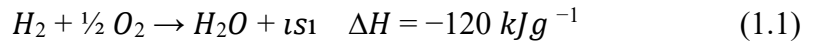
1.2 Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, periyodik cetvelde atom numarası 1 olan, standart koşullarda renksiz, kokusuz, tatsız ve gaz hâlinde oldukça düşük yoğunluğa sahip, doğada moleküler halde bulunan, 1A grubundaki tek ametal elementidir. Evrende en bol bulunan element olmasına rağmen doğada genellikle serbest halde değil; su (H_2O), hidrokarbonlar (CH_4 , petrol türevleri) ve organik bileşikler içinde bağlı halde bulunmaktadır. Hidrojene ait fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 1.1’de verilmiştir.

Hidrojen, enerji sistemlerinde önemli bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Hidrojenin oksijen ile reaksiyonu sonucunda su ve enerji açığa çıkmakta, reaksiyon ürünü olarak karbon bazlı kirleticiler oluşmamaktadır. Bu özelliği nedeniyle hidrojen,

sürdürülebilir enerji sistemleri açısından çevre dostu bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Fosil yakıtların yanması sonucu karbondioksit (CO₂), kükürtdioksit (SO₂) ve azotoksitler (NO_x) açığa çıkmaktadır. Bu emisyonlar, küresel ısınma ve iklim değişikliğinin yanı sıra hava kirliliği ve çeşitli sağlık sorunlarına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve enerji arzında dışa bağımlılık oluşturmaması, alternatif enerji teknolojilerine olan ilgiyi artırmıştır.

Hidrojen, sürdürülebilir enerji sistemleri için önemli bir enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir. Hidrojenin en önemli avantajlarından biri yüksek özgül enerji içeriğine sahip olmasıdır. Hidrojenin üst ısı değeri 142 MJ/kg, alt ısı değeri ise yaklaşık 120 MJ/kg olup bu değerler birçok geleneksel yakıttan daha yüksektir. Örneğin, doğal gazın üst ısı değeri yaklaşık 51 MJ/kg'dır. Bunun yanı sıra, hidrojenin sıvı formdaki yoğunluğu 0,077 g/mL iken sıvı formdaki doğal gazın yoğunluğu 0,45 g/mL'dir. Bu da hidrojenin, fosil yakıtlar gibi küçük alanlarda depo edilebilmesinin mümkün olmadığını, yüksek miktarlarda depolama alanlarına ihtiyaç olduğunu göstermektedir (Hordeski, 2008). Bu özellik, hidrojenin özellikle hacimsel depolanması açısından önemli bir sınırlama oluşturmaktadır.



Tablo 1.1: Hidrojenin fiziksel, termodinamik ve yanma özellikleri (Hidrojen Teknolojileri Derneği, 2021)

Hidrojenin Özellikleri	Değer	Birim
Molar kütle	2,02	g/mol
Kritik basınç	13,15	bar
Kritik sıcaklık	33,2	K
Kritik noktadaki yoğunluğu	0,0324	g/mL
Normal kaynama noktası (NKN)	20,268	K
NKN'deki sıvı yoğunluğu	0,0708	g/mL
NKN'deki buhar yoğunluğu	0,00013	g/mL
Üçlü nokta basıncı	0,0704	bar
Üçlü nokta sıcaklığı	13,803	K
Üçlü noktadaki katı yoğunluğu	0,0865	g/mL

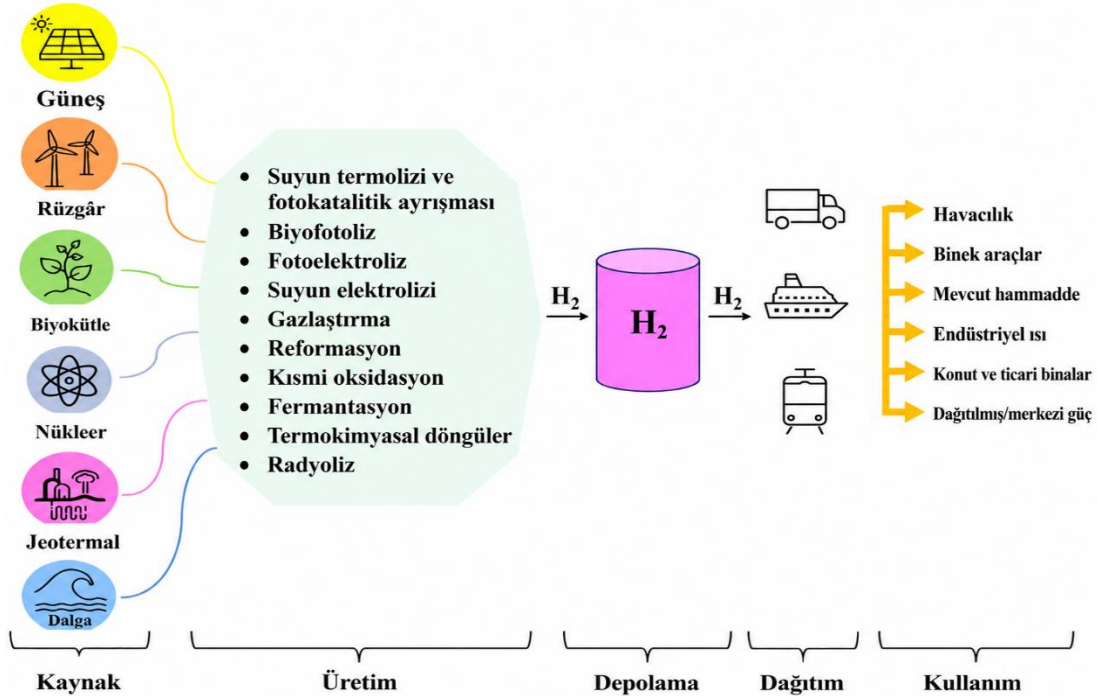
Tablo 1.1 (devam)

Hidrojenin Özellikleri	Değer	Birim
Üçlü noktadaki sıvı yoğunluğu	0,077	g/mL
Üçlü noktadaki buhar yoğunluğu	0,0001256	g/mL
Erime ısısı	58,23	J/g
Süblimleşme ısısı	507,39	J/g
Buharlaştırma ısısı	445,59	J/g
Normal şartlar altındaki (NŞA) buhar yoğunluğu	0,0838	kg/m ³
NKN'deki sıvı özgül ısısı (C _p)	9,69	J/g K
NKN'deki gaz özgül ısısı (C _p)	14,89	J/g K
NKN'deki sıvı özgül ısı oranı (C _p /C _v)	1,688	-
NŞA'daki gaz özgül ısı oranı (C _p /C _v)	1,383	-
NKN'deki sıvı viskozitesi	1,33 x 10 ⁻⁴	g/cm s
NŞA'daki gaz viskozitesi	8,75 x 10 ⁻⁵	g/cm s
NKN'deki sıvı halinin yüzey gerilimi	1,93 x 10 ⁻³	N/m
NKN'deki sıvı için ısı iletkenlik	1	mW/cm K
NŞA'daki gaz için ısı iletkenlik	1,897	mW/cm K
NŞA'daki gaz için sıkıştırılabilirlik faktörü (Z)	1,0006	-
Gaz sabiti (R)	40,7037	mL atm/g K
NKN'deki sıvının hacimsel genleşme katsayısı	1,658 x 10 ⁻²	1/K
Havadaki stokiyometrik kompozisyonu	29,53	hacimce %
Havada patlayabilirlik sınırları	18,3-59	hacimce %
Minimum ateşleme enerjisi	0,02	mJ
Sıcak hava jeti ateşleme sıcaklığı	943	K
Havada kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	844	K
Havada tutuşabilirlik sınırları	4,1-74	hacimce %
Adyabatik alev sıcaklığı	2318	K
Alevden radyasyonla yayılan ısı enerjisi	17-25	%
NŞA'daki havada yanma hızı	265-325	cm/s
NŞA'daki havada patlama hızı	1,48-2,15	km/s
NŞA'daki havada moleküler difüzivite	6,1 x 10 ⁻⁵	m ² /s
NŞA'daki havada difüzyon hızı	2	cm/s
Alt ısı değeri (kütle bazlı)	120	MJ/kg
Alt ısı değeri (hacim bazlı) – 1 atm basınçta	11	MJ/m ³
Üst ısı değeri (kütle bazlı)	142	MJ/kg
Üst ısı değeri (hacim bazlı) – 1 atm basınçta	13	MJ/m ³
Wobbe endeksi	45,86	MJ/m ³

1.2.1 Hidrojen üretimi

Hidrojen, evrende en bol bulunan element olmasına rağmen yeryüzünde genellikle serbest halde değil, su, hidrokarbonlar ve çeşitli organik bileşikler içerisinde bağlı halde

bulunmaktadır. Bu nedenle hidrojenin kullanılabilmesi için çeşitli kaynaklardan üretilmesi gerekmektedir. Hidrojen üretim yöntemleri genel olarak fosil yakıtların dönüşümü, biyokütlenin termokimyasal veya biyolojik dönüşümü ve suyun ayrıştırılması esasına dayanan süreçler şeklinde sınıflandırılabilir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretiminde en yaygın kullanılan yöntem buhar reformasyonudur. Bu yöntemde genellikle doğal gaz, yüksek sıcaklıkta su buharı ile reaksiyona sokularak hidrojen bakımından zengin sentez gazı elde edilmektedir (Yürüm, 1995; Gupta, 2008). Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretiminde ise biyokütle dönüşüm süreçleri ve suyun ayrıştırılmasına dayanan yöntemler ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemler içerisinde su elektrolizi önemli bir yere sahiptir ve elektrik enerjisi kullanılarak suyun hidrojen ve oksijene ayrılması esasına dayanmaktadır. Elektroliz için gerekli elektriğin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması durumunda, hidrojen üretiminin çevresel etkileri önemli ölçüde azaltılabilmektedir (Nikolaidis and Poullikkas, 2017). Şekil 1.2’de yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi, depolanması, dağıtımı ve kullanımına ilişkin genel süreç şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca, kullanılan enerji kaynağı ve üretim sürecinde ortaya çıkan karbon emisyonlarına bağlı olarak hidrojen; gri, mavi ve yeşil hidrojen gibi farklı sınıflarla ifade edilebilmektedir.



Şekil 1.2: Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi, depolanması, dağıtımı ve kullanımının şematik gösterimi

1.2.2 Hidrojen depolama yöntemleri

Hidrojenin sürdürülebilir enerji sistemlerinde yaygın olarak kullanılabilmesi için yalnızca üretimi değil, aynı zamanda güvenli, verimli ve ekonomik şekilde depolanabilmesi de büyük önem taşımaktadır. Hidrojenin düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olması, depolama ve taşıma süreçlerinde çeşitli teknik zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle hidrojen depolama teknolojileri, hidrojen ekonomisinin gelişiminde kritik bir araştırma alanı olarak kabul edilmektedir.

Hidrojen depolama performansı genellikle gravimetrik ve hacimsel depolama kapasitesi olmak üzere iki temel parametre ile değerlendirilmektedir. Gravimetrik kapasite, sistem veya malzeme kütlesi başına depolanan hidrojen miktarını; hacimsel kapasite ise birim hacim başına depolanan hidrojen miktarını ifade etmektedir. Bilinen en hafif ve en düşük yoğunluklu element olmasından dolayı hidrojeni depolamanın zorluğu, günümüzde ve olası gelecekte de çözüm bekleyen bir konu olabileceği söylenebilir. Hidrojen, katı, sıvı ve gaz fazlarda depolanabilmektedir (Öner, 2023; Karaman, 2021). Günümüzde hidrojen depolama yöntemleri genel olarak fiziksel depolama yöntemleri ve kimyasal/malzeme tabanlı depolama yöntemleri olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Fiziksel depolama yöntemleri arasında sıkıştırılmış gaz, sıvı hidrojen ve kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama yer alırken; kimyasal ve malzeme tabanlı yöntemler metal hidritler, kompleks hidritler, sıvı organik hidrojen taşıyıcıları, karbon temelli malzemeler ve metal organik kafes (MOF) yapıları gibi farklı sistemleri kapsamaktadır.

1.2.2.1 Fiziksel depolama yöntemleri

Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri, hidrojenin gaz veya sıvı fazda yüksek basınç ve/veya düşük sıcaklık koşullarında depolanmasına dayanmaktadır. Bu yöntemler arasında sıkıştırılmış gaz depolama, sıvı hidrojen depolama ve kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama en yaygın kullanılan teknolojilerdir.

Sıkıştırılmış gaz depolama yönteminde hidrojen, yüksek basınç altında özel olarak tasarlanmış tanklarda muhafaza edilmektedir. Hidrojenin havadan on dört kat daha hafif olması, düşük parlama noktasına sahip olması ve aynı zamanda yüksek derecede yanıcı bir gaz olması sebebiyle gaz formunda depolanması için çift cidarlı ve vakumlu olan özel tanklara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, hidrojenin düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle yeterli miktarda hidrojen depolayabilmek için yüksek basınç uygulanması gerekmektedir.

Hidrojen ilk kez 43 litre kapasiteye sahip elik silindir formunda bir tankta, 140 bar basınçta depo edilmiştir. İlk hidrojen depolama sistemlerinde elik tanklar kullanılmış olsa da yüksek ağırlıkları nedeniyle gravimetrik depolama kapasitesini sınırlandırmışlardır. Günümüzde ise yüksek dayanım ve düşük ağırlık avantajları nedeniyle karbon fiber takviyeli kompozit tanklar tercih edilmektedir. Bununla birlikte yüksek basınç altında çalışılması, güvenlik önlemlerinin artırılmasını gerektirmekte ve depolama sistemlerinin maliyetini yükseltmektedir (McAlister, 1999).

Hidrojenin fiziksel olarak depo edilebildiği bir başka yöntem de, kriyojenik sıcaklıklardaki sıvı formudur. Sıvı hidrojen depolama yönteminde hidrojen, yaklaşık 20 K sıcaklığın altında sıvılaştırılarak kriyojenik tanklarda depolanmaktadır. Sıvı hidrojen, gaz haline göre daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olduğundan daha kompakt depolama imknı sunmaktadır. Ancak hidrojenin sıvılaştırılması için önemli miktarda enerji harcanması gerekmekte ve depolama sırasında meydana gelen buharlaşma kayıpları sistem verimini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle kriyojenik tankların etkin ısı yalıtımına sahip olması büyük önem taşımaktadır (Midilli et al., 2005; Broom, 2011; Suib, 2013).

Kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama yöntemi ise sıkıştırılmış gaz ve sıvı hidrojen depolama yöntemlerinin avantajlarını bir araya getiren hibrit bir sistemdir. Bu yöntemde hidrojen, düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında depolanmaktadır. Kriyojenik koşullar ile yüksek basıncın birlikte kullanılması sayesinde daha yüksek hacimsel enerji yoğunluklarına ulaşılabilmektedir ve sıvı hidrojen depolamada karşılaşılan buharlaşma kayıpları azaltılabilmektedir. Ancak sistemlerin yüksek basınç ve kriyojenik sıcaklıklara dayanacak şekilde tasarlanması gerektiğinden altyapı maliyetleri ve mühendislik gereksinimleri diğer yöntemlere göre daha yüksektir (Klebanoff, 2013).

Fiziksel depolama yöntemleri yüksek teknolojik olgunluğa sahip olmalarına rağmen hidrojenin düşük hacimsel enerji yoğunluğu nedeniyle depolama kapasitesi ve güvenlik açısından bazı sınırlamalara sahiptir. Bu nedenle son yıllarda daha yüksek depolama kapasitesi sunabilen kimyasal ve malzeme tabanlı hidrojen depolama sistemlerine yönelik araştırmalar yoğunlaşmıştır.

1.2.2.2 Kimyasal ve malzeme tabanlı depolama yöntemleri

Fiziksel depolama yöntemlerinde karşılaşılan düşük hacimsel enerji yoğunluğu, yüksek basınç gereksinimi ve kriyojenik koşullar gibi sınırlamalar, alternatif hidrojen depolama teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Bu kapsamda geliştirilen kimyasal ve malzeme tabanlı depolama yöntemleri, hidrojenin çeşitli malzemeler içerisinde kimyasal veya fiziksel etkileşimlerle depolanmasına dayanmaktadır.

Hidrojen atomlarının bir ya da birden fazla element ile kimyasal bağ oluşturması sonucu oluşan inorganik yapılar “hidrit” terimi ile ifade edilmektedir. Hidrit malzemeler elementin türüne ve hidrojen ile aralarında bulunan bağ yapısına göre sınıflandırılabilir. Metal hidritler, hidrojenin metal kafes yapılarındaki tetrahedral veya oktahedral boşluklara yerleşmesiyle oluşan depolama sistemleridir. Bu malzemeler yüksek hacimsel hidrojen depolama kapasitesi ve güvenli depolama avantajları sunmaktadır. Ancak hidrojenin metal yapı içerisine difüzyonunun yavaş gerçekleşmesi, adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğinin sınırlanmasına ve hidrojen geri salınımı için yüksek enerji gereksinimine neden olabilmektedir (Yi et al., 2025; Scarpati et al., 2024).

Kompleks hidrit sistemlerde hidrojen, kompleks anyonlar içerisinde bulunan merkezi atomlara kovalent bağ ile bağlanmaktadır. Bu malzemeler yüksek teorik hidrojen depolama kapasitesine sahip olmalarına rağmen yüksek aktivasyon enerjileri, yavaş reaksiyon kinetikleri ve çoğu durumda katalizör gereksinimleri nedeniyle sınırlamalara sahiptir. Günümüzde katalizör katkıları, nano yapılandırma ve destek malzemeleri kullanılarak bu dezavantajların giderilmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir (Bhaskar et al., 2025).

Kimyasal depolama yöntemlerinden biri olan sıvı organik hidrojen taşıyıcıları (LOHC), hidrojenin güvenli ve verimli şekilde depolanması ve taşınması için geliştirilen kimyasal temelli bir yöntem olup, hidrojenin organik moleküllere hidrojenasyon reaksiyonları ile bağlanması ve ihtiyaç halinde dehidrojenasyon reaksiyonları ile geri kazanılması prensibine dayanmaktadır. Bu sistemler özellikle uzun süreli ve uzun mesafeli taşıma durumlarında düşük sızıntı riski, mevcut yakıt altyapılarıyla uyumluluk ve yüksek hacimsel enerji yoğunluğu gibi avantajlar sunmaktadır (Ülgen et al., 2025).

Son yıllarda karbon temelli malzemeler ve metal organik kafes (MOF) yapıları, hidrojen depolama alanında yoğun ilgi gören malzemeler arasında yer almaktadır. Karbon esaslı

malzemeler sahip oldukları termal kararlılıkları, mekanik dayanımları, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve üstün adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde birçok alanda yapılmak istenen gelişmelerde destekleyici olarak akla ilk gelen malzemelerdir. Karbon nanotüp, grafen, aktif karbon ve fulleren gibi karbon esaslı malzemeler; yüksek yüzey alanları, düşük yoğunlukları, kimyasal kararlılıkları ve yüzey modifikasyonlarına uygun yapıları sayesinde hidrojen adsorpsiyonu için önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu malzemelerin doğada bol miktarda bulunması ve çevreye daha az zararlı alternatifler oluşturması gibi sebepler yeşil kimya yaklaşımıyla da uyumludur (Chen et al., 2025; Mousavi et al., 2025). Benzer şekilde gözenekli koordinasyon polimerler olarak da bilinen metal organik kafesler (MOF), olağanüstü yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek yapıları ve fonksiyonelleştirilebilir kimyasal özellikleri sayesinde hidrojen depolama uygulamalarında büyük potansiyel göstermektedir (Wang et al., 2018). Bu avantajlar nedeniyle karbon temelli malzemeler ve MOF yapıları günümüzde hidrojen depolama teknolojilerinin geliştirilmesinde en umut verici malzeme grupları arasında kabul edilmekte olup, bu malzemelerin yapısal özellikleri ve hidrojen depolama performansları ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

1.2.3 Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak avantajları

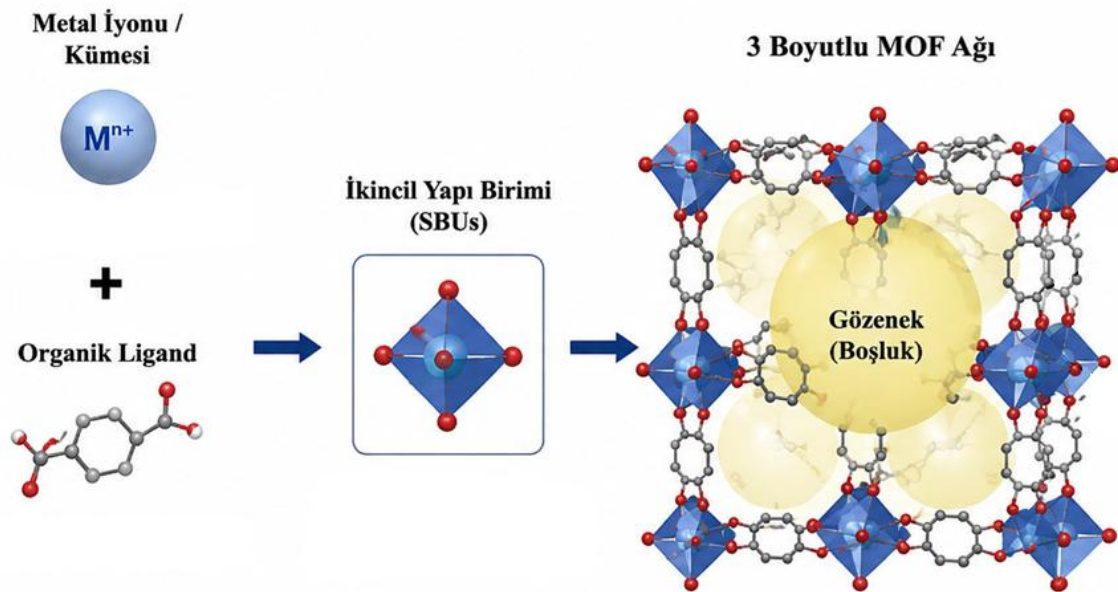
Enerji taşıyıcıları, dış bir kaynaktan enerjiyi alarak belirli bir süre boyunca depolayabilen ve ihtiyaç anında bu enerjinin kullanımı için serbest bırakabilen sistemler veya maddeler olarak tanımlanmaktadır. Bu taşıyıcılar enerjinin zaman içinde transferi ve kontrolü açısından önemli bir rol üstlenmektedir. Fosil yakıtlar, elektrik ve hidrojen gibi çeşitli formlar enerji taşıyıcıları arasında yer almaktadır. Bir enerji taşıyıcısının etkin şekilde kullanılabilmesi için; enerji yoğunluğu, depolanabilirliği, teknolojik düzeyi, taşınabilirliği, maliyeti, ekonomik avantajları ve çevresel etkiler gibi çeşitli faktörler son derece önemlidir. Hidrojen, yüksek özgül enerji içeriği ve farklı kaynaklardan üretilebilme potansiyeli nedeniyle dikkat çeken bir enerji taşıyıcısıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik kullanılarak üretilebilmesi, hidrojeni sürdürülebilir enerji sistemleri açısından önemli bir seçenek haline getirmektedir. Ayrıca hidrojenin kullanımının temel ürünlerinden biri su olduğundan, uygun üretim ve kullanım koşullarında sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir. Hidrojenin bir diğer önemli avantajı, enerjinin uzun süreli depolanmasına ve farklı sektörlere aktarılmasına olanak sağlamasıdır. Bu özellik, özellikle güneş ve rüzgâr gibi süreksiz karakter gösteren yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji sistemlerine entegrasyonunda önemli rol oynamaktadır. Günümüzde hidrojen; amonyak ve metanol üretimi, petrol rafinasyon işlemleri, metalurjik uygulamalar, yakıt hücreleri ve

enerji depolama sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Aba et al., 2024; Mirzaei et al., 2024). Yüksek enerji içeriği, üretim kaynaklarının çeşitliliği ve temiz enerji teknolojileriyle uyumu sayesinde hidrojen, geleceğin sürdürülebilir enerji sistemlerinde stratejik öneme sahip enerji taşıyıcılarından biri olarak değerlendirilmektedir.

1.3 Metal Organik Kafes (MOF) Malzemeleri

1.3.1 MOF'ların tanımı ve tarihçesi

Metal organik kafesler (MOF), metal iyonları veya metal kümelerinin organik ligandlar ile koordinasyon bağları aracılığıyla birleşmesi sonucu oluşan kristalin ve gözenekli malzemelerdir (Şekil 1.3). MOF yapıları, gözenekli koordinasyon polimerlerinin özel bir alt sınıfı olarak kabul edilmektedir. Koordinasyon polimerleri, metal merkezleri ile organik veya inorganik ligandların koordinasyon bağları aracılığıyla birbirine bağlanması sonucu oluşan yapılardır. Bu yapılar bir, iki veya üç boyutlu olabilmekte ve gözenekli ya da gözeneksiz özellik gösterebilmektedir. Koordinasyon ağları ise sürekli iki veya üç boyutlu bağlantılar içeren koordinasyon polimerlerini ifade etmektedir. MOF'ları diğer koordinasyon yapılarından ayıran en önemli özellikler ise yüksek kristallilik, kalıcı gözeneklilik ve yüksek özgül yüzey alanlarına sahip olmalarıdır. Bu nedenle MOF'lar koordinasyon ağlarının özel bir sınıfı olarak değerlendirilmekte, ancak her koordinasyon ağı MOF olarak sınıflandırılmamaktadır (Kuppler et al., 2009; Batten et al., 2013).



Şekil 1.3: Metal organik kafes (MOF) yapısı

Metal organik kafeslere yönelik çalışmaların temeli koordinasyon kimyasının gelişimine dayanmaktadır. Bu alandaki erken dönem araştırmalar arasında Tomic tarafından 1965 yılında yayımlanan koordinasyon polimerlerinin termal kararlılığına yönelik çalışmalar gösterilebilir. Ancak bu dönemde sentezlenen yapılar günümüzdeki anlamıyla MOF olarak tanımlanmamıştır ve gözenekli kristal malzeme yaklaşımı henüz gelişmemiştir (Tomic, 1965). MOF kimyasının gelişimindeki önemli dönüm noktalarından biri, Hoskins ve Robson'un 1989 yılında metal merkezleri ile çok dişli organik bağlayıcıların kontrollü biçimde bir araya getirilmesine dayanan genişletilmiş koordinasyon ağlarının tasarımına yönelik çalışmaları olmuştur. Bu yaklaşım, metal merkezlerinin bağlantı noktaları, organik bağlayıcıların ise bu noktaları birleştiren yapı birimleri olarak kullanıldığı öngörülebilir üç boyutlu koordinasyon ağlarının oluşturulabileceğini göstermiş ve sonraki MOF tasarım stratejilerinin gelişimine önemli bir temel oluşturmuştur (Hoskins and Robson, 1989). MOF kavramının ortaya çıkması ve bağımsız bir araştırma alanı haline gelmesi ise 1990'lı yıllarda gerçekleşmiştir. Özellikle Yaghi ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmalar, metal organik kafeslerin gelişiminde dönüm noktası olarak kabul edilmektedir. Yaghi ve arkadaşları, metal iyonları ile çok fonksiyonlu organik ligandları bir araya getirerek yüksek gözenekliliğe sahip düzenli kristal yapılar elde etmiş ve bu yapıların kalıcı porozite gösterebildiğini ortaya koymuştur. Böylece metal organik kafesler, geleneksel koordinasyon polimerlerinden ayrılarak yeni bir malzeme sınıfı olarak literatürde yerini almıştır (Yaghi et al., 1995).

MOF yapılarının temelini metal iyonları veya metal kümeleri ve organik bağlayıcılar (ligandlar) oluşturmaktadır. Kullanılan metal iyonunun koordinasyon özellikleri ile ligandın boyutu, fonksiyonel grupları ve geometrik yapısı; oluşan MOF'un gözenek boyutunu, yüzey alanını, termal kararlılığını ve adsorpsiyon özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle farklı metal ve ligand kombinasyonları kullanılarak çok sayıda özgün MOF yapısı sentezlenebilmekte ve belirli uygulamalara yönelik özel tasarımlar gerçekleştirilebilmektedir (Shen, 2012).

MOF'ların sahip oldukları yüksek yüzey alanları, düzenli gözenek yapıları, ayarlanabilir kimyasal özellikleri ve fonksiyonelleştirilebilir yapıları sayesinde son yıllarda malzeme bilimi alanında en fazla araştırılan malzeme gruplarından biri haline gelmiştir. Gaz depolama ve ayırma, kataliz, sensör teknolojileri, kontrollü ilaç salımı, çevresel uygulamalar ve enerji depolama sistemleri gibi çok farklı alanlarda kullanılabilmesi, MOF'lara olan bilimsel

ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Özellikle hidrojen, metan ve karbondioksit gibi gazların adsorpsiyonu ve depolanması konusunda elde edilen başarılı sonuçlar, MOF malzemelerini enerji teknolojileri açısından stratejik bir konuma taşımıştır. Bu nedenle MOF'ların kimyasal ve yapısal özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

1.3.2 MOF'ların kimyasal ve yapısal özellikleri

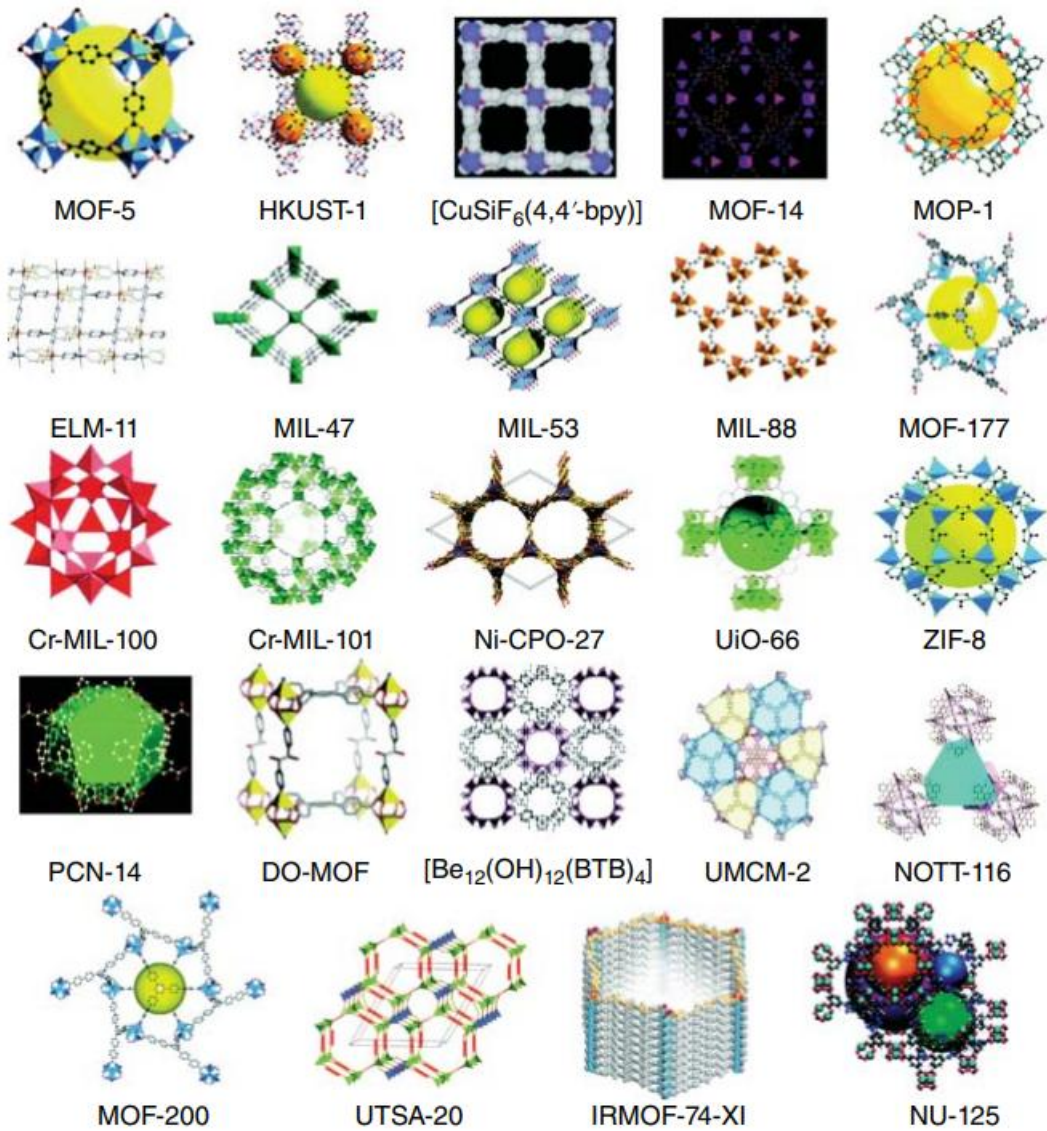
Metal organik kafesler (MOF'lar), sahip oldukları benzersiz yapısal özellikler sayesinde günümüzde en yoğun araştırılan gözenekli malzeme gruplarından biri haline gelmiştir. Cambridge Structural Database (CSD) verilerine göre 2020 yılı itibarıyla literatürde 99.000'in üzerinde farklı MOF yapısı rapor edilmiş olup bu sayının her geçen yıl artmaya devam ettiği bildirilmektedir (Moghadam et al., 2020). Farklı metal iyonları ve organik ligandların çok çeşitli kombinasyonlarla bir araya getirilebilmesi, farklı boyut, topoloji ve fonksiyonellikte özgün MOF yapılarının tasarlanmasına olanak sağlamaktadır. Literatürde yaygın olarak çalışılan bazı MOF yapıları Şekil 1.4'te verilmiştir.

MOF'ların en dikkat çekici özelliklerinden biri oldukça yüksek yüzey alanlarına ve gözeneklilik değerlerine sahip olmalarıdır. Malzemelerin gözenek boyutları mikro, mezo ve makro olmak üzere üçe ayrılır. Mikrogözenekler 2 nm'den daha küçük, mezo gözenekler 2-50 nm, makro gözenek boyutu ise 50 nm'den daha büyük malzeme gözeneklerini ifade etmek için kullanılan terimlerdir. Mikrogözeneklerde kendi içerisinde süper mikrogözenek (0,7-2 nm) ve ultra mikrogözenek (0,7 nm'den daha küçük) olmak üzere sınıflandırılır. MOF yapılarının önemli bir bölümü mikrogözenekli malzemeler sınıfında yer almakta olup, gözenek çapları çoğunlukla 2 nm'nin altında bulunmaktadır. Bu mikrogözenekli yapı, MOF'lara yüksek iç yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi kazandırmaktadır. Özellikle hidrojen gibi küçük moleküllerin depolanmasında mikrogözenekler kritik öneme sahiptir. Dar gözenekler içerisinde adsorban yüzeyleri arasında oluşan potansiyel alanların üst üste binmesi, hidrojen molekülleri ile çerçeve arasındaki etkileşimleri artırarak adsorpsiyon kapasitesinin yükselmesine katkı sağlamaktadır. Bu nedenle gözenek boyutu, gözenek hacmi ve mikrogözenek oranı, hidrojen depolama performansını belirleyen temel yapısal parametreler arasında kabul edilmektedir. Bazı MOF yapılarında yüzey alanı birkaç bin m²/g seviyesine ulaşabilmekte olup bu değerler geleneksel gözenekli malzemelerin büyük bölümünden daha yüksektir. Ayrıca gözenek boyutu, gözenek geometrisi, boşluk hacmi ve yüzey kimyası sentez sırasında kullanılan metal düğümler ve organik ligandların değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Bu özellik, MOF'ların belirli gaz moleküllerine

karşı seçicilik göstermesine ve hedef uygulamalara yönelik tasarlanabilmesine olanak sağlamaktadır (Furukawa et al., 2013). MOF yapılarında metal düğüm olarak Mg, Ca, Sr ve Ba gibi toprak alkali metallerin yanı sıra Zn, Cu, Co, Ni, Fe ve Mn gibi geçiş metalleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Ce, Tb, Eu, Yb ve Nd gibi lantanit elementlerini içeren MOF'lar özellikle optik, manyetik ve fotoluminesans uygulamalarında ilgi görmektedir. Daha sınırlı sayıda olmakla birlikte U ve Th gibi aktinit elementleri kullanılarak sentezlenen MOF yapıları da ağır metal tutulması ve nükleer atık yönetimi gibi özel uygulamalar için araştırılmaktadır (Kitagawa et al., 2004; Rowsell and Yaghi, 2004a). MOF sentezinde kullanılan organik ligandlar ise yapının oluşumunda belirleyici rol oynamaktadır. Organik bağlayıcılar nötr, anyonik veya katyonik karakter gösterebilmektedir. Nötr bağlayıcılara pirazin ve 4,4'-bipiridin örnek verilebilirken, literatürde en yaygın kullanılan ligand grupları karboksilat esaslı organik moleküllerdir. Karboksilat ligandlar, metal merkezlerle güçlü koordinasyon bağları oluşturabilmeleri ve yüksek kararlılığa sahip gözenekli ağların meydana gelmesini sağlamaları nedeniyle MOF sentezlerinde sıklıkla tercih edilmektedir. İmidazolat, piridil ve benzeri fonksiyonel gruplar içeren ligandlar da farklı MOF topolojilerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Shen, 2012). MOF'ların yapısal mimarisi yalnızca kullanılan metal ve ligand türüne değil, aynı zamanda bu bileşenlerin geometrik özelliklerine de bağlıdır. Ligandın rijit veya esnek olması, aromatik halka içermesi, fonksiyonel grup çeşitliliği ve metal merkezlere bağlanma geometrisi oluşacak yapının boyutunu, kristal düzenini ve topolojisini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca metal düğümler ile ligandlar arasındaki koordinasyon açıları ve bağlanma biçimleri, yapının iki boyutlu (2D) veya üç boyutlu (3D) olarak gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Bazı MOF yapılarında metal iyonları veya metal kümeleri, ikincil yapı birimi (Secondary Building Unit, SBU) olarak adlandırılan düzenli yapı taşları oluşturmaktadır. Özellikle bakır bazlı MOF'larda sıklıkla gözlenen paddle-wheel (çark) tipi SBU yapıları, organik ligandlar aracılığıyla birbirine bağlanarak geniş gözenekli ağ sistemlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Kullanılan ligandın uzunluğu, bağlanma şekli ve geometrik özellikleri ise elde edilen yapının gözenek hacmini, yüzey alanını ve genel organizasyonunu belirlemektedir. Üç boyutlu MOF yapıları, düşük boyutlu benzerleriyle karşılaştırıldığında daha gelişmiş gözenek sistemlerine, daha yüksek yüzey alanlarına ve daha kararlı kristal yapılara sahip olabilmektedir. Bu nedenle gaz depolama, gaz ayırma, kataliz, sensör teknolojileri ve kontrollü ilaç salımı gibi birçok alanda yoğun şekilde araştırılmaktadır. Özellikle son yıllarda gerçekleştirilen çalışmaların önemli bir

kısmı karboksilat esaslı ligandlar içeren üç boyutlu MOF yapıları üzerine yoğunlaşmıştır (Wen et al., 2021).

Yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu, düşük yoğunluk, fonksiyonelleştirilebilir kimyasal yapı ve üstün adsorpsiyon özellikleri sayesinde MOF'lar hidrojen depolama uygulamalarında büyük potansiyel göstermektedir. Bu nedenle günümüzde hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik çok sayıda MOF ve MOF tabanlı kompozit malzeme geliştirilmekte olup, bu malzemeler geleceğin enerji depolama teknolojileri için en umut verici adaylar arasında gösterilmektedir.



Şekil 1.4: Literatürde yaygın olarak araştırılan farklı topolojik özelliklere sahip MOF örnekleri

1.3.3 MOF'ların sentez yöntemleri

Metal organik kafeslerin sentezlenmesinde tercih edilen yöntem kristal yapıyı ve kristallilik derecesini, gözenek özelliklerini, parçacık boyutunu ve morfolojik yapısını doğrudan şekillendirmektedir. Bu nedenle uygun sentez yönteminin belirlenmesi, hedef uygulamaya yönelik MOF tasarımında kritik öneme sahiptir. MOF sentezlerinde sıcaklık, basınç, çözücü türü, metal iyonu ve ligand derişimi, reaksiyon süresi ve pH gibi parametreler yapının oluşum mekanizmasını etkileyen temel faktörler arasında yer almaktadır. Bu parametrelerin uygun şekilde kontrol edilmesi, yüksek kristallik derecesine sahip ve istenen gözenek özelliklerini taşıyan MOF yapılarının elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Özellikle gaz adsorpsiyonu ve hidrojen depolama uygulamalarında yüksek yüzey alanı ve gelişmiş mikrogözenek yapısına sahip malzemelerin elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Geleneksel solvotermal ve hidrotermal yöntemlerin yanı sıra çözelti ortamında çöktürme, mikrodalga destekli sentez, elektrokimyasal sentez, mekanokimyasal sentez ve ultrasonik destekli sentez gibi çeşitli yöntemler de MOF üretiminde kullanılmaktadır. Her yöntemin kristal büyümesi, sentez süresi, enerji tüketimi, ürün verimi ve ölçeklenebilirlik açısından kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca sentez yönteminin seçimi yalnızca laboratuvar ölçeğindeki performansı değil, aynı zamanda endüstriyel üretim süreçlerinin ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliğini de doğrudan etkilemektedir (Głowniak et al., 2021).

1.3.3.1 Solvotermal ve hidrotermal sentez

Solvotermal veya hidrotermal yöntemler, metal organik kafeslerin sentezinde en yaygın kullanılan geleneksel yöntemler arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerde reaksiyonlar, kapalı reaksiyon kaplarında, genellikle çözücünün kaynama noktasına yakın veya üzerindeki sıcaklıklarda ve oluşan otogen basınç altında gerçekleştirilmektedir. Solvotermal sentezlerde organik çözücüler kullanılırken, hidrotermal sentezlerde çözücü olarak su tercih edilmektedir. Her iki yöntem de yüksek kristalliliğe sahip MOF yapılarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Solvotermal sentezlerde DMF (N,N-dimetilformamid), DEF (N,N-dietylformamid), DMSO (dimetilsülfoksit) ve toluen gibi organik çözücüler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çözücüler yalnızca reaksiyon ortamını oluşturmakla kalmayıp, aynı zamanda kristal büyümesini yönlendiren yapı düzenleyici ajanlar olarak da görev yapabilmektedir. Özellikle DMF, yüksek kaynama noktası ve çok sayıda metal tuzu ile organik ligandı çözebilmesi nedeniyle MOF sentezlerinde en sık tercih edilen çözücülerden

biridir. Fakat organik çözücülerin toksik özellikleri, çevresel açıdan olumsuz etkileri ve çözücülerin geri kazanımı ve uzaklaştırılmasına ilişkin güçlükler bahsi geçen bu yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini kısıtlayan faktörler arasındadır. Alternatif bir yöntem olan hidrotermal yöntem ise, çözücü olarak suyun kullanıldığı solvotermal sentez yaklaşımı olarak değerlendirilmektedir ve pH, reaksiyon sıcaklığı, çözücü türü, süre gibi çeşitli reaksiyon parametrelerinin ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu koşulların optimize edilmesi ile istenilen boyut ve morfolojiye sahip ürünlerin ortaya çıkartmak mümkündür. Ancak hidrotermal yöntem, çevre dostu olması ve düşük maliyetli çözücü kullanımı gibi avantajlar sunarken, düşük verim, uzun reaksiyon süresi ve oluşum mekanizmasının tam anlamıyla açıklanamamış olması gibi bazı sınırlılıklar taşımaktadır (Qian et al., 2021; Butova et al., 2016).

1.3.3.2 Çözelti ortamında çöktürme yöntemi

Çözelti ortamında çöktürme yöntemi, metal tuzu ve organik ligandın uygun bir çözücü içerisinde çözündürülmesinin ardından reaksiyon ortamının doymunluğa ulaştırılması veya kararsız hale getirilmesi sonucunda MOF kristallerinin çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem ile birçok MOF sisteminde, oda sıcaklığına yakın koşullarda MOF elde etmek mümkündür. Yöntemde kullanılan çözücü, doğrudan kristallerin morfolojisi üzerinde etkiye sahiptir ve parçacık boyutu ve morfolojinin hassas biçimde kontrol edilmesi güç olabilmektedir. Çözelti ortamında çöktürme yönteminde kullanılan çözücü türü, başlangıç maddelerinin derişimi, karıştırma süresi, sıcaklık, çözücü bileşimi ve çözücü oranı gibi parametreler kristal büyümesini ve nihai ürünün morfolojisini doğrudan etkilemektedir. Bu parametrelerin optimize edilmesiyle parçacık boyutu, kristallik derecesi ve morfolojik özellikler belirli ölçüde kontrol edilebilmektedir. Bununla birlikte, hızlı nükleasyon ve kristal büyümesi bazı sistemlerde geniş parçacık boyutu dağılımına ve daha düşük kristallik derecesine neden olabilmektedir. Basit uygulanabilirliği, düşük maliyeti ve kısa sentez süresi nedeniyle çözelti ortamında çöktürme yöntemi laboratuvar ölçeğinde MOF üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek kristallik derecesi ve kontrollü kristal büyümesinin gerekli olduğu uygulamalarda solvotermal yöntemler tercih edilebilmektedir (Qian et al., 2021).

1.3.3.3 Mikrodalga destekli sentez

Mikrodalga destekli sentez, MOF üretiminde yaygın olarak kullanılan hızlı ve etkin yöntemlerden biridir. Bu yöntemde mikrodalga elektromanyetik radyasyonu doğrudan reaksiyon ortamındaki polar çözücüler ve iyonik türlerle etkileşerek dipolar polarizasyon ve iyonik iletim mekanizmaları yoluyla hızlı hacimsel ısınma sağlayabilmektedir. Böylece reaksiyon karışımı kısa sürede hedef sıcaklığa ulaşmakta ve kristalleşme süreci önemli ölçüde hızlanmaktadır. Geleneksel ısıtma yöntemlerinde ısı dış yüzeyden iç kısımlara doğru aktarılırken, mikrodalga yöntemi reaksiyon ortamının hızlı ve hacimsel olarak ısıtılmasına olanak sağlamaktadır. Mikrodalga gücü, reaksiyon süresi, çözücü türü, sıcaklık ve başlangıç bileşenlerinin derişimi gibi parametreler kristal büyümesini doğrudan etkilemektedir. Bu parametrelerin uygun şekilde optimize edilmesi sayesinde parçacık boyutu, kristal morfolojisi ve kristallik derecesi üzerinde kontrol sağlanabilmektedir. Ayrıca kısa reaksiyon süreleri, yüksek ürün verimi ve enerji tüketiminin azaltılabilmesi gibi avantajlar mikrodalga destekli sentezi MOF üretiminde cazip hale getirmektedir. Literatürde Cr-MIL-101 ve türevleri başta olmak üzere birçok MOF yapısının mikrodalga destekli yöntemle başarıyla sentezlendiği bildirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen malzemeler yüksek yüzey alanı, iyi kristallik ve üstün kimyasal kararlılık özellikleri gösterebilmektedir. Benzer şekilde zirkonyum tabanlı MOF'ların da mikrodalga sentezi ile daha kısa sürede ve yüksek kristallik derecesine sahip olarak üretilebildiği rapor edilmiştir (Haider et al., 2022). Mikrodalga destekli sentez yöntemi; kısa reaksiyon süresi, enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik potansiyeli ve kontrollü kristal büyümesine olanak sağlaması nedeniyle özellikle gaz depolama, kataliz ve adsorpsiyon uygulamalarına yönelik MOF üretiminde önemli bir alternatif sentez yöntemi olarak değerlendirilmektedir.

1.3.3.4 Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez, elektriksel potansiyel veya akım kullanılarak metal iyonlarının oluşumunun, ligand deprotonasyonunun ve/veya MOF kristallerinin elektrot yüzeyinde büyümesinin kontrol edildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde metal kaynağı çoğunlukla anot olarak kullanılan metal elektrottur. Uygulanan elektrik potansiyeli sonucunda metal iyonları elektrot yüzeyinden çözünerek reaksiyon ortamındaki organik ligandlarla koordinasyon bağları oluşturmakta ve böylece metal organik kafes yapıları meydana gelmektedir. Elektrokimyasal MOF sentezi genel olarak anodik elektrodpozisyon (AED), katodik elektrodpozisyon (CED) ve elektroforetik depozisyon (EPD) olmak üzere üç temel gruba ayrılmaktadır. AED yönteminde metal anot elektrokimyasal olarak oksitlenmekte ve oluşan

metal iyonları ligandlarla reaksiyona girerek MOF oluşumunu sağlamaktadır. CED yönteminde ise katot çevresinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu ortam pH'sında değişimler oluşmakta, bu durum ligandların deprotonasyonunu kolaylaştırarak MOF kristallerinin katot yüzeyinde büyümesine olanak sağlamaktadır. EPD yönteminde ise önceden oluşturulmuş MOF parçacıkları elektrik alan etkisi altında elektrot yüzeyine taşınarak ince film şeklinde biriktirilmektedir. Elektrokimyasal sentezin en önemli avantajları arasında düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi, kısa reaksiyon süreleri, yüksek saflıkta ürün elde edilebilmesi ve ince film üretimine uygun olması yer almaktadır. Ayrıca metal iyonlarının reaksiyon ortamında kontrollü şekilde oluşturulabilmesi, kristal büyümesinin daha hassas şekilde yönetilmesine olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte özel elektrokimyasal ekipman gerektirmesi ve büyük ölçekli üretim süreçlerine uyarlanmasının nispeten daha karmaşık olması yöntemin başlıca dezavantajları arasında gösterilmektedir. Literatürde Ru-MOF, mezogözenekli Zn-MOF ince filmleri, ZIF-8 ve Al-MIL-100 gibi çeşitli MOF yapılarının elektrokimyasal yöntemlerle başarıyla sentezlendiği bildirilmiştir. Elektrokimyasal sentez, özellikle MOF ince filmlerinin üretiminde, sensör uygulamalarında ve kontrollü morfolojiye sahip yapıların elde edilmesinde önemli bir alternatif yöntem olarak değerlendirilmektedir (Haider et al., 2022).

1.3.3.5 Mekanokimyasal sentez

Çözücüsüz yaklaşım olarak da bilinen mekanokimyasal sentez, metal organik kafeslerin üretiminde kullanılan çevre dostu yöntemlerden biri olup çoğunlukla çözücü kullanılmadan veya çok az miktarda çözücü kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yöntem, metal tuzları ve organik ligandların havan-tokmak, titreşimli değirmen veya bilyeli değirmen gibi sistemlerde mekanik kuvvet uygulanarak reaksiyona sokulması esasına dayanmaktadır. Uygulanan mekanik enerji, reaktanlar arasındaki temas yüzeyini artırarak koordinasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamaktadır. Mekanokimyasal yöntem; kısa reaksiyon süreleri, düşük enerji tüketimi, yüksek ürün verimi ve minimum atık oluşumu gibi avantajları nedeniyle son yıllarda MOF sentezinde giderek daha fazla ilgi görmektedir. Ayrıca çözücü kullanımının önemli ölçüde azaltılması, yöntemin yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu olmasını sağlamaktadır. Reaksiyon parametrelerinin uygun şekilde optimize edilmesiyle farklı topolojilere ve morfolojik özelliklere sahip MOF yapıları elde edilebilmektedir. Bununla birlikte uygulanan yüksek mekanik kuvvetler bazı durumlarda kristal kusurlarının oluşmasına, parçacık boyut dağılımının değişmesine veya kristallik derecesinin azalmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle mekanokimyasal yöntemle sentezlenen bazı MOF'lar,

solvothermal yöntemle elde edilen benzerlerine kıyasla daha düşük kristal düzeni gösterebilmektedir. Ancak hızlı üretim, düşük maliyet ve çevresel sürdürülebilirlik gibi avantajları sayesinde mekanokimyasal sentez, MOF üretiminde önemli alternatif yöntemlerden biri olarak değerlendirilmektedir (Zeggai et al., 2025).

1.3.3.6 Ultrasonik destekli sentez

Ultrasonik destekli sentez, yüksek frekanslı ses dalgalarının reaksiyon ortamına uygulanmasıyla gerçekleştirilen ve MOF üretiminde yaygın olarak kullanılan alternatif sentez yöntemlerinden biridir. Bu yöntemin temelini, ultrasonik dalgaların sıvı ortamda oluşturduğu akustik kavitasyon olayı oluşturmaktadır. Kavitasyon sırasında meydana gelen mikroskobik kabarcıkların oluşumu ve ani çökmesi sonucunda lokal olarak yüksek sıcaklık ve basınç bölgeleri meydana gelmekte, bu durum ise reaksiyon hızını ve kütle transferini önemli ölçüde artırmaktadır. Ultrasonik dalgaların çözelti içerisinde oluşturduğu sürekli sıkışma ve genleşme döngüleri, reaktanlar arasındaki etkileşimleri güçlendirmekte ve nükleasyon sürecini hızlandırmaktadır. Bunun sonucunda daha kısa sürede kristallenme gerçekleşebilmekte ve genellikle daha homojen morfolojiye sahip parçacıklar elde edilebilmektedir. Ayrıca ultrasonik destekli sentez, geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla daha kısa reaksiyon süreleri ve daha yüksek enerji verimliliği sağlayabilmektedir. Yöntemin başlıca avantajları arasında hızlı kristal oluşumu, düşük enerji tüketimi, kolay uygulanabilirlik ve kontrollü parçacık morfolojisi yer almaktadır. Bununla birlikte ultrasonik sentez çoğunlukla laboratuvar ölçeğindeki sistemlerde uygulanmakta olup büyük hacimli reaktörlere aktarılması bazı mühendislik zorlukları içermektedir. Ayrıca birçok MOF sentezinde olduğu gibi organik çözücü kullanımına olan ihtiyaç tamamen ortadan kalkmamaktadır. Ultrasonik destekli sentez yöntemi, özellikle kısa sürede yüksek verimli MOF üretimine olanak sağlaması nedeniyle son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmekte ve sürdürülebilir sentez yaklaşımları arasında önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Zeggai et al., 2025).

1.3.4 MOF'ların özellikleri ve kullanım alanları

Metal organik kafesler, yüksek gözeneklilikleri, yüksek özgül yüzey alanları, düzenli kristal yapıları ve zengin yapısal çeşitlilikleri sayesinde bu alandaki en dikkat çekici malzeme gruplarından biri olarak öne çıkmaktadır. Farklı metal düğümler ve organik bağlayıcılar kullanılarak sentezlenebilmeleri, MOF'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygulama amacına göre tasarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. MOF'ların sahip olduğu yüksek

gözenek hacmi ve mikrogözenekli yapılar, adsorpsiyon ve ayırma süreçlerinde önemli avantajlar sunmaktadır. Bu nedenle MOF'lar; gaz depolama ve gaz ayırma uygulamaları, karbon dioksit yakalama, hidrojen depolama ve çeşitli adsorpsiyon proseslerinde yoğun olarak araştırılmaktadır. Ayrıca yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde atık sulardan ağır metal iyonlarının, organik kirleticilerin ve boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili adsorban malzemeler olarak kullanılabilir (Farha et al., 2012). Biyouyumlu özellikler gösterebilen bazı MOF yapıları, kontrollü ilaç salımı ve hedefe yönelik ilaç taşıma sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda da değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra yüksek yüzey alanları, erişilebilir aktif bölgeleri ve ayarlanabilir gözenek yapıları sayesinde katalitik reaksiyonlarda katalizör veya katalizör taşıyıcısı olarak kullanılabilirler. Sensör teknolojileri, membran sistemleri, enerji depolama ve elektrokimyasal uygulamalar da MOF'ların kullanım alanları arasında yer almaktadır (Redfern and Farha, 2019). Sahip oldukları yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı ve fonksiyonelleştirilebilir kimyasal özellikleri nedeniyle MOF'lar, özellikle gaz depolama uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Bu uygulamalar arasında hidrojen depolama çalışmaları, MOF'ların geleceğin enerji teknolojilerindeki potansiyelini ortaya koyan en önemli araştırma alanlarından biri olarak kabul edilmektedir.

1.3.5 Hidrojen depolama uygulamaları için MOF'ların potansiyeli

Hidrojenin sürdürülebilir enerji sistemleri için önemli bir enerji taşıyıcısı olduğu bilinmekle birlikte, düşük hacimsel enerji yoğunluğu nedeniyle güvenli ve verimli şekilde depolanması önemli bir teknolojik zorluk oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda yoğun ilgi gören araştırma alanlarından biri haline gelmiştir.

Hidrojen depolama performansını belirleyen en önemli yapısal parametreler arasında yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve mikrogözenek miktarı yer almaktadır. Özellikle karbon temelli malzemeler ve zeolitler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısının hidrojen adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu nedenle hidrojen depolama malzemelerinde mikrogözenekli yapıların oluşturulması ve erişilebilir yüzey alanının artırılması büyük önem taşımaktadır (Panella et al., 2006). Metal organik kafesler, olağanüstü yüksek yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve ayarlanabilir gözenek yapıları sayesinde hidrojen depolama uygulamalarında öne çıkan malzemeler arasında yer almaktadır. Farklı metal düğümler ve

organik ligandların kullanılmasıyla çok sayıda MOF yapısı tasarlanabilmekte, ayrıca sentez koşullarının değiştirilmesiyle gözenek boyutu, kristallik derecesi ve yüzey özellikleri kontrol edilebilmektedir. Bu yapısal esneklik, hidrojen adsorpsiyonu için uygun etkileşim bölgelerinin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. MOF'ların sahip olduğu yüksek mikrogözenek hacmi, hidrojen molekülleri ile çerçeve yüzeyi arasındaki etkileşimleri artırarak adsorpsiyon kapasitesinin yükselmesine katkı sağlamaktadır. Ayrıca düşük yoğunlukları ve geri dönüşümlü adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları, bu malzemeleri hidrojenin güvenli depolanması açısından cazip hale getirmektedir. Bu özellikler nedeniyle MOF'lar, günümüzde hidrojen depolama teknolojileri için en umut verici adsorban malzeme gruplarından biri olarak kabul edilmekte ve bu alanda çok sayıda araştırmaya konu olmaktadır.

1.4 Karbon Temelli Malzemeler

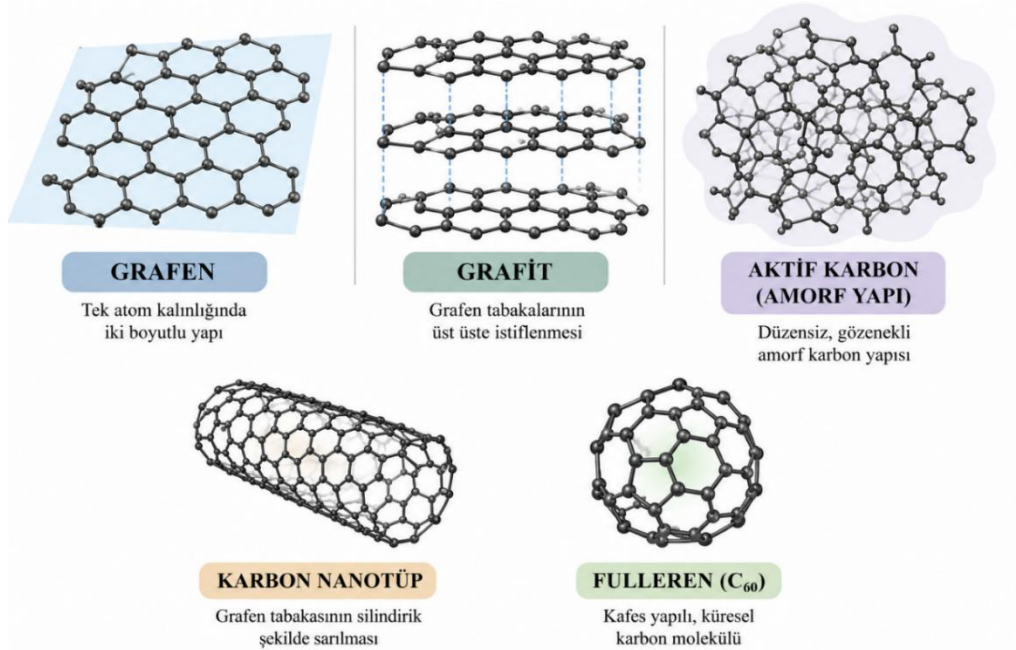
1.4.1 Karbon elementinin yapısal özellikleri

Karbon, oluşturabildiği bağ sayısı, bağ türleri ve yapısal çeşitliliği nedeniyle periyodik cetveldeki en önemli elementlerden biridir. Hem kendi atomlarıyla hem de birçok farklı elementle güçlü kovalent bağlar oluşturabilmesi, karbonu çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin temel yapı taşı haline getirmiştir. Karbonun bu olağanüstü yapısal çeşitliliği, değerlik elektronlarının düzenlenme biçimi ve farklı hibritleşme türleri oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır. Karbon atomunun elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Değerlik kabuğunda bulunan dört elektron, karbonun dört bağ yapabilmesine olanak sağlamaktadır. Kimyasal bağ oluşumu sırasında 2s ve 2p orbitalleri hibritleşerek sp , sp^2 ve sp^3 olmak üzere üç temel hibritleşme türünü oluşturabilmektedir.

- *sp hibritleşmesi: Bir s ve bir p orbitali birleşerek iki adet sp hibrit orbitali oluşturur. Bu hibritleşme doğrusal geometriye sahiptir ve bağ açısı 180° 'dir.*
- *sp^2 hibritleşmesi: Bir s ve iki p orbitali hibritleşerek üç adet sp^2 orbitali meydana getirir. Bu yapı 120° bağ açısına sahip trigonal düzlemsel geometri oluşturur.*
- *sp^3 hibritleşmesi: bir s ve üç p orbitali hibritleşerek dört adet eşdeğer sp^3 orbitali meydana getirir. Bu hibritleşme tetrahedral geometriye sahip olup bağ açısı yaklaşık $109,5^\circ$ 'dir.*

Karbonun farklı hibritleşme türleri göstermesi, allotrop adı verilen farklı yapısal formların oluşmasını mümkün kılmaktadır. Allotroplar aynı elementten oluşmalarına rağmen

atomların dizilişi ve bağlanma şekillerinin farklı olması nedeniyle birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Karbonun en bilinen allotroplarından biri olan elmas, üç boyutlu kübik kristal yapıya sahip olup tamamen sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşmaktadır. Güçlü kovalent bağ ağı sayesinde yüksek sertlik, yüksek termal iletkenlik ve elektriksel yalıtkanlık özellikleri göstermektedir. Buna karşılık grafit, altıgen halkalardan oluşan grafen tabakalarının üst üste dizilmesiyle meydana gelen tabakalı bir kristal yapıya sahiptir. Grafit içerisindeki karbon atomları sp^2 hibritleşmesi göstermekte olup tabaka içerisindeki güçlü kovalent bağlar yüksek mekanik dayanım sağlarken, tabakalar arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimleri yapıya kayganlık kazandırmaktadır. Ayrıca delokalize π elektronları nedeniyle grafit elektriksel iletkenlik göstermektedir. Amorf karbon ise uzun menzilli kristal düzen göstermeyen, farklı oranlarda sp^2 ve sp^3 hibritleşmiş karbon atomları içeren düzensiz bir yapıya sahiptir. Yapısındaki hibritleşme oranlarına bağlı olarak yüzey alanı, elektriksel iletkenlik, sertlik ve termal kararlılık gibi özellikleri değişebilmektedir. Bu nedenle amorf karbon ve türevleri adsorpsiyon, enerji depolama ve kataliz uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (O'Connell, 2006). Karbonun farklı allotropik formları ve nanoyapıları Şekil 1.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Karbon bazlı nanoyapılar

1.4.2 Karbon temelli nanomalzemeler

Karbon elementi, sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşme durumları ile farklı bağlanma geometrileri oluşturabilmesi sayesinde çok çeşitli allotropik yapıların ve nanomalzemelerin

geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle son yıllarda nanoteknoloji alanındaki gelişmeler, karbon temelli malzemelerin yapısal, elektronik ve yüzey özelliklerinin daha ayrıntılı incelenmesini mümkün kılmıştır. Karbon bazlı nanomalzemeler; yüksek özgül yüzey alanları, düşük yoğunlukları, üstün mekanik dayanımları, kimyasal kararlılıkları ve ayarlanabilir yüzey özellikleri nedeniyle birçok teknolojik uygulamada önemli bir yer edinmiştir. Özellikle nanoboyutlu karbon yapıları, yüksek yüzey/hacim oranları sayesinde geleneksel karbon malzemelerine kıyasla daha gelişmiş fonksiyonel özellikler gösterebilmektedir (Onyancha et al., 2022).

Günümüzde en yaygın araştırılan karbon temelli nanomalzemeler arasında fullerenler, karbon nanotüpler, grafen ve türevleri ile aktif karbonlar yer almaktadır. Bu malzemeler sahip oldukları farklı yapısal özellikler nedeniyle enerji depolama ve hidrojen adsorpsiyonu çalışmalarında önemli araştırma konuları arasında bulunmaktadır. Aşağıdaki alt başlıklarda karbon temelli nanomalzemelerin temel özellikleri ve uygulama alanları ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

1.4.2.1 Fullerenler

Fullerenler, karbon atomlarının kapalı kafes yapıları oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle meydana gelen ve karbonun önemli allotroplarından birini oluşturan nanomalzemelerdir. Yapıları ağırlıklı olarak sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşmakta olup sıfır boyutlu (0D) karbon nanoyapıları olarak sınıflandırılmaktadır. Fulleren ailesi içerisinde C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{60} , C_{70} ve C_{180} gibi farklı karbon atomu sayılarına sahip çok sayıda yapı bulunmaktadır. Bunlar arasında en kararlı ve en yaygın araştırılan tür, futbol topuna benzeyen kesik ikosahedral geometriye sahip olan C_{60} fullerenidir.

Fullerenler düşük yoğunlukları, yüksek kimyasal kararlılıkları, geniş yüzey alanları ve benzersiz elektronik özellikleri nedeniyle nanoteknoloji alanında önemli bir yere sahiptir. Özellikle yüksek elektron afiniteleri ve tersinir redoks davranışları, bu malzemelerin elektrokimyasal sistemlerde kullanımını mümkün kılmaktadır. Elektron kabul edici özellikleri sayesinde güneş pilleri, süperkapasitörler, sensörler ve çeşitli enerji depolama sistemlerinde araştırılmaktadır (Heredia et al., 2022).

Saf fullerenler hidrofobik karakter göstermekte ve polar çözücüler içerisinde çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle sulu ortamlarda aglomerasyon eğilimi gösterebilmektedirler. Ancak yüzey fonksiyonelleştirme ve kimyasal modifikasyon

yöntemleri kullanılarak çözünürlükleri ve uygulama performansları önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Bu tür modifikasyonlar sayesinde fullerenler biyomedikal uygulamalar, ilaç taşıma sistemleri ve biyosensör teknolojileri gibi alanlarda da kullanılabilmektedir (Lintaruk and Horbenyuk, 2025). Bunun yanı sıra fullerenler, yüksek elektron yoğunluğu ve karbon kafes yapılarının sağladığı adsorpsiyon bölgeleri sayesinde hidrojen depolama çalışmalarında da ilgi gören karbon nanomalzemeleri arasında yer almaktadır. Özellikle metal katkılama ve yüzey modifikasyonu gibi yaklaşımlar kullanılarak hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu özellikleri nedeniyle fullerenler, enerji depolama uygulamalarında potansiyel malzemeler arasında değerlendirilmektedir.

1.4.2.2 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler, ilk kez 1991 yılında Iijima tarafından ayrıntılı olarak tanımlanan ve karbonun en önemli nanoyapılı allotropları arasında yer alan malzemelerdir. Yapısal olarak grafen tabakalarının silindirik şekilde kıvrılmasıyla oluşmakta olup yüksek boy/en oranına sahip içi boş tüp yapıları sergilemektedirler. Karbon nanotüpler, sahip oldukları benzersiz mekanik, elektriksel ve termal özellikler nedeniyle nanoteknoloji, enerji depolama ve malzeme biliminde yoğun ilgi gören karbon temelli nanomalzemeler arasında yer almaktadır. Karbon nanotüpler; yüksek özgül yüzey alanları, üstün mekanik mukavemetleri, yüksek termal kararlılıkları ve elektriksel iletkenlikleri sayesinde enerji depolama sistemleri, süperkapasitörler, hidrojen depolama malzemeleri, katalizör destekleri, elektronik cihazlar, kompozit malzemeler ve biyosensörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle hidrojen depolama çalışmalarında yüksek yüzey alanları ve yüzey modifikasyonlarına uygun yapıları nedeniyle önemli araştırma konularından biri haline gelmişlerdir (Popov, 2004; Çakır et al., 2021).

Karbon nanotüpler, yapılarındaki grafen katmanlarının sayısına göre tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Tek duvarlı karbon nanotüpler, tek bir grafen tabakasının silindirik şekilde kıvrılmasıyla oluşurken, çok duvarlı karbon nanotüpler eş merkezli olarak iç içe geçmiş birden fazla grafen silindirinden meydana gelmektedir. Her iki yapı da yüksek mekanik dayanım, düşük yoğunluk ve geniş yüzey alanı gibi avantajlar sunmaktadır.

Karbon nanotüplerin sentezinde başlıca ark boşalması, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında CVD tekniği, yüksek verim, kontrol edilebilir morfoloji ve ölçeklenebilir üretim imk nı nedeniyle günümüzde en yaygın kullanılan sentez yöntemi olarak kabul edilmektedir ( alışır et al., 2021; Popov, 2004).

1.4.2.3 Grafen ve grafen oksit

Grafen, altıgen bal peteği şeklinde dizilmiş karbon atomlarından oluşan, tek atom kalınlığında iki boyutlu bir nanomalzemedir. Karbon allotroplarının temel yapı taşı olarak kabul edilen grafen; katmanların üst üste istiflenmesiyle grafiti, silindirik olarak kıvrılmasıyla karbon nanotüpleri ve kapalı kafes yapılar oluşturmasıyla fullerenleri meydana getirebilmektedir (Liu et al., 2013).

Grafenin oksidasyonu sonucunda elde edilen grafen oksit (GO), yapısında hidroksil, karboksil, epoksi ve karbonil grupları içeren oksijen bakımından zengin bir türevidir. Bu fonksiyonel gruplar grafen oksidin yüzey reaktivitesini artırmakta ve çeşitli kimyasal modifikasyonlara olanak sağlamaktadır (Farjadian et al., 2020).

Saf grafen hidrofobik karakter göstermesine rağmen grafen oksit, içerdiği oksijenli fonksiyonel gruplar sayesinde sulu ortamlarda daha iyi dispersiyon kararlılığı göstermektedir. Bu  zellik, grafen oksidin kompozit üretimi, adsorpsiyon uygulamaları ve yüzey modifikasyonu çalışmalarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Sharma et al., 2025).

1.4.2.4 Aktif karbon

Aktif karbonlar, yüksek yüzey alanları, gelişmiş gözenek yapıları ve üstün adsorpsiyon özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan karbon temelli malzemeler arasında yer almaktadır. Mikrogözenek, mezogözenek ve makrog zeneklerden oluşan hiyerarşik yapıları sayesinde çok çeşitli moleküllerin adsorpsiyonuna olanak sağlamaktadır. Bu  zellikleri aktif karbonları  evre, enerji ve kimya teknolojileri açısından önemli adsorban malzemeler haline getirmektedir. Aktif karbonlar yalnızca gaz adsorpsiyonu ve enerji depolama uygulamalarında değil, aynı zamanda su arıtma teknolojileri, katalizör taşıyıcıları, elektrokimyasal sistemler ve çevresel iyileştirme uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek yapıları ve ekonomik üretim

olanakları nedeniyle aktif karbonlar günümüzde en önemli adsorban malzemeler arasında yer almaktadır (Turhan et al., 2025).

Aktif karbonlar kömür, odun, hindistan cevizi kabuğu, tarımsal atıklar ve çeşitli biyokütle kaynakları gibi karbon bakımından zengin hammaddelerden üretilmektedir. Günümüzde sürdürülebilir ve düşük maliyetli üretim yaklaşımları nedeniyle biyokütle kökenli aktif karbon sentezleri büyük ilgi görmektedir. Aktif karbon üretiminde fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanmakta olup, özellikle KOH, ZnCl₂ ve H₃PO₄ gibi aktivasyon ajanları gözenek gelişimini artırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktivasyon işlemi sonucunda yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi önemli ölçüde artırılabilen, böylece adsorpsiyon performansı geliştirilebilmektedir. Özellikle hidrojen depolama uygulamalarında mikrogözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı kritik parametreler olarak kabul edilmektedir. Dar mikrogözeneklerde oluşan adsorpsiyon potansiyellerinin üst üste binmesi, hidrojen molekülleri ile karbon yüzeyi arasındaki etkileşimleri artırarak depolama kapasitesinin yükselmesine katkı sağlamaktadır (Türkyılmaz et al., 2024).

1.4.3 Karbon malzemelerin enerji uygulamalarındaki rolü

Karbon temelli malzemeler; yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları, düşük yoğunlukları, geri dönüştürülebilir yapıları ve yaygın olarak temin edilebilmeleri nedeniyle enerji teknolojilerinde yoğun olarak araştırılmaktadır. Özellikle gözenek yapılarının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi, bu malzemelerin enerji depolama uygulamalarında önemli avantajlar sunmasını sağlamaktadır. Son yıllarda hidrojen depolama, süperkapasitörler, bataryalar ve yakıt hücreleri gibi alanlarda karbon bazlı malzemelere yönelik çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Karbon malzemelerin hidrojen depolama performansı büyük ölçüde yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımına bağlıdır. Özellikle mikrogözenekli yapılar, hidrojen molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimleri artırarak depolama kapasitesinin yükselmesine katkı sağlamaktadır. Hidrojen depolama mekanizması temel olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon süreçleri ile açıklanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, hidrojen moleküllerinin yüzeye zayıf Van der Waals kuvvetleri ile tutunması sonucu gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyonda hidrojen ile yüzey arasında daha güçlü kimyasal bağlar oluşmaktadır. Bunlara ek olarak, özellikle geçiş metalleri ile modifiye edilmiş karbon malzemelerde Kubas tipi etkileşimler de gözlemlenmektedir. Bu mekanizmada hidrojen molekülü tamamen ayrışmadan metal merkez ile etkileşime girmekte ve fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü, kemisorpsiyondan ise

daha zayıf bir bağlanma gerçekleşmektedir. Bu durum hidrojen depolama kapasitesinin artırılmasına katkı sağlayabilmektedir. Karbon esaslı nanomalzemeler tek başlarına sınırlı Kubas etkileşimi gösterirken, geçiş metalleriyle katkılı olduklarında bu etkileşim daha belirgin hale gelmektedir.

Yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek yapıları, hızlı adsorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri ve modifikasyona uygun yapıları nedeniyle karbon temelli malzemeler, hidrojen depolama uygulamalarında önemli aday adsorbanlar arasında yer almaktadır. Bu nedenle günümüzde karbon bazlı nanomalzemelerin yapısal modifikasyonu ve kompozit sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir (Turhan et al., 2025; Turhan et al., 2026a).

1.5 Nanokompozitler

1.5.1 Nanokompozitlerin tanımı ve genel özellikleri

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle, bileşenlerin tek başlarına sahip olduklarından daha gelişmiş özellikler gösterebilen yeni malzemeler elde edilebilmektedir. Bu tür malzemeler kompozit olarak adlandırılmaktadır. Kompoziti oluşturan fazlardan en az birinin nanometre ölçeğinde boyutlara sahip olması durumunda ise yapı nanokompozit olarak tanımlanmaktadır. Nanokompozit sistemlerde miktar bakımından baskın olan faz matris, daha düşük oranda bulunan ve matrise belirli özellikler kazandıran bileşen ise dolgu maddesi olarak adlandırılmaktadır. Dolgu maddesinin türü, boyutu, morfolojisi ve matris içerisindeki dağılımı, elde edilen nanokompozitin performansını doğrudan etkilemektedir. Her ne kadar yüksek dolgu oranları bazı özellikleri geliştirebilse de aşırı miktarda dolgu kullanımı aglomerasyona, heterojen dağılıma ve performans kayıplarına neden olabilmektedir. Bu nedenle optimum dolgu miktarının belirlenmesi nanokompozit tasarımında önemli bir parametredir.

Nanokompozit yapılarda matris ve dolgu maddesi arasında oluşan etkileşimler sayesinde termal kararlılık, mekanik dayanım, kimyasal direnç, elektriksel iletkenlik ve adsorpsiyon performansı gibi özelliklerde önemli iyileşmeler sağlanabilmektedir. Özellikle nanoboyutlu dolgu maddelerinin yüksek yüzey/hacim oranına sahip olması, matris ile ara yüzey etkileşimlerini artırarak malzemenin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu nedenle nanokompozit malzemeler; enerji depolama, çevre teknolojileri,

kataliz, sensör sistemleri ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda yoğun olarak araştırılmaktadır (Twardowski, 2007; Saini and Kalia, 2020).

1.5.2 Nanokompozitlerin sentezi

Nanokompozitlerin performansı yalnızca bileşenlerin bireysel özelliklerine değil, aynı zamanda kullanılan sentez yöntemine de bağlıdır. Matris ve dolgu maddesi arasındaki ara yüzey etkileşimleri, dolgu fazının matris içerisindeki dağılımı, parçacık boyutu ve yapısal bütünlük gibi faktörler, elde edilen nanokompozitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle uygun sentez yönteminin seçilmesi, hedeflenen uygulama alanı açısından kritik öneme sahiptir.

Nanokompozit sentezinde temel amaç, dolgu maddesinin matris içerisinde mümkün olduğunca homojen dağılımını sağlamak ve bileşenler arasında etkin etkileşimler oluşturmaktır. Nano boyutlu dolgu maddelerinin yüksek yüzey/hacim oranına sahip olması, ara yüzey etkileşimlerini artırarak nanokompozitlerin performansını geliştirmektedir. Ancak nano parçacıkların aglomerasyon eğilimi göstermesi, sentez sürecinde dikkat edilmesi gereken önemli bir husustur.

Günümüzde nanokompozit üretiminde kullanılan yöntemler; matris ve dolgu maddesinin türüne, hedeflenen özelliklere ve uygulama alanına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Literatürde yerinde büyütme yöntemi (in situ sentez), çözücü uzaklaştırma yöntemi, eritme yöntemi ve çeşitli kimyasal modifikasyon teknikleri gibi çok sayıda yaklaşım bulunmaktadır. Bu yöntemlerin her biri nanokompozitin morfolojisi, faz dağılımı ve nihai performansı üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Ravichandran et al., 2018).

1.5.2.1 Yerinde büyütme sentez yöntemi (İn situ sentez)

Yerinde büyütme sentez yöntemi, nanokompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yaklaşımda monomerler, nano boyutlu dolgu maddesinin bulunduğu ortamda polimerize edilerek polimer zincirlerinin dolgu yüzeyinde veya tabakaları arasında oluşması sağlanmaktadır. Yöntemin başarısı büyük ölçüde matris ile dolgu maddesi arasındaki ara yüzey etkileşimlerine bağlıdır. Güçlü etkileşimlerin sağlandığı sistemlerde dolgu fazının homojen dağılımı ve eksfoliye yapı oluşumu mümkün olurken, daha zayıf etkileşimlerde interkalasyon veya aglomerasyon gözlemlenmektedir. Bu nedenle yüzey uyumunun yetersiz olduğu durumlarda dolgu maddelerinin çeşitli kimyasal

modifikasyonlarla fonksiyonelleştirilmesi tercih edilmektedir. Nano ölçekte etkili dispersiyon sağlayabilmesi ve bileşenlerin eş zamanlı oluşumuna olanak tanınması nedeniyle bu yöntem, nanokompozitlerin morfolojik ve fizikokimyasal özelliklerinin kontrolünde etkili bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir (Zeng et al., 2001).

1.5.2.2 Çözücü uzaklaştırma yöntemi

Çözücü uzaklaştırma yöntemi, nanokompozit sentezinde yaygın olarak kullanılan basit ve etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntemde öncelikle dolgu maddesi uygun bir çözücü içerisinde ultrasonikasyon ve/veya mekanik karıştırma işlemleriyle homojen olarak dağıtılır. Ardından matris fazı sisteme ilave edilerek bileşenler arasında etkin etkileşimlerin oluşması sağlanır. Homojen karışım elde edildikten sonra çözücü kontrollü sıcaklık altında veya vakum uygulanarak uzaklaştırılır ve nanokompozit yapı oluşturulur. Yöntemin en önemli avantajlarından biri, dolgu maddesinin matris içerisinde yüksek derecede dispersiyonuna olanak sağlaması ve böylece nanokompozitin yapısal bütünlüğü ile performans özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunmasıdır. Ayrıca uygulama kolaylığı ve farklı malzeme sistemlerine uyarlanabilmesi nedeniyle laboratuvar ölçekli çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir (Mittal, 2015).

1.5.2.3 Eritme yöntemi

Eritme yöntemi, polimer matrisin erime sıcaklığının üzerinde viskoz hale getirilerek nano boyutlu dolgu maddeleri ile mekanik olarak karıştırılması esasına dayanan bir nanokompozit sentez yöntemidir. Bu süreç genellikle ekstrüderler veya yüksek kesme kuvveti sağlayan karıştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Elde edilen nanokompozitin yapısal özellikleri ve dolgu fazının matris içerisindeki dağılımı; karıştırma süresi, sıcaklık, kesme kuvveti ve dolgu oranı gibi işlem parametrelerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Çözücü kullanılmaması, yüksek üretim hızı, düşük maliyet ve endüstriyel ölçekli üretime kolaylıkla uyarlanabilmesi yöntemin başlıca avantajları arasında yer almaktadır. Bununla birlikte yüksek işlem sıcaklıkları bazı malzemelerde termal bozunmaya neden olabilmekte, ayrıca viskozitesi yüksek sistemlerde homojen dağılımın sağlanması zorlaşabilmektedir. Buna rağmen ölçeklenebilirliği ve ekonomik oluşu nedeniyle eritme yöntemi, özellikle polimer esaslı nanokompozitlerin üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir (Utracki et al., 2006; Bachs-Herrera et al., 2021).

1.5.3 Nanokompozitlerin karakterizasyonu

Nanokompozitlerin performansı yalnızca bileşenlerin özelliklerine değil, aynı zamanda yapısal bütünlüklerine, morfolojilerine ve ara yüzey etkileşimlerine de bağlıdır. Bu nedenle sentezlenen malzemelerin kapsamlı biçimde karakterize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Nanokompozitlerin kristal yapısı ve faz bileşimi genellikle X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenirken, yapıda bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmaktadır. Morfolojik özelliklerin ve elementel bileşimin değerlendirilmesinde taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX), daha ayrıntılı yapısal incelemelerde ve nano boyut ölçümlerinde ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yaygın olarak tercih edilmektedir. Malzemelerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) önemli bilgiler sağlarken, gözenek yapısı ve özgül yüzey alanı gibi adsorpsiyon performansını doğrudan etkileyen parametreler Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi ile belirlenebilmektedir. Bu karakterizasyon teknikleri birlikte değerlendirildiğinde, nanokompozitlerin yapısal, morfolojik, termal ve yüzey özellikleri hakkında kapsamlı bilgi elde edilmesi mümkün olmaktadır (Turhan et al., 2026a).

1.6 Literatür Özeti

Hidrojenin sürdürülebilir enerji sistemlerinde etkin bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilmesinin önündeki temel güçlüklerden biri, düşük hacimsel enerji yoğunluğu nedeniyle güvenli ve verimli biçimde depolanmasıdır. Bu nedenle hidrojen depolama çalışmalarında yüksek özgül yüzey alanına, uygun gözenek boyutu dağılımına ve hidrojen molekülleriyle etkileşime girebilecek erişilebilir adsorpsiyon bölgelerine sahip gözenekli malzemelerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Metal organik kafesler (MOF’lar), yüksek gözeneklilikleri, ayarlanabilir gözenek yapıları ve kimyasal olarak modifiye edilebilir çerçeveleri sayesinde hidrojen depolama uygulamalarında yoğun olarak araştırılan malzeme gruplarından biri hâline gelmiştir.

MOF kimyasının gelişiminde 1990’lı yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar önemli bir dönüm noktası oluşturmıştır. Robson’ın koordinasyon ağlarının kontrollü tasarımına ilişkin öncü çalışmalarının ardından Yaghi ve çalışma arkadaşları (1995), metal iyonları veya metal kümeleri ile çok dişli organik bağlayıcıların kontrollü biçimde bir araya getirilmesi yoluyla düzenli ve kalıcı gözenekliliğe sahip koordinasyon yapılarının oluşturulabileceğini göstermiştir. Bu gelişmelerin devamında MOF-5, Zn₄O kümelerinin tereftalat bağlayıcılarla

üç boyutlu bir yapı oluşturduğu, yüksek gözenekliliğe sahip önemli bir MOF olarak literatüre kazandırılmıştır (Yaghi et al., 1995). MOF-5'in yüksek özgül yüzey alanı ve düzenli gözenek yapısı, bu malzemenin özellikle gaz adsorpsiyonu ve hidrojen depolama uygulamalarında yaygın olarak araştırılmasına neden olmuştur.

MOF-5 ve diğer MOF yapılarında gerçekleştirilen çalışmalar, hidrojen depolama performansının yalnızca özgül yüzey alanına bağlı olmadığını ortaya koymuştur. Hidrojen adsorpsiyonu; özgül yüzey alanının yanı sıra gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı, mikrogözenek miktarı, gözenek erişilebilirliği, yüzey kimyası ve adsorpsiyon bölgelerinin enerjisi gibi çok sayıda yapısal ve kimyasal parametreden etkilenmektedir. Düren ve Snurr (2004) tarafından gerçekleştirilen moleküler simülasyon çalışmaları da MOF'ların yapısal özellikleri ile gaz adsorpsiyon davranışları arasındaki ilişkiyi ortaya koymuş; benzer ağ topolojilerinde dahi organik bağlayıcıların değiştirilmesiyle gözenek boyutu ve yüzey alanının kontrol edilebildiğini ve bunun adsorpsiyon performansını önemli ölçüde etkileyebildiğini göstermiştir (Düren and Snurr, 2004).

MOF'larda hidrojen depolama, özellikle düşük sıcaklıklarda, büyük ölçüde hidrojen molekülleri ile çerçeve arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerine dayanan fiziksel adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle birçok MOF yapısında kriyojenik koşullarda daha yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabilirken, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde azalmaktadır (Lochan and Head-Gordon, 2006; Belof et al., 2008; Kaye et al., 2007). Bununla birlikte koordinatif olarak doymamış metal bölgelerinin bulunduğu MOF yapılarında hidrojen molekülleri ile daha güçlü etkileşimlerin oluşabildiği ve bunun adsorpsiyon enerjisinin artırılmasına katkı sağlayabildiği bildirilmiştir. Bu bulgular, hidrojen depolama performansının geliştirilmesinde yalnızca yüzey alanının artırılmasının değil, hidrojen molekülleri için uygun ve enerjik açıdan elverişli adsorpsiyon bölgelerinin oluşturulmasının da önemli olduğunu göstermektedir.

MOF-5 üzerinde gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyon çalışmaları, malzemenin özellikle kriyojenik koşullarda hidrojen depolama açısından potansiyel taşıdığını göstermiştir (Rowsell and Yaghi, 2004b). Bununla birlikte literatürde MOF-5 için bildirilen hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin sentez yöntemi, aktivasyon koşulları, kristallik, gözenek erişilebilirliği ve ölçüm sıcaklığı ile basıncı gibi parametrelere bağlı olarak önemli farklılıklar gösterebildiği görülmektedir. Düşük basınç koşullarında MOF-5 için yaklaşık

0,5–2,63 wt% aralığında hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri bildirilmiş; karbon nanotüpler veya azot içeren fonksiyonel gruplarla modifiye edilen MOF-5 sistemlerinde ise yaklaşık 1,5–2,0 wt% düzeylerinde kapasitelere ulaşılmıştır (Li et al., 2009; Saha et al., 2009b; Yang et al., 2009; Yang et al., 2012; Jiang et al., 2013). Bu farklılıklar, MOF-5'in hidrojen depolama performansının yalnızca malzemenin nominal yapısıyla değil, sentez ve modifikasyon stratejileriyle de yakından ilişkili olduğunu göstermektedir.

Literatürde bildirilen sonuçlar ayrıca BET özgül yüzey alanı ile hidrojen adsorpsiyon kapasitesi arasında her durumda doğrusal bir ilişki kurulamayacağını göstermektedir. Örneğin, Yang ve arkadaşları (2013) tarafından bildirilen yaklaşık 2750 m²/g BET yüzey alanına sahip MOF-5 örneğinde %1,44 hidrojen adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, yaklaşık 1170 m²/g yüzey alanına sahip N-MOF-5 için %2,0 kapasite bildirilmiştir (Yang et al., 2012; Yang et al., 2013). Bu sonuçlar, yüksek özgül yüzey alanının hidrojen adsorpsiyonu açısından önemli olmakla birlikte tek başına yeterli bir performans göstergesi olmadığını; erişilebilir mikrogözenekler, gözenek geometrisi, yüzey kimyası ve adsorpsiyon bölgelerinin enerjik özelliklerinin de dikkate alınması gerektiğini ortaya koymaktadır.

MOF-5'in hidrojen depolama performansının geliştirilmesine yönelik olarak farklı modifikasyon ve hibritleştirme stratejileri araştırılmıştır. Bu kapsamda MOF yapılarının karbon nanotüpler, grafen ve türevleri ile diğer gözenekli karbon malzemelerle bir araya getirilmesi, hem yapısal ve tekstürel özelliklerin düzenlenmesi hem de hidrojen için farklı adsorpsiyon ortamlarının oluşturulması açısından dikkat çekmiştir. MOF ve karbon fazları arasında oluşan arayüzler, gözenek erişilebilirliğini ve yüzey heterojenliğini değiştirebilmekte; böylece hidrojen adsorpsiyon davranışının yalnızca toplam yüzey alanındaki değişimlerle açıklanamayacak şekilde farklılaşmasına neden olabilmektedir.

Karbon temelli nanomalzemeler arasında fullerenler, kapalı kafes yapıları, düşük yoğunlukları, özgün elektronik özellikleri ve kimyasal olarak modifiye edilebilir yapıları nedeniyle hidrojen depolama çalışmalarında ilgi görmektedir. Bununla birlikte saf C₆₀ ile hidrojen molekülleri arasındaki etkileşimlerin nispeten zayıf olması, hidrojen depolama performansını sınırlayabilmektedir. Bu nedenle fullerenlerin hidrojen ile etkileşimlerinin geliştirilmesine yönelik olarak kusur oluşturma, yüzey fonksiyonelleştirme ve metal katkılama gibi farklı stratejiler araştırılmış ve karbon kafesinde oluşturulan kusurların lokal

elektronik yapıyı ve potansiyel adsorpsiyon bölgelerini değiştirebilmesi, kusurlu fulleren yapılarını hidrojen adsorpsiyonu açısından dikkat çekici hâle getirmektedir.

Buna karşılık literatürde MOF-5 ile fullerenlerin doğrudan hibritleştirildiği sistemlerin, MOF-5'in grafen, karbon nanotüp veya diğer karbon yapılarıyla oluşturduğu hibrit sistemlere kıyasla daha sınırlı biçimde araştırıldığı görülmektedir. Özellikle C60 ile kusurlu C60 yapılarının MOF-5 içerisinde kullanılması sonucunda oluşan yapısal ve tekstürel değişimlerin hidrojen adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve kinetik davranış üzerindeki etkilerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesine ilişkin deneysel çalışmalar sınırlıdır. Bu durum, MOF-5/fulleren arayüzlerinde oluşabilecek farklı adsorpsiyon ortamlarının ve fulleren kafesindeki yapısal kusurların hidrojen depolama davranışı üzerindeki etkilerinin araştırılmasını önemli hâle getirmektedir.

Bu tez çalışmasında söz konusu literatür boşluğundan hareketle MOF-5/C60 ve MOF-5/kusurlu C60 nanokompozitleri hazırlanmış; fulleren ilavesinin ve fulleren yapısındaki kusurların MOF-5'in yapısal, tekstürel ve hidrojen depolama özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Hidrojen depolama performansı yalnızca adsorpsiyon kapasitesi açısından değil, izoterm modelleri, adsorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri ve izosterik adsorpsiyon ısısı gibi parametreler üzerinden de değerlendirilerek yapı–özellik–performans ilişkilerinin ortaya konulması hedeflenmiştir. Böylece MOF-5/fulleren hibrit sistemlerinde hidrojen adsorpsiyon davranışını belirleyen faktörlerin daha kapsamlı biçimde açıklanması ve MOF-karbon esaslı hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

1.7. Tezin Amacı

Artan enerji talebi, fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve çevresel sürdürülebilirlik gereksinimleri, hidrojenin geleceğin en önemli temiz enerji taşıyıcılarından biri olarak öne çıkmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, hidrojenin düşük hacimsel enerji yoğunluğu ve güvenli depolanmasına ilişkin teknik sınırlamalar, bu alandaki en önemli araştırma konularından birini oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek yüzey alanına, gelişmiş gözenek yapısına ve ayarlanabilir fizikokimyasal özelliklere sahip yeni nesil adsorban malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Metal organik kafesler (MOF'lar), olağanüstü gözeneklilikleri, yüksek özgül yüzey alanları ve tasarlanabilir yapıları sayesinde hidrojen depolama uygulamalarında en umut verici malzeme sınıfları arasında yer almaktadır. Özellikle MOF-5, düzenli mikrogözenek yapısı ve yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle bu alanda en yaygın araştırılan MOF türlerinden biridir. Bununla birlikte, hidrojen ile MOF yüzeyi arasındaki etkileşimlerin nispeten zayıf olması, özellikle oda sıcaklığı koşullarında depolama performansını sınırlayan temel faktörlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle son yıllarda MOF yapılarına farklı karbon temelli nanomalzemelerin ve metal katkılarının entegre edilmesiyle adsorpsiyon performansının artırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında, MOF-5 matrisi kullanılarak fulleren (C60) ve kusurlu fulleren (K-C60) dolgu maddelerini içeren yeni nesil nanokompozit yapılar sentezlenmiş ve bu malzemelerin hidrojen depolama performansları kapsamlı olarak araştırılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen nanokompozitlerin yapısal, morfolojik, termal ve yüzey özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak ayrıntılı biçimde incelenmiş; dolgu maddesi türünün ve yapısal modifikasyonların MOF-5 matrisi üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. Bunun yanı sıra, hidrojen depolama performansının yalnızca maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile değerlendirilmesinin yeterli olmadığı dikkate alınarak, sentezlenen malzemelerin hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları kinetik açıdan da incelenmiştir. Böylece hidrojen depolama kapasitesi ile yapısal özellikler arasındaki ilişkinin açıklanması, adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve elde edilen sistemlerin potansiyel uygulama alanlarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma ile, MOF-5 temelli fulleren nanokompozitlerinin hidrojen depolama uygulamalarındaki etkinliğinin deneysel olarak ortaya konulması, karbon temelli fonksiyonel katkıların adsorpsiyon performansı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve gelecekte geliştirilecek yüksek performanslı hidrojen depolama malzemelerine yönelik bilimsel altyapının oluşturulması hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ticari olarak Tablo 2.1 'de belirtilen çeşitli markalardan analitik saflıklarda satın alınmıştır.

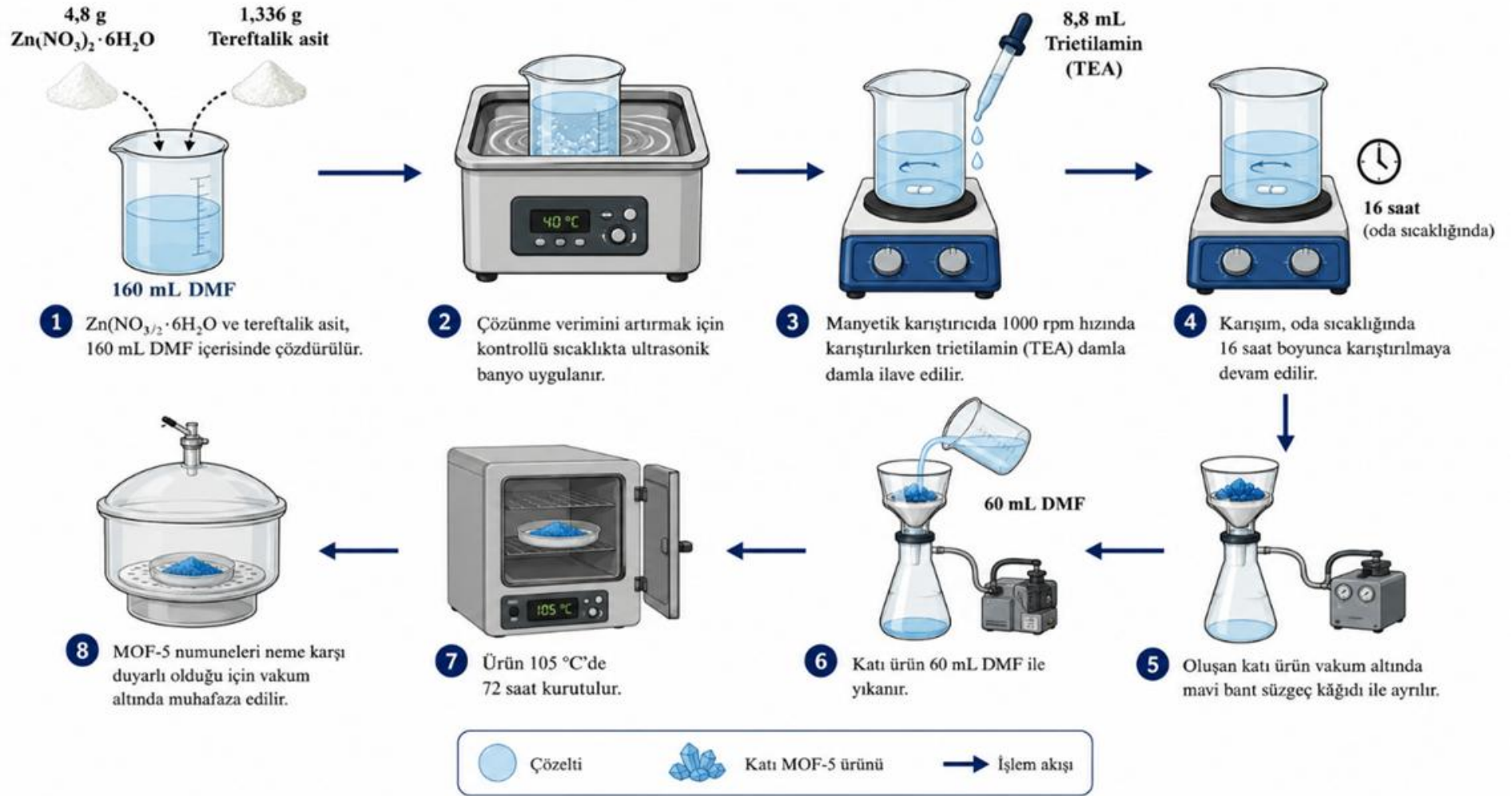
Tablo 2.1: Çalışmada kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Formülü	Marka
Çinko nitrat hekza hidrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
N,N-Dimetil formamid	C_3H_7NO	Sigma-Aldrich
Tereftalik asit	$C_8H_6O_4$	Sigma-Aldrich
Trietilamin	$C_6H_{15}N$	IsoLab Chemicals
Lityum nitrat	$LiNO_3$	Leverton Clarke
Fulleren	C_{60}	Nanografi

2.2 Metot

2.2.1 MOF-5 sentezi

Metal organik kafes (MOF-5) sentezi kapsamında, 4,8 g çinko nitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve 1,336 g tereftalik asit ($C_8H_6O_4$), 160 mL N,N-dimetilformamid (DMF, C_3H_7NO) içerisinde çözündürülmüştür. Çözünme veriminin artırılması amacıyla, kontrollü sıcaklık koşullarında ultrasonik banyo kullanılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözelti, manyetik karıştırıcı üzerinde 1000 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında karıştırılırken, 8,8 mL trietilamin (TEA, $C_6H_{15}N$) damla damla ilave edilmiştir. Trietilamin ilavesinin ardından reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 16 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan beyaz renkli katı ürün, vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve uzaklaştırılamayan reaktif kalıntılarının giderilmesi amacıyla 60 mL DMF ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün, 105°C'de 72 saat kurutulmuştur (Şekil 2.1). Sentezlenen MOF-5 örnekleri, atmosferik nemin yapısal bozulmaya neden olmasını önlemek amacıyla vakum altında muhafaza edilmiştir. Bu yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren geleneksel solvotermal sentezlere kıyasla daha düşük enerji tüketimi ile MOF-5 üretimine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada uygulanan sentez prosedürü, literatürde rapor edilen oda sıcaklığında çöktürme temelli MOF-5 sentez yöntemleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Dusabirane et al., 2026). MOF sentezi, genel olarak çok dişli organik ligandlar ile metal iyonları arasında gerçekleşen koordinasyon etkileşimlerine dayanmaktadır ve bu yaklaşım gözenekli koordinasyon polimerlerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Rowsell and Yaghi, 2004a).



Şekil 2.1: MOF-5'in sentez prosedürü

2.2.2 Fullerenin kusurlandırılması

Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücü kullanılarak 0,5 g saf fullerene, 500 rpm rotasyon hızında 1 saat öğütülmüştür. Öğütme işlemlerinin ardından, kullanılan tungsten karbür havanlar ilk olarak tolüen ile ardından deiyonize su ile yıkanarak temizlenmiştir ve 105°C’de 24 saat kurutularak kullanılmıştır. Bahsedilen proses sonucunda elde edilen kusurlu fullerene örnekleri K-C60 olarak adlandırılmıştır (Doğan et al., 2025a).

2.2.3 MOF-5 nanokompozitlerinin sentezi

Bu çalışma kapsamında, farklı katkı maddesi türlerine sahip dört grup altında toplam 6 adet nanokompozit sentezlenmiştir. Katkı maddesi olarak fullerene (C60) ve kusurlu fullerene (K-C60) kullanılmıştır. Katkı maddeleri, %1, %2,5 ve %5 oranlarında olacak şekilde hazırlanmış ve toplam kütle 1 g olacak biçimde MOF-5 ile kompozit hale getirilmiştir. Sentez sürecinde, hesaplanan miktarlardaki MOF-5 ve katkı maddeleri erlen içerisine alınarak 16 mL N,N-dimetilformamid (DMF) eklenmiştir. Karışım, oda sıcaklığında 750 rpm karıştırma hızında 6 saat boyunca manyetik karıştırma altında homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından elde edilen dispersiyonlar petri kaplarına dökülmüş ve çözücünün uzaklaştırılması amacıyla 105 °C’de etüvde kurutulmuştur. Bu yöntem, çözücü uzaklaştırma temelli nanokompozit sentez yöntemleri arasında yer almaktadır. MOF esaslı nanokompozitlerin, uygun bir çözücü ortamında disperse edilip ardından çözücünün uzaklaştırılması yoluyla kompozit yapının oluşturulmasına dayanan bu yaklaşım, literatürde farklı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gandara-Loe et al., 2020).

2.3 Karakterizasyon

MOF-5 ve MOF-5 esaslı nanokompozitler (MOF-5/Fullerene (C60) ve MOF-5/Kusurlu Fullerene (K-C60)) için FTIR, Raman, XRD, DTA/TG, SEM/EDX ve BET, cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri Hiden IMI PSI gaz depolama cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

2.3.1 FTIR analizleri

MOF-5 ve MOF-5 matrisli nanokompozit örneklerinin FTIR spektrum analizleri PerkinElmer Spektrum 100 cihazı ile KBr pelet hazırlanarak 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmıştır.

2.3.2 Raman analizleri

MOF-5 ve MOF-5 matrisli nanokompozit örneklerde yapısal düzenin ve mekanik modifikasyon sonucu oluşan yapısal değişimlerin değerlendirilmesi amacıyla Raman spektrumları, 785 nm lazer kaynağına sahip Renishaw inVia Raman mikroskobu kullanılarak oda koşullarında elde edilmiştir.

2.3.3 XRD analizleri

Örneklerin kristal yapıları ve faz saflıkları, PANalytical Empyrean X-ışını difraktometresi kullanılarak CuK α radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) altında, 45 kV ve 40 mA çalışma koşullarında ve $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ tarama aralığında incelenmiştir.

2.3.4 TG analizleri

MOF-5 ve MOF-5 matrisli nanokompozit örneklerinin termal özellikleri PerkinElmer Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak yapılmıştır. 20°C/dk sıcaklık artış hızında ve azot atmosferinde $30\text{--}1100^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında analizler gerçekleştirilmiştir.

2.3.5 SEM/EDX analizleri

MOF-5 ve MOF-5 matrisli nanokompozit örneklerinin SEM/EDX analizi Bruker enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) dedektörü ile donatılmış ZEISS EVO LS 10 model taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak alınmıştır. Örneklerin yüzey morfolojileri ve elementel bileşimleri, 20 kV hızlandırma voltajında ve yaklaşık 9,0–9,5 mm çalışma mesafesinde elde edilmiştir. Ayrıca analizden önce, tüm örnekler elektriksel iletkenliği sağlamak için $20 \mu\text{A}$ akımda 90 saniye boyunca Au/Pd ile kaplanmıştır.

2.3.6 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri

MOF-5 ve MOF-5 matrisli nanokompozit örneklerinin BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları Quantachrome Nova 2200e serisi BET cihazı kullanılarak sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbat olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Analizden önce tüm örnekler 105°C 'de 24 saat boyunca vakum altında degaz edilmiştir. Spesifik yüzey alanları Brunauer–Emmett–Teller (BET) denklemi kullanılarak hesaplanırken, toplam gözenek hacimleri azot adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden elde edilmiştir.

2.4 Hidrojen depolama analizleri

MOF-5 ve MOF-5 matrisli nanokompozit örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri Hiden IMI PSI yüksek basınçlı hacimsel adsorpsiyon sistemi kullanılarak basıncın bir fonksiyonu olarak kriyojenik (77 K) ve oda sıcaklıklarında (298 K) ölçülmüştür. Her ölçümden önce, yaklaşık 75-100 mg örnek, gözenek yapısından nemi ve diğer adsorbe edilmiş türleri uzaklaştırmak için 105 °C'de 24 saat boyunca vakum altında degaz edilmiştir. Her örneğin boşluk hacmi helyum gazı kullanılarak belirlenmiş ve sistem buna göre kalibre edilmiştir. Elde edilen hacim düzeltmeleri adsorpsiyon hesaplamalarına dahil edilmiştir. Tüm ölçümler hacimsel yöntem kullanılarak yapılmış ve hidrojen depolama kapasiteleri aşırı adsorpsiyon değerleri olarak bildirilmiştir. Kriyojenik deneyler için, numune hücresi yaklaşık 77 K sıcaklığı korumak amacıyla sıvı azot banyosuna daldırılmıştır, ortam sıcaklığındaki ölçümler ise 298 K'de gerçekleştirilmiştir. Veri alınmadan önce basınç stabilizasyonunun izlenmesiyle her basınç noktasında denge kurulmuş ve böylece adsorpsiyon kapasitelerinin güvenilir bir şekilde belirlenmesi sağlanmıştır. Yüksek basınç koşulları altında hidrojenin ideal olmayan davranışını hesaba katmak için, cihaz yazılımında uygulanan termodinamik düzeltmeler kullanılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon verileri daha sonra hidrojen depolama davranışını aydınlatmak için çeşitli adsorpsiyon izoterm ve kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir (Doğan et al., 2025a).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

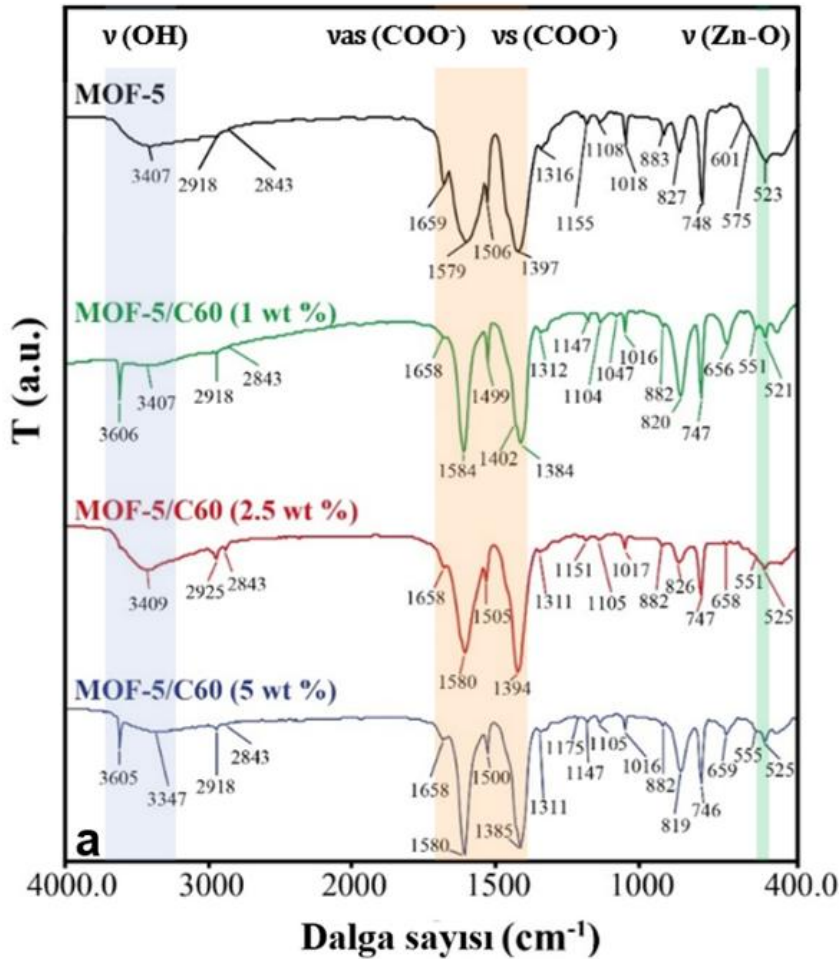
3.1 MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

3.1.1 FTIR analizleri

MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin fonksiyonel gruplarına ait FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir. Saf MOF-5 örneğinin FTIR spektrumunda 3407 cm^{-1} ’de gözlenen geniş bant, fiziksel olarak adsorplanmış su moleküllerine veya tereftalik asit ligandları ile ilişkili O–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Feng et al., 2013; Ming et al., 2016). 2918 cm^{-1} ve 2843 cm^{-1} ’deki bantlar ise C–H gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir (Tirmizi et al., 2018). MOF-5 yapısının oluşumunu doğrulayan karakteristik bantlar, özellikle karboksilat gruplarına ait titreşimlerde açıkça gözlenmiştir. 1659 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} ve 1506 cm^{-1} ’deki bantlar karboksilat gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelirken, 1397 cm^{-1} ’deki bant simetrik COO^- gerilme titreşimi ile ilişkilendirilmektedir (Bordiga et al., 2005; He et al., 2014; Wu et al., 2018). Bu bantların varlığı, tereftalik asit ligandlarının Zn^{2+} iyonları ile koordinasyonu sonucunda MOF-5 iskeletinin başarıyla oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca $1200\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ve $850\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde gözlenen bantlar tereftalik asit ligandının aromatik halkasına ait düzlem içi ve düzlem dışı C–H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Sabouni et al., 2010; Wu et al., 2018). Yaklaşık 523 cm^{-1} ’de gözlenen bant ise Zn_4O kümesindeki Zn–O titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir (Yang et al., 2017; Ates et al., 2021). Bu sonuçlar, sentezlenen MOF-5 örneğinin literatürde raporlanan karakteristik MOF-5 yapısı ile uyumlu olduğunu doğrulamaktadır.

MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait FTIR spektrumlarında, MOF-5’e özgü karakteristik bantların büyük ölçüde korunduğu görülmektedir. Bu durum, fulleren ilavesi sonrasında MOF-5’e ait temel koordinasyon ve fonksiyonel grup titreşimlerinin büyük ölçüde korunduğunu göstermekte ve iskeletin kimyasal bütünlüğünün devam ettiğini desteklemektedir. Bununla birlikte, nanokompozit örneklerinde özellikle O–H gerilme bölgesi ($3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), karboksilat titreşimleri ($1658\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$) ve Zn–O titreşimlerinin bulunduğu düşük dalga sayısı bölgesinde bant yoğunlukları ve bant konumlarında küçük değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir. Özellikle MOF-5’e ait 1579 cm^{-1} ve 1397 cm^{-1} bantlarının nanokompozitlerde $1584\text{ cm}^{-1}\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ ve $1402\text{ cm}^{-1}\text{--}1384\text{ cm}^{-1}$ aralıklarına kayması, MOF-5 matrisi ile fulleren fazı arasında moleküler düzeyde etkileşimlerin oluştuğunu düşündürmektedir. Benzer şekilde, 1506 cm^{-1} civarındaki

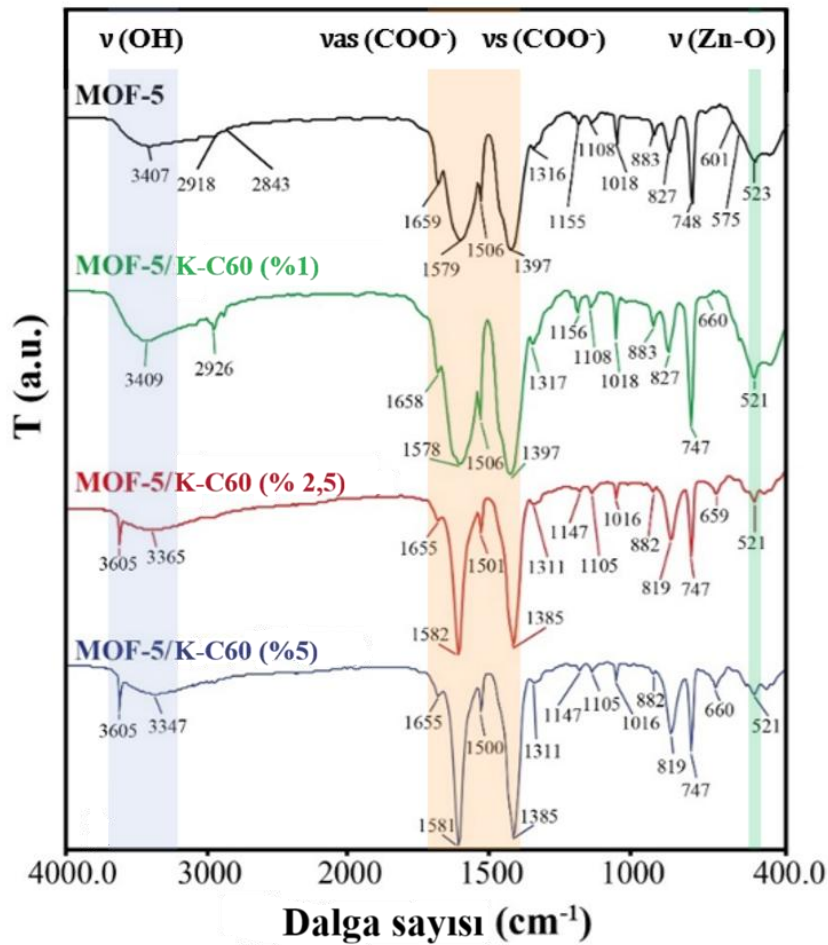
bantların yoğunluk ve şekillerinde gözlenen değişimler de nanokompozit oluşumu sonrasında karboksilat çevresindeki yerel kimyasal ortamın değiştiğine işaret etmektedir. Ancak bu değişimlerin katkı oranı ile sistematik olarak arttığını söylemek mümkün değildir; bunun yerine fulleren ilavesi sonrasında karboksilat çevresindeki yerel titreşim ortamının değiştiği ve buna bağlı olarak sınırlı frekans kaymalarının ortaya çıktığı söylenebilir. Düşük dalga sayısı bölgesinde gözlenen Zn–O titreşim bandının tüm kompozitlerde yaklaşık 521 cm^{-1} –525 cm^{-1} aralığında korunmuş olması, MOF-5’in Zn_4O tabanlı ikincil yapı birimlerinin kompozit oluşumu sırasında yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Bu bulgu, fulleren katkısının MOF-5 kristal iskeletinde belirgin bir bozulmaya neden olmadığını ve hibritleşmenin iskelet çökmesi yerine arayüz etkileşimleri yoluyla gerçekleştiğini düşündürmektedir.



Şekil 3.1: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinde ise bazı bantlarda gözlenen genişlemeler ve küçük frekans kaymaları, mekanik modifikasyon sonrasında fulleren yüzeyinde oluşan yapısal

düzensizliklerin yerel etkileşim ortamını etkileyebileceğini düşündürmekle birlikte, FTIR sonuçları tek başına bu etkileşimlerin MOF-5/C60 serisine göre daha güçlü olduğunu gösterecek düzeyde doğrudan kanıt sunmamaktadır. Bununla birlikte, FTIR spektrumlarında yeni bir kovalent bağ oluşumuna ilişkin belirgin bir titreşim bandı gözlenmemiştir; bu nedenle kompozit oluşumunda fiziksel ve arayüz kaynaklı etkileşimlerin baskın olduğu düşünülmektedir. Spektrumlarda yeni fonksiyonel gruplara ait bantların ortaya çıkmaması ve MOF-5'e özgü karakteristik titreşimlerin korunması, hibrit yapıların kovalent bağ oluşumundan çok fiziksel etkileşimler ve yerel elektronik çevrede meydana gelen değişimler sonucunda oluştuğunu göstermektedir. Genel olarak FTIR bulguları, MOF-5 iskeletinin kompozit oluşumu sırasında korunduğunu, C60 ve K-C60 katkılarının ise adsorpsiyon ortamının yerel kimyasal yapısını etkileyerek MOF-5/fulleren arayüzünde farklı yerel kimyasal çevrelerin ve potansiyel adsorpsiyon bölgelerinin oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 3.2: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

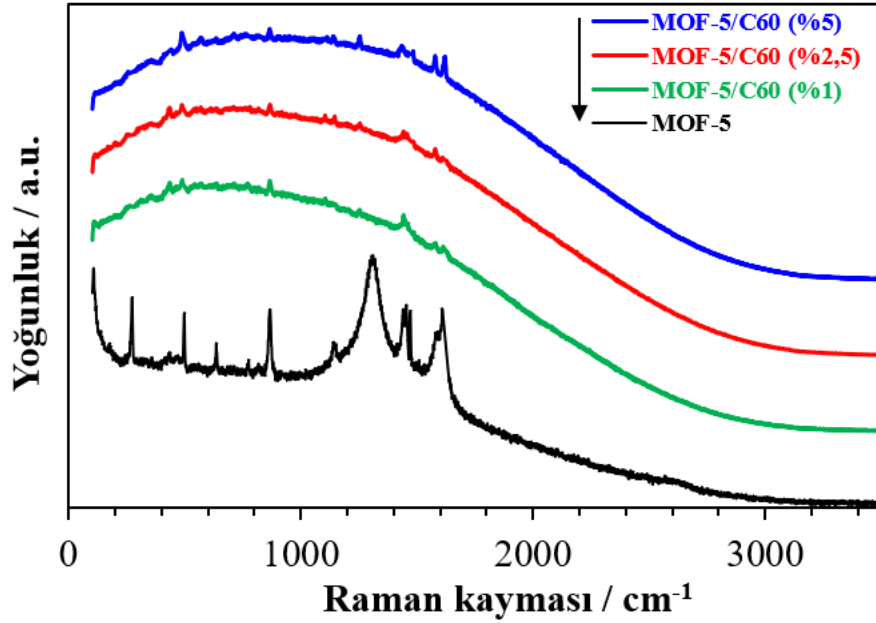
3.1.2 Raman analizleri

MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait Raman spektrumları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’te verilmiştir. Saf MOF-5 spektrumunda yaklaşık 200–1700 cm^{-1} aralığında çok sayıda keskin bant gözlenmektedir. Bu keskin titreşimler, MOF-5 yapısındaki Zn_4O düğümleri, BDC bağlayıcıları ve kristal kafes titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Raman spektroskopisinin MOF yapılarında metal düğüm, organik bağlayıcı, kristal simetri, koordinasyon çevresi, konuk molekül etkileşimleri ve yapısal değişimleri izlemek için uygun bir teknik olduğu bilinmektedir. Özellikle <500 cm^{-1} bölgesinin, MOF’larda SBU ve kafes titreşimlerine duyarlı olduğu bildirilmiştir (Tittel et al., 2024). Bunun yanında yaklaşık 1140 cm^{-1} –1610 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar temel olarak BDC ligandlarının aromatik halka titreşimleri ve karboksilat grupları ile ilişkilendirilirken, düşük dalga sayısındaki bantlar Zn_4O kümeleri ve kristal kafes titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle Raman spektrumları yalnızca MOF-5 iskeletinin varlığını doğrulamakla kalmamakta, aynı zamanda hibritleşme sonrasında meydana gelebilecek yerel yapısal değişimlerin izlenmesine de olanak sağlamaktadır (Frost et al., 2006; Tirmizi et al., 2018).

C60’ın Raman titreşimleri literatürde iyi tanımlanmıştır. Bethune ve arkadaşları saf C60 için 273 cm^{-1} ’de düşük frekanslı Hg “squashing” modunu, 497 ve 1469 cm^{-1} ’de ise iki güçlü Ag modunu raporlamışlardır. Bu bantlardan 497 cm^{-1} ’deki Ag(1) modu ve 1469 cm^{-1} ’deki Ag(2) “pentagonal pinch” modu C60’ın en karakteristik Raman işaretleri olarak kabul edilmektedir (Bethune et al., 1990). Ayrıca C60’ın icosahedral simetrisi nedeniyle $2A_g + 8H_g$ olmak üzere Raman aktif modlara sahip olduğu ve kristal çevresi, yüzey etkileşimleri, fonksiyonelleşme veya yapısal düzensizliklerin bu modlarda şiddet değişimi, genişleme veya frekans kaymasına yol açabileceği bildirilmiştir (Schettino et al., 2001; Qin et al., 2025).

Şekil 3.3’te verilen MOF-5/C60 serisinde, %1 C60 katkısında saf MOF-5’e ait keskin bantların bir kısmı hâlâ seçilebilmektedir. Buna karşılık katkı oranı %2,5 ve özellikle %5 seviyesine çıkarıldığında, MOF-5’e ait karakteristik titreşimlerin ayırt edilebilirliği azalırken spektral arka planın ve geniş bant katkısının arttığı gözlenmiştir. Bu değişim özellikle 1200–1700 cm^{-1} aralığında dikkat çekmektedir. Bu bölge, MOF-5’in BDC bağlayıcılarına ait titreşimleri ile C60’ın 1469 cm^{-1} civarındaki Ag(2) modunun örtüşebileceği bir aralıktır. Ancak kompozit spektrumlarında bant örtüşmesi ve arka plan yükselmesi nedeniyle C60’a ait Ag(2) modunun bağımsız ve keskin bir pik olarak ayrıştırılması güvenilir değildir. Bu

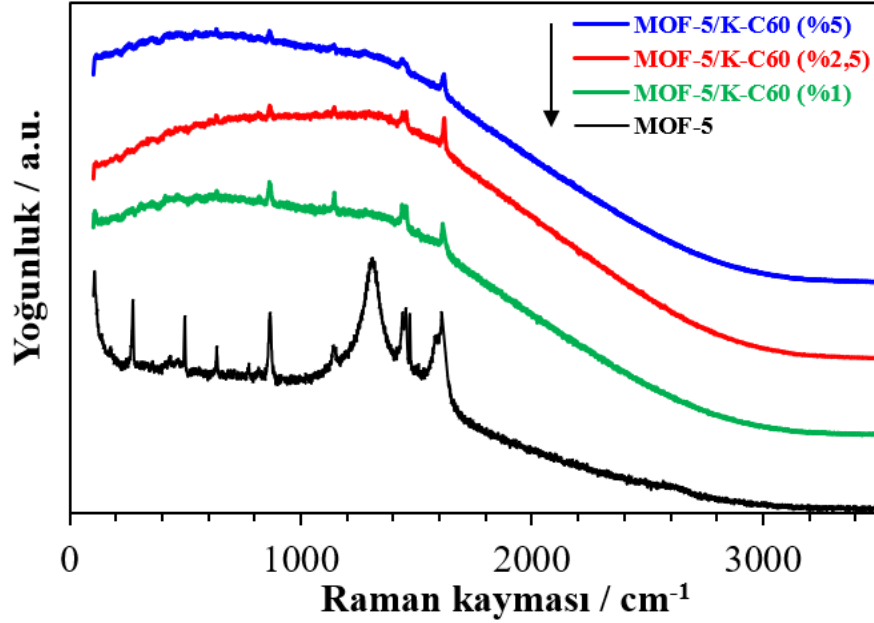
nedenle spektrumlarda gözlenen değişimlerin belirli bir Raman bandının ortaya çıkmasından ziyade, fulleren katkısı sonrasında MOF-5'e ait titreşim bantlarının görünürlüğünde azalma ve spektral profilin giderek genişlemesiyle ortaya çıktığı söylenebilir.



Şekil 3.3: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin Raman spektrumları

Şekil 3.4'deki MOF-5/K-C60 serisinde de benzer bir eğilim gözlenmektedir. %1 K-C60 katkılı örnekte MOF-5'e ait bazı keskin titreşimler korunurken, %2,5 ve %5 K-C60 katkılarında bantlar daha geniş ve daha düşük ayırt edilebilirlikte görünmektedir. Bu durum, mekanik olarak modifiye edilmiş fullerenin MOF-5 matrisi içindeki titreşimsel çevreyi değiştirdiğini düşündürmektedir. Ancak bu sonuç, Raman'dan nicel kusur yoğunluğu hesaplandığı anlamına gelmemektedir. Özellikle K-C60 serisinde bazı titreşim bantlarının şekil ve yoğunluklarında gözlenen değişimler, mekanik modifikasyon sonrasında fulleren yüzeyinde oluşan yapısal düzensizliklerin kompozit içerisindeki yerel titreşim ortamını etkileyebileceğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, mevcut Raman verileri bu etkinin nicel olarak belirlenmesine veya kusur yoğunluğunun hesaplanmasına olanak vermemektedir. Her iki seride de 2000–3200 cm^{-1} aralığında geniş ve eğimli bir arka plan sinyali görülmektedir. MOF Raman literatüründe floresans katkısının spontan Raman ölçümlerinde önemli bir sınırlayıcı etken olabileceği belirtilmiştir. Bu nedenle bu geniş arka plan, yeni bir kimyasal bağ veya yeni kristal faz kanıtı olarak değil, kompozit yapıda artan geniş bantlı saçılım/floresans katkısı olarak değerlendirilmiştir. Özellikle fulleren içeriğinin arttığı örneklerde arka plan sinyalinin daha belirgin hale gelmesi, kompozit yapı içerisindeki

ışık saçılımı ve floresans katkısının arttığını düşündürmektedir. Ancak bu davranış yeni bir faz oluşumunun veya yeni bir kimyasal bağın doğrudan göstergesi olarak değerlendirilmemelidir.



Şekil 3.4: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin Raman spektrumları

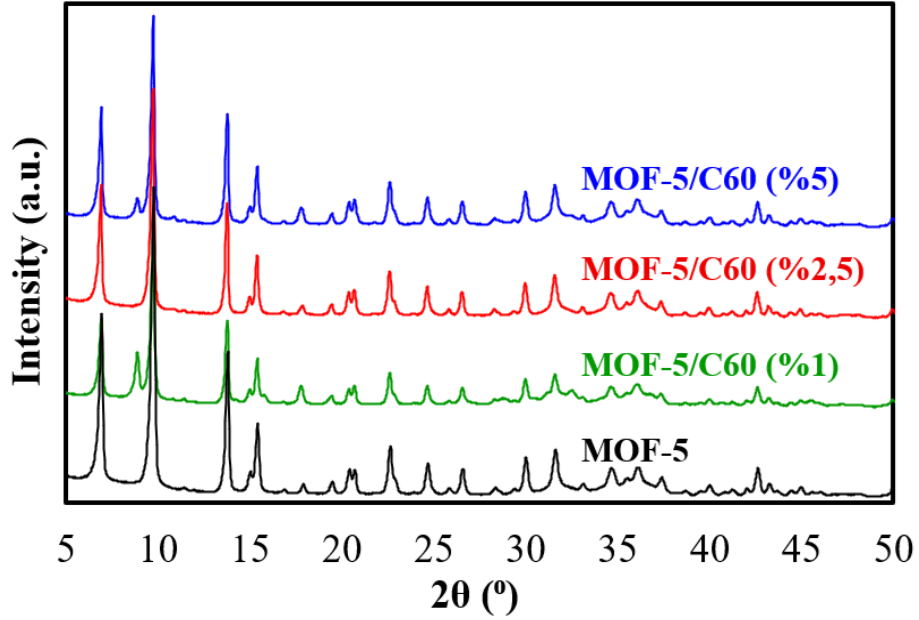
Genel olarak Raman sonuçları, FTIR bulgularıyla uyumlu şekilde, MOF-5 iskeletinin C60 ve K-C60 katkısından sonra tamamen kaybolmadığını; ancak katkı fazının varlığıyla birlikte MOF-5'e ait titreşim bantlarının görünürlüğünün ve spektral profilinin değiştiğini göstermektedir. Raman spektrumlarında yeni kristal faz oluşumuna işaret eden belirgin bantların ortaya çıkmaması ve MOF-5'e özgü titreşimlerin tamamen ortadan kaybolmaması, hibritleşme sürecinin MOF-5 iskeletinin yeniden yapılanmasından veya bozunmasından ziyade, mevcut yapı içerisinde gerçekleşen arayüz etkileşimleriyle ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuç FTIR bulguları ile birlikte değerlendirildiğinde, fulleren katkısının MOF-5 yapısını ortadan kaldırmaktan çok adsorpsiyon ortamının yerel kimyasal ve titreşimsel özelliklerini etkilediğini düşündürmektedir. Dolayısıyla Raman sonuçları, hidrojen depolama performansında gözlenen değişimlerin yeni kristal faz oluşumundan değil, MOF-5/fulleren arayüzünde gelişen etkileşimlerden ve bu etkileşimlerin oluşturduğu heterojen adsorpsiyon ortamlarından kaynaklanabileceğini desteklemektedir.

3.1.3 XRD analizleri

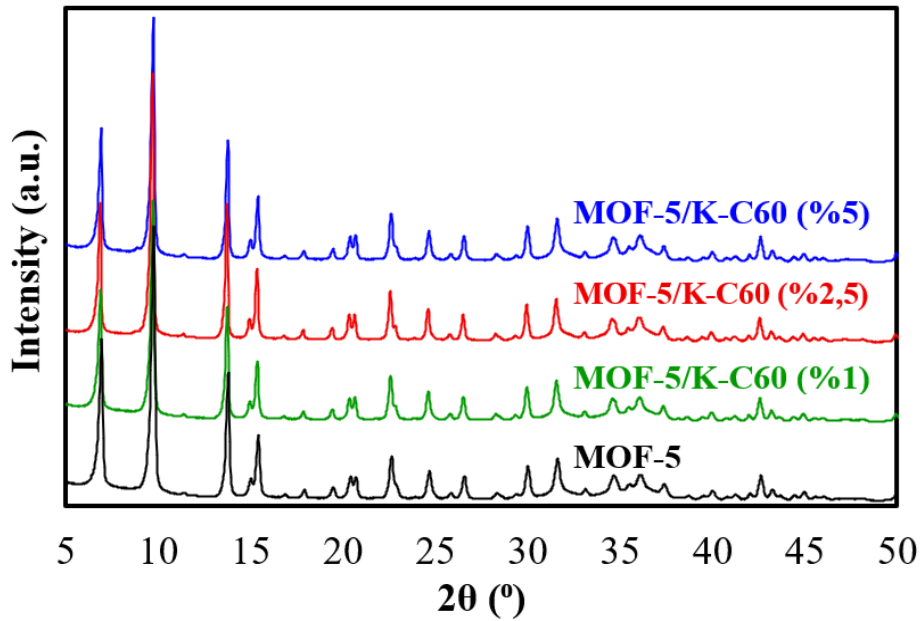
MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin XRD analizleri, MOF-5 matrisine C60 ve K-C60 katkılanmasıyla kristal yapıda meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş olup, örneklerle ait XRD desenleri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmektedir. Sentezlenen MOF-5'in XRD deseni incelendiğinde, $6,92^\circ$, $9,73^\circ$, $13,83^\circ$ ve $15,45^\circ$ 'de sırasıyla (200), (220), (400) ve (420) düzlemlerine karşılık gelen belirgin kırınım pikleri gözlenmektedir (Zhao et al., 2009; Wu et al., 2018). Yaklaşık $2\theta = 6,9^\circ$ ve $9,8^\circ$ 'de gözlenen yüksek şiddetli ana kırınım pikleri, literatür ile uyumlu olarak MOF-5 kristal fazının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır (Saha and Deng, 2010; Tirmizi et al., 2018). Ayrıca XRD deseninde gözlenen keskin ve iyi tanımlanmış kırınım pikleri, sentezlenen MOF-5 örneğinde belirgin kristal düzenin oluştuğunu desteklemektedir.

MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, fulleren katkı oranı %1'den %5'e çıkarılmasına rağmen MOF-5'e ait karakteristik kırınım piklerinin konumlarının büyük ölçüde korunduğu görülmektedir. Özellikle $2\theta \approx 6,9^\circ$, $9,8^\circ$, $13,8^\circ$ ve $15,4^\circ$ civarında gözlenen temel kırınım piklerinde belirgin bir konum değişiminin meydana gelmemesi, C60 ve K-C60 katkısının MOF-5 kristal kafesinde ölçülebilir bir genişleme veya daralmaya neden olmadığını göstermektedir. Bu durum, fulleren fazının MOF-5 kristal örgüsüne yer değiştirerek dahil olmadığını, daha çok MOF-5 yüzeyi ve arayüz bölgelerinde bulunduğunu düşündürmektedir. Benzer şekilde, katkı oranındaki artışa rağmen karakteristik piklerin korunması, nanokompozit sentezi sırasında MOF-5 kristal fazının yapısal bütünlüğünü muhafaza ettiğini göstermektedir. Katkı oranının artmasıyla birlikte bazı kırınım piklerinin bağıl şiddetlerinde sınırlı değişimler gözlenmiştir. Ancak bu değişimler yeni bir kristal faz oluşumundan ziyade, kompozit oluşumu sonrasında kristalitlerin tercihli yönelenmesindeki değişimler, fulleren fazının MOF-5 kristalleri üzerindeki dağılımı veya elektron yoğunluğundaki yerel farklılıklarla ilişkilendirilebilir. Buna karşın, tüm kompozitlerde MOF-5'e özgü temel kırınım deseninin korunması, kristal yapının genel karakterinin değişmediğini açıkça göstermektedir. Ayrıca, çalışmada kullanılan düşük katkı oranları (%1–5) dikkate alındığında, C60'a ait karakteristik kırınım piklerinin belirgin şekilde gözlenmemesi beklenen bir durumdur. Bunun yanında, fulleren fazının MOF-5 matrisi içerisinde yüksek derecede dağılmış olması ve düşük miktarlarda kullanılması nedeniyle, olası fulleren kırınımalarının MOF-5'e ait yoğun pikler tarafından maskelenmesi de mümkündür. Nitekim fulleren katkısının varlığı yalnızca XRD

sonuçlarıyla değil, FTIR, Raman ve SEM/EDX analizleriyle de doğrulanmıştır. Bu sonuç, C60 ve K-C60 fazlarının MOF-5 matrisi içerisinde dağıldığını ve MOF-5 kristal yapısının baskın difraksiyon karakterini koruduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin XRD desenleri



Şekil 3.6: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin XRD desenleri

Literatürde Tirmizi ve arkadaşları, $2\theta \approx 9,8^\circ$ 'de gözlenen kırınım pikindeki yarılmanın MOF-5 kübik simetrisindeki bozulmanın bir göstergesi olduğunu bildirmiştir. Buna karşılık, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinde bu bölgede herhangi bir pik yarılması gözlenmemiştir. Bu sonuç, hem C60 hem de K-C60 katkısı sonrasında MOF-5'in karakteristik kübik kristal simetrisinin korunduğunu göstermektedir. Ayrıca aynı çalışmada, MOF-5 kristal fazının karakteristik göstergelerinden biri olarak kabul edilen $2\theta \approx 24,8^\circ$ kırınım pikinin MOF-5 ve MOF-5@FMWCNTs nanokompozitlerinde korunduğu rapor edilmiştir (Tirmizi et al., 2018). Benzer şekilde, bu çalışmada da yaklaşık $2\theta = 24,7^\circ$ 'de gözlenen kırınım pikinin tüm MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinde korunması, nanokompozit sentezi sonrasında MOF-5'in kristal yapısının muhafaza edildiğini doğrulamaktadır. Bunun yanında, fulleren katkısı sonrasında kırınım piklerinde belirgin bir genişleme gözlenmemesi, kompozit oluşumunun MOF-5 kristalitlerinde önemli bir bozulmaya veya kristal kusur birikimine neden olmadığını göstermektedir. FTIR ve Raman sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde bu durum, fulleren katkısının MOF-5 iskeletini yeniden yapılandırmaktan veya bozundurmaktan ziyade, mevcut kristal yapıyı koruyarak arayüz bölgelerinde etkileşimler oluşturduğunu düşündürmektedir. Genel olarak XRD sonuçları, C60 ve K-C60 katkısının MOF-5'in kristal fazını bozmadığını, MOF-5'e ait temel kırınım deseninin nanokompozit sentezi sonrasında büyük ölçüde korunduğunu ve kompozit oluşumunun yeni bir kristal faz oluşumundan ziyade mevcut MOF-5 yapısının korunmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

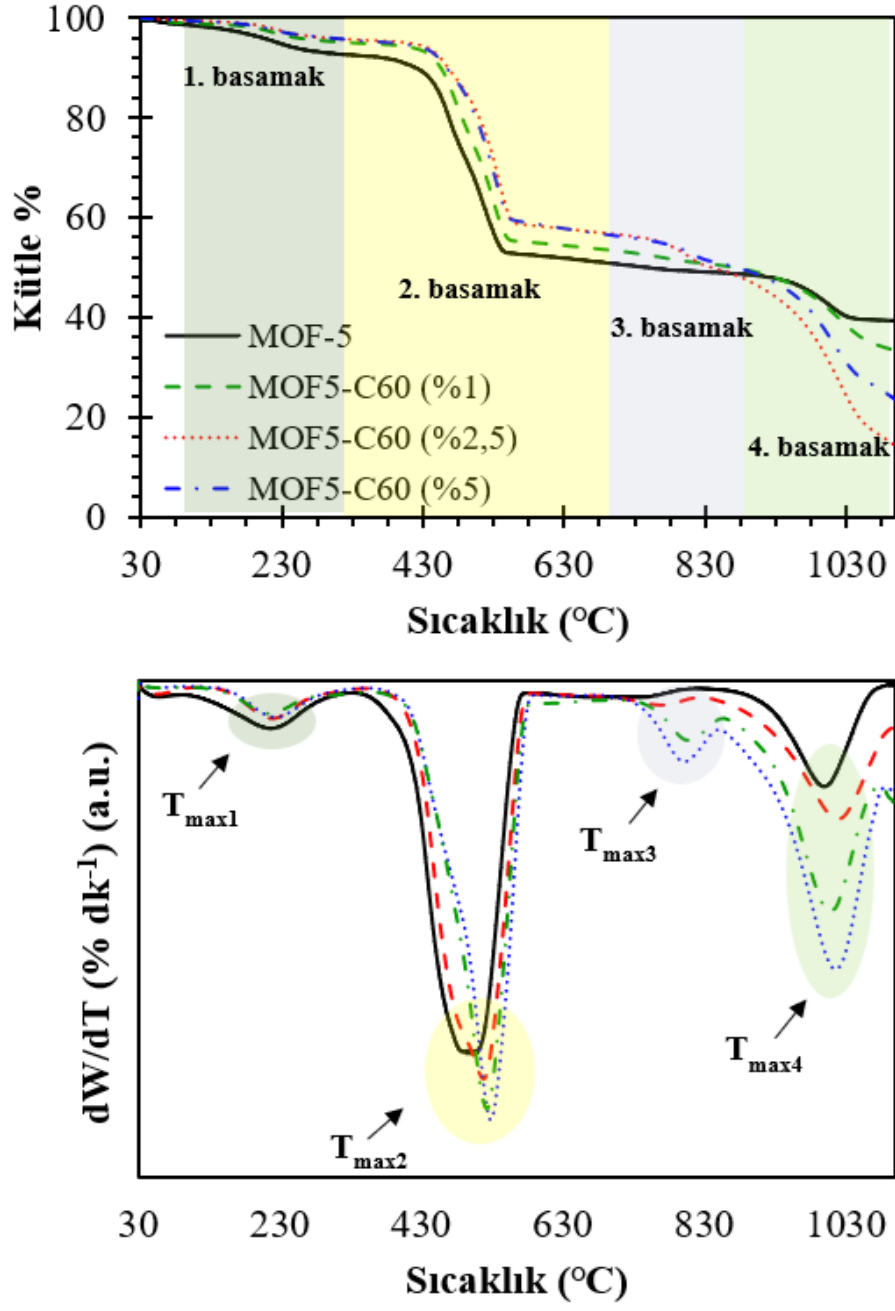
3.1.4 TG/d[TG] analizleri

Bu çalışmada, MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin inert azot atmosferindeki termal bozunma davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiş olup, elde edilen TG/d[TG] termogramları sırasıyla Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de ve termal kararlılık parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Literatürde bildirildiği üzere, saf C60 yaklaşık 950°C 'de tek basamaklı bir bozunma davranışı sergilemekte ve bu sıcaklıkta yaklaşık %73,1 kütle kaybı meydana gelmektedir. 1100°C 'de kalan rezidü miktarı ise %26,7 olarak rapor edilmiştir. Buna karşılık, mekanik öğütme işlemi ile elde edilen K-C60 örneklerinin iki basamaklı bir bozunma davranışı gösterdiği ve bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 564°C ve 848°C olduğu bildirilmiştir. Bu basamaklarda meydana gelen kütle kayıpları sırasıyla %26,3 ve %17,8 olup, 1100°C 'de kalan rezidü miktarı %49,9 olarak belirlenmiştir. Literatürde, C60'ın hava ve inert atmosfer altında sırasıyla yaklaşık 640°C ve 800°C civarında bozunduğu rapor edilmiş olup (Aghili et al., 2022; Doğan et al., 2025a), K-C60'ın

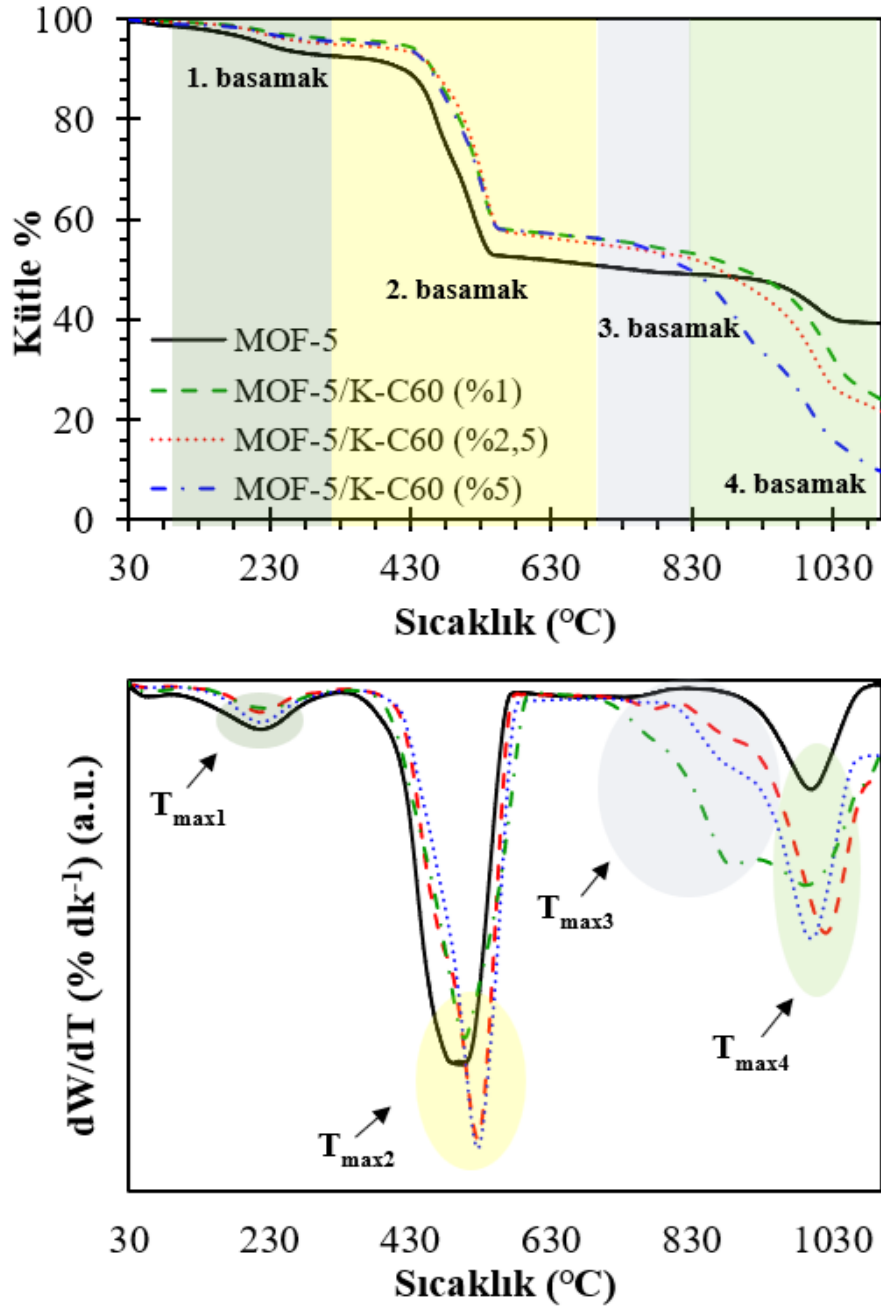
iki basamaklı bozunma davranışı ise mekanik işlem sonucunda oluşan yapısal düzensizliklerin fullerene ait kafes yapısının termal kararlılığını değiştirmesi ile ilişkilendirilmiştir (Doğan et al., 2025a) Bu durum, daha önce K-C60 üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda rapor edilen termal bozunma davranışı ile uyumlu olup, mekanik işlem sonrasında fulleren yapısında meydana gelen yapısal değişimlerin yüksek sıcaklık davranışını önemli ölçüde etkileyebildiğini göstermektedir (Doğan et al., 2025a).

MOF-5'in TG/d[TG] termogramı incelendiğinde, 30–1100 °C sıcaklık aralığında dört basamaklı bir bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. İlk bozunma basamağı 228 °C'de gerçekleşmiş ve %5,9'luk bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı, MOF yapısında bulunan fiziksel olarak adsorbe edilmiş su moleküllerinin ve sentez sırasında kullanılan çözücü kalıntılarının uzaklaşması ile ilişkilendirilmektedir. Literatürde, inert atmosfer altında 300 °C'nin altındaki kütle kayıplarının genellikle adsorbe su, kalıntı çözücü molekülleri ve yüzey fonksiyonel gruplarına bağlı uçucu türlerden kaynaklandığı bildirilmektedir (Zhao et al., 2013; Zikalala et al., 2018). Ayrıca bu düşük sıcaklık bozunma basamağı, MOF-5 yapısında bulunan yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı ile de ilişkilendirilmiştir (Madumo et al., 2023). En yüksek kütle kaybının gözlemlendiği ikinci bozunma basamağı 520 °C'de meydana gelmiş ve %40,3'lük bir kütle kaybı ile sonuçlanmıştır. Bu basamak, MOF-5 iskelet yapısının çökmesi ve organik bağlayıcıların ayrışması ile ilişkilendirilmektedir. Literatürde MOF-5'in temel yapısal bozunmasının genellikle 400–550 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği bildirilmiştir (Yang et al., 2012; Wang et al., 2020). MOF-5'in termal bozunma davranışı üzerine yapılan önceki çalışmalar da bu sıcaklık aralığında organik ligandların ayrıştığını ve kristal yapının çöktüğünü göstermektedir (Li et al., 2009; Li et al., 2012; Yang et al., 2012; Yang et al., 2013). Bu çalışmada gerçekleştirilen 1100 °C'ye kadar uzatılmış TG analizi, MOF-5'in yüksek sıcaklıklardaki davranışının daha ayrıntılı olarak değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Üçüncü bozunma basamağında 747 °C'de yaklaşık %3,3'lük sınırlı bir kütle kaybı gözlemlenmiştir. Literatürde bu sıcaklık aralığında meydana gelen değişimlerin Zn içeren fazların yapısal dönüşümleri ve yüksek sıcaklık reaksiyonları ile ilişkili olabileceği bildirilmektedir. Dördüncü bozunma basamağında ise 1010 °C'de %9,6'luk ilave bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu yüksek sıcaklık bölgesindeki kütle kaybı, karbon kalıntıları ile ZnO içeren fazlar arasında gerçekleşebilecek reaksiyonlar ve Zn içeren türlerin yüksek sıcaklıktaki uçuculuğu ile ilişkilendirilebilir (Grabda et al., 2011; Zeng et al., 2024). Analiz sonunda 1100 °C'de kalan rezidü miktarı %39,3 olarak belirlenmiştir.

MOF-5 matrisine C60 ve K-C60 katkılanmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin termal bozunma davranışlarının, dolgu türü ve katkı oranına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Tablo 3.1 incelendiğinde, ikinci bozunma basamağında gözlenen maksimum bozunma sıcaklıklarının 528–537 °C aralığında değiştiği ve saf MOF-5’e kıyasla 8–17 °C arasında sınırlı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç, C60 ve K-C60 katkısına rağmen MOF-5’in temel bozunma mekanizmasının ve iskelet yapısının büyük ölçüde korunduğunu göstermekte olup, XRD analizlerinde gözlenen kristal faz korunumu ile de uyumludur. Buna karşılık, üçüncü bozunma basamağında daha belirgin değişimler gözlenmiştir. Özellikle MOF-5/C60 (%5) ve MOF-5/K-C60 (%5) örneklerinde üçüncü bozunma sıcaklıkları sırasıyla 813 °C ve 791 °C olarak belirlenmiş olup, saf MOF-5’e göre sırasıyla 66 °C ve 44 °C’lik sıcaklık artışları meydana gelmiştir. Çalışmada gözlenen en yüksek T_{max3} değeri 813 °C ile MOF-5/C60 (%5) örneğinde elde edilmiş, MOF-5/K-C60 (%5) örneğinde ise bu değer 791 °C olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, üçüncü bozunma basamağındaki değişimlerin katkı oranıyla tüm örneklerde doğrusal bir ilişki göstermediği; termal kararlılığın dolgu türü, dağılımı ve kompozit içerisindeki yerel etkileşimlere bağlı olarak farklılaştığını ve aynı zamanda matris ve dolgu fazları arasında oluşan arayüz etkileşimlerinin niteliğine de bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle FTIR ve Raman analizlerinde gözlenen bant kaymaları ve titreşimsel çevre değişimleri dikkate alındığında, bu davranışın MOF-5/fulleren arayüzünde gelişen yerel etkileşimlerle ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir. 1100 °C’de belirlenen rezidü miktarlarının da katkı türüne ve katkı oranına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. En yüksek rezidü miktarı MOF-5/C60 (%1) örneğinde %33,3 olarak belirlenirken, en düşük rezidü miktarı MOF-5/K-C60 (%5) örneğinde %9,6 olarak elde edilmiştir. Rezidü miktarlarındaki bu belirgin farklılıklar, yüksek sıcaklıklarda oluşan karbonlu ara ürünlerin kararlılığı, Zn içeren kalıntı fazların dönüşümü ve gazlaşma reaksiyonlarının kompozisyonla birlikte değiştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıkta oluşan kalıntı miktarının yalnızca dolgu varlığına değil, aynı zamanda dolgu türü ve kompozit yapının bozunma davranışına bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.7: MOF-5 ve MOF-5/C60 nanokompozitlerinin TG/d[TG] termogramları



Şekil 3.8: MOF-5 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin TG/d[TG] termogramları

Tablo 3.1: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin termal kararlılık parametreleri

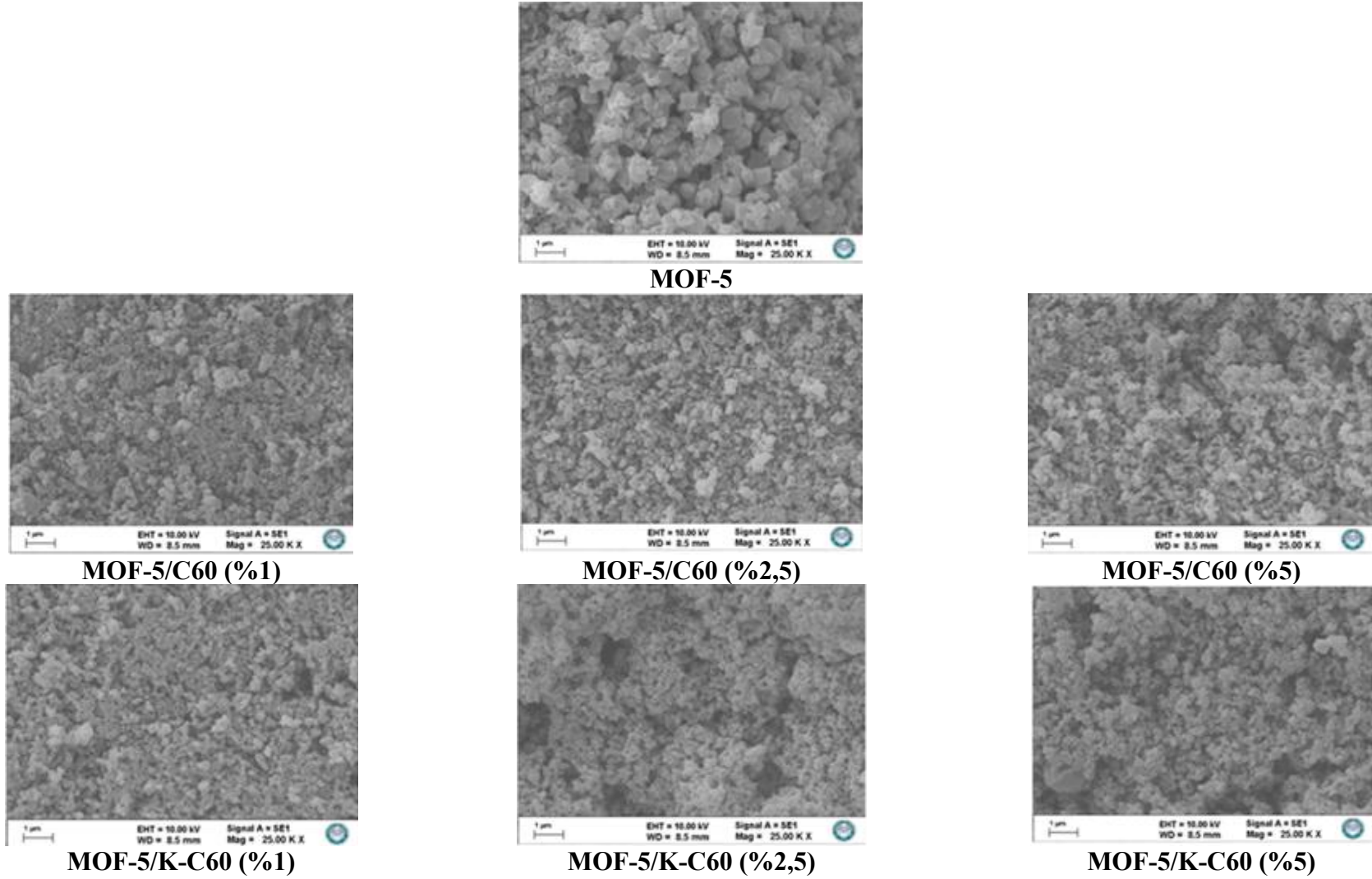
Örnekler	T _{max1} (°C)	ΔY ₁ (wt%)	T _{max2} (°C)	ΔY ₂ (wt%)	T _{max3} (°C)	ΔY ₃ (wt%)	T _{max4} (°C)	ΔY ₄ (wt%)	Rezidü 1100°C (wt%)
MOF-5	228	5,9	520	40,3	747	3,3	1010	9,6	39,3
MOF-5/C60 (%1)	221	3,9	528	40,0	777	3,1	1023	17,5	33,3
MOF-5/C60 (%2,5)	221	3,8	537	37,4	809	7,6	1017	34,1	14,2
MOF-5/C60 (%5)	219	3,9	529	37,7	813	5,8	1011	25,0	23,4
MOF-5/K-C60 (%1)	222	3,7	530	39,3	775	2,0	1025	28,8	23,9
MOF-5/K-C60 (%2,5)	219	4,7	535	37,9	761	2,2	1018	30,4	21,6
MOF-5/K-C60 (%5)	221	3,6	532	38,1	791	6,4	997	38,9	9,6

Genel olarak değerlendirildiğinde, TG/d[TG] sonuçları C60 ve K-C60 katkısının MOF-5'in temel bozunma mekanizmasını değiştirmedığını, ancak özellikle yüksek sıcaklık bölgesindeki termal davranışı belirgin biçimde etkileyebildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, termal kararlılıkta gözlenen değişimlerin tüm örneklerde aynı yönde gerçekleşmediği ve katkı türü ile katkı oranına bağlı olarak farklılaştığı görülmektedir. XRD analizlerinde tüm nanokompozitlerde MOF-5'e ait karakteristik kırınım piklerinin korunması ile birlikte değerlendirildiğinde, termal bozunma davranışındaki değişimlerin yeni bir kristal faz oluşumundan değil, büyük ölçüde matris–dolgu fazı arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, en yüksek hidrojen depolama kapasitesi gösteren kompozitlerin aynı zamanda yüksek sıcaklık bölgesinde daha kararlı davranış sergilemesi, optimum matris–dolgu etkileşimlerinin yalnızca yapısal kararlılığı değil, hidrojen adsorpsiyonu için erişilebilir adsorpsiyon ortamlarının oluşumunu da etkileyebileceğini düşündürmektedir. Bu durum, hidrojen depolama performansı ile yapı–özellik ilişkilerinin değerlendirilmesi açısından önemli bir sonuç olarak değerlendirilebilir.

3.1.5 SEM/EDX analizleri

Şekil 3.9'da saf MOF-5 ile farklı oranlarda C60 ve K-C60 içeren MOF-5 matrisli nanokompozitlerin yüzey morfolojileri incelenerek SEM görüntüleri verilmiştir. MOF-5, literatürde rapor edilen karakteristik morfolojisi ile uyumlu olarak iyi gelişmiş, düzgün yüzeyli ve belirgin kenarlara sahip kübik kristallerden oluşan bir yüzey sergilemektedir (Li et al., 2009; Yang et al., 2009; Saha et al., 2009a; Feng et al., 2013). Bu iyi gelişmiş kübik kristaller, MOF-5 için literatürde bildirilen karakteristik kristal büyüme morfolojisiyle uyum göstermektedir. Kristal faz ve uzun menzilli düzen ise XRD sonuçlarıyla doğrulanmıştır (Liu et al., 2009). Sentezlenen MOF-5/C60 nanokompozitlerinde, MOF-5 matrisi içerisine C60 ilavesiyle birlikte morfolojide belirgin değişiklikler gözlenmiştir. Saf MOF-5 örneğinde

gözlenen belirgin kübik kristal morfolojisi, C60 ilavesiyle birlikte kademeli olarak değişmiştir. Nanokompozitlerde, kübik kristallerin yüzeylerinin kısmen kaplandığı ve kristaller arası boşluklarda fullerene bağlı ince aglomeratların olduğu görülmektedir. Özellikle %1 C60 içeren nanokompozitin görüntülerinde seçilebilen kristallerin boyutlarının saf MOF-5'e kıyasla daha küçük ve dağılımlarının daha heterojen olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen yapı halen homojen bir dağılım sergilemekte ve MOF-5 kristallerinin genel morfolojik bütünlüğü korunmaktadır. C60 miktarının %2,5 ve %5'e yükseltilmesiyle birlikte aglomerasyon eğiliminin arttığı, kristal sınırlarının daha az belirgin hale geldiği ve yüzey topografisinin daha kompakt bir görünüm kazandığı belirlenmiştir. Bu durum, fullerene ait parçacıkların MOF-5 kristalleri arasında kümelenmesi ve kristal yüzeylerini kısmen maskeleyişiyle ilişkilendirilebilir. Benzer eğilim K-C60 katkılı nanokompozitlerde de gözlenmiştir. Bununla birlikte kusurlu fulleren içeren örneklerde morfolojik dönüşümün daha belirgin olduğu dikkat çekmektedir. K-C60 yüzeyindeki yapısal kusurlar nedeniyle MOF-5 kristalleri ile daha güçlü ara yüzey etkileşimleri olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle K-C60 katkılı örneklerde kübik kristallerin görünürlüğü daha fazla azalırken, daha düzensiz ve yoğun aglomere yapılar ortaya çıkmaktadır. Özellikle yüksek dolgu oranlarında kristallerin birbirine bağlanarak daha kompakt kümeler oluşturduğu gözlenmiştir. Saf MOF-5 örneğinde karakteristik kübik kristal morfolojisi açıkça gözlenirken, C60 ve K-C60 ilavesi sonrasında kristal boyutlarında belirgin bir küçülme meydana gelmiştir. Özellikle dolgu oranının artmasıyla birlikte kübik kristallerin belirginliği azalmakta ve daha kompakt aglomere yapılar oluşmaktadır. Bununla birlikte, XRD analizlerinde karakteristik MOF-5 piklerinin korunmuş olması, kristal kafes yapısının büyük ölçüde muhafaza edildiğini ortaya koymaktadır ve gözlenen morfolojik değişimlerin kristal kafes yapısının bozulmasından ziyade kristal büyüme davranışındaki değişimlerden kaynaklandığını göstermektedir. Bu durum, fulleren türevlerinin MOF-5 kristallerini bozmak yerine kristal yüzeylerinde ve kristaller arası bölgelerde konumlanarak morfolojik yeniden düzenlenmeye neden olduğunu göstermektedir. Dikkat çekici olarak, hidrojen depolama kapasitesinin en yüksek olduğu %1 C60 ve %1 K-C60 örnekleri, SEM görüntülerinde en homojen dağılıma sahip nanokompozit yapıları sergilemiştir. Daha yüksek dolgu oranlarında gözlenen aglomerasyonun aktif adsorpsiyon bölgelerine erişimi kısmen sınırlandırdığı, buna karşılık düşük dolgu oranlarında fulleren fazının MOF-5 gözenek yapısını aşırı derecede örtmeden ek adsorpsiyon merkezleri sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 3.9: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

EDX analizleri, saf MOF-5 ve farklı oranlarda C60 ile K-C60 içeren MOF-5 matrisli nanokompozitlerin elementel bileşimlerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. EDX spektrumlarından elde edilen yarı kantitatif elementel mikroanaliz sonuçları Tablo 3.2’de verilmiştir. Örnekler SEM analizleri öncesinde Au ile kaplandığından, kaplama kaynaklı Au sinyalleri elementel kompozisyon hesaplamalarına dahil edilmemiştir. Bu nedenle Tablo 3.2’de verilen değerler C, O ve Zn elementleri üzerinden normalize edilerek hesaplanmıştır. Bu analizler, MOF-5 yapısındaki temel elementler olan C, O ve Zn’nin varlığını doğrulamak ve C60/K-C60 ilavesinin nanokompozitlerin yüzey elementel bileşimi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. MOF-5’un yapısında C, O ve Zn elementleri sırasıyla %34,45, %26,13 ve %39,42 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, teorik MOF-5 bileşimiyle ve literatürde bildirilen değerler ile genel olarak uyumlu olup, Zn oranındaki kısmi artış EDX analizinin yüzey hassasiyeti ve MOF-5 kristallerinin Zn bakımından zengin metal düğüm yapısı ile ilişkilendirilebilir (Karimzadeh et al., 2018; Mattesini et al., 2006). Tablo 3.2 incelendiğinde, C60 katkılı nanokompozitlerde dolgu oranının artmasıyla birlikte karbon içeriğinin kademeli olarak arttığı görülmektedir. Karbon oranı %1, %2,5 ve %5 C60 yüklemeleri için sırasıyla %38,53, %38,84 ve %39,86 olarak belirlenirken, Zn içeriği genel olarak azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum, karbonca zengin fulleren dolgu maddesinin MOF-5 matrisi içerisine başarılı bir şekilde dahil olduğunu ve artan dolgu miktarıyla birlikte yüzey kompozisyonunda daha belirgin hale geldiğini göstermektedir. Buna karşın oksijen içeriğinde önemli bir değişim gözlenmemesi, C60’ın büyük ölçüde karbon karakterini koruduğunu ve MOF-5 yapısındaki oksijenli koordinasyon çevresini önemli ölçüde etkilemediğini düşündürmektedir. K-C60 katkılı nanokompozitlerde ise benzer şekilde karbon içeriğinin dolgu oranıyla birlikte arttığı, buna karşılık Zn içeriğinin düzenli olarak azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, C60 serisinden farklı olarak oksijen içeriğinde belirgin bir artış gözlenmiş ve O oranı %24,93–25,83 aralığına yükselmiştir. Bu sonuç, kusurlu fulleren yapısının mekanik öğütme işlemi sırasında kazandığı oksijenli fonksiyonel gruplar ile uyumludur (Doğan et al., 2025a). Daha önce saf K-C60 için elde edilen EDX sonuçlarında gözlenen yüksek oksijen içeriği dikkate alındığında, nanokompozitlerdeki oksijen artışının K-C60 kaynaklı yüzey kusurları ve oksijen içeren fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı söylenebilir. Dolgu oranının yalnızca %1–5 arasında değişmesi ve MOF-5’in yapısında zaten önemli miktarda karbon bulunması nedeniyle EDX analizlerinde elementel bileşimlerde sınırlı değişimler gözlenmiştir. C60 ve K-C60 katkısı, Zn içermeyen karbonca zengin bir fazın MOF-5 matrisine eklenmesi nedeniyle Zn oranında göreceli azalmaya ve C oranında artışa neden olabilir. C60 katkılı örneklerde karbon artışı daha belirgin iken, K-C60

katkılı örneklerde kusurlu fullerenin daha yüksek oksijen içeriğine bağlı olarak O oranının C60 katkıli kompozitlere kıyasla daha yüksek olması olağandır.

Tablo 3.2: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin elementel bileşimleri

Örnekler	C (wt%)	O (wt%)	Zn (wt%)
MOF-5	37,01	21,24	41,75
MOF-5/C60 (%1)	38,53	21,54	39,93
MOF-5/C60 (%2,5)	38,84	22,01	38,13
MOF-5/C60 (%5)	39,86	21,48	38,66
MOF-5/K-C60 (%1)	38,45	24,93	36,62
MOF-5/K-C60 (%2,5)	38,90	25,12	35,98
MOF-5/K-C60 (%5)	39,44	25,83	34,73

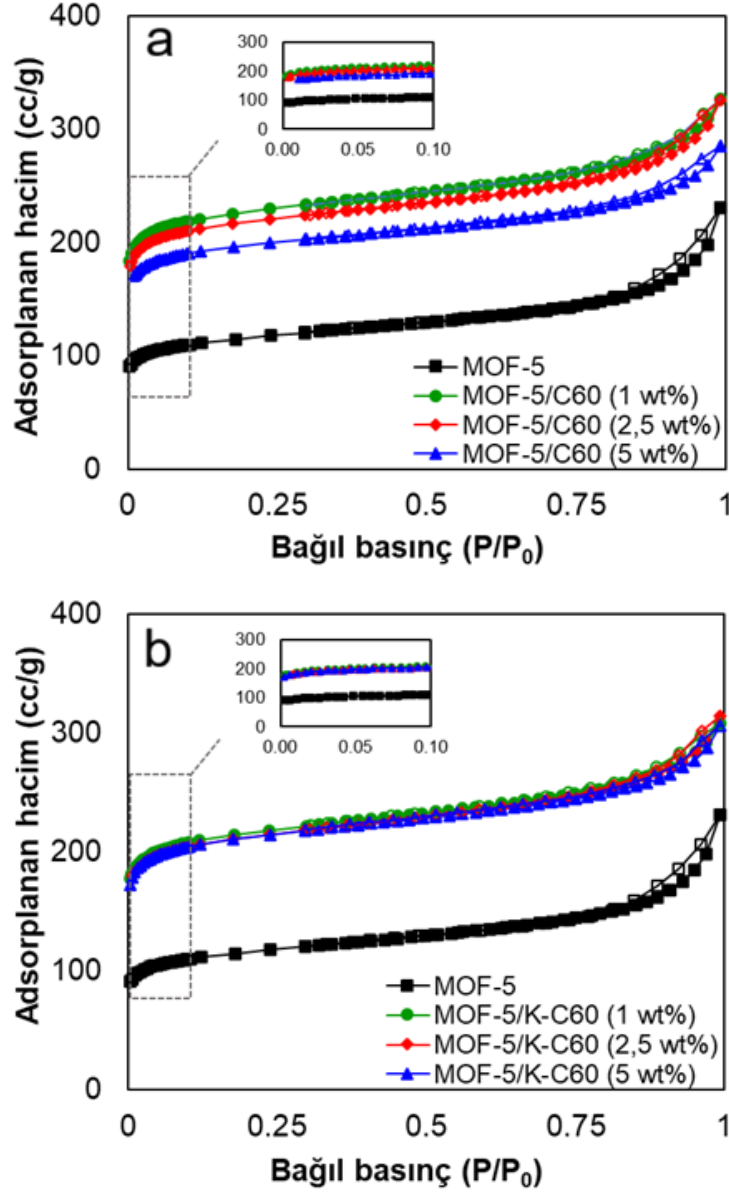
3.1.6 BET yüzey alanı ile gözenek hacmi özelliklerinin belirlenmesi

MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin tekstürel özellikleri, 77 K’de gerçekleştirilen N₂ adsorpsiyon–desorpsiyon analizleri ile incelenmiş olup elde edilen izotermier Şekil 3.10’da, Horvath–Kawazoe (HK) gözenek boyutu dağılımları Şekil 3.11’de ve hesaplanan tekstürel parametreler Tablo 3.3’de verilmiştir. Gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek karakteristiklerinin belirlenmesinde N₂ adsorpsiyon–desorpsiyon analizleri en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir ve özellikle MOF sistemlerinde BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikrogözenek dağılımlarının değerlendirilmesinde standart karakterizasyon yaklaşımı olarak kabul edilmektedir (Marsh, 1987; Walton and Snurr, 2007; Lowell et al., 2012). Şekil 3.10’da verilen adsorpsiyon–desorpsiyon izotermier incelendiğinde, tüm örneklerde düşük bağıl basınç bölgesinde ($P/P_0 < 0,1$) hızlı bir adsorpsiyon artışı meydana geldiği görülmektedir. Bu davranış, mikrogözenek dolumunun baskın adsorpsiyon mekanizması olduğunu göstermektedir. Ayrıca yüksek bağıl basınç bölgesinde gözlenen sınırlı histerezis döngüsü ve adsorpsiyon miktarındaki ilave artışlar, mikrogözeneklere ek olarak belirli miktarda mezogözenek katkısının da bulunduğunu göstermektedir. Bu nedenle sentezlenen örnekler, baskın olarak Tip I karakter sergilemekle birlikte yüksek bağıl basınç bölgesinde Tip IV davranışına yaklaşan hibrit bir adsorpsiyon özelliği göstermektedir. Bu gözlem Tablo 3.3’te verilen V_{mezo} değerleri ile de uyumludur. Özellikle fulleren katkıli örneklerde gözlenen mezogözenek hacmi artışı, yalnızca toplam gözenek hacmindeki büyümeyi değil, aynı zamanda gaz moleküllerinin mikrogözenek bölgelerine taşınmasını kolaylaştırabilecek daha erişilebilir bir gözenek ağının oluştuğunu da düşündürmektedir.

MOF-5 örneğinin BET yüzey alanı 755,6 m²/g, toplam gözenek hacmi 0,421 cc/g ve mikrogözenek hacmi 0,293 cc/g olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.3). Elde edilen BET yüzey alanı değeri, Chen ve arkadaşlarının rapor ettiği 724 m²/g ve Wang ve arkadaşlarının bildirdiği 638–735 m²/g aralığındaki değerlerle uyumludur (Chen et al., 2010; Wang et al., 2020). Literatürde MOF-5 yapılarının sentez yöntemi, çözücü sistemi ve kristal büyüme koşullarına bağlı olarak 500–4400 m²/g arasında değişen yüzey alanlarına sahip olabildiği bildirilmektedir (Suh et al., 2012). Ayrıca V_{mikro}/V_t oranının 0,696 olması, sentezlenen MOF-5 örneğinde toplam gözenek hacminin yaklaşık %70'inin mikrogözeneklerden oluştuğunu ve yapının belirgin şekilde mikrogözenek karakter taşıdığını göstermektedir.

C60 ve K-C60 örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 61,7 ve 168,9 m²/g olarak belirlenmiştir (Tablo 3.3). K-C60 örneğinde gözlenen yaklaşık üç katlık yüzey alanı artışı, mekanik işlem sonucunda fulleren kafesinde meydana gelen yapısal düzensizlikler ve yeni erişilebilir yüzey bölgelerinin oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte her iki fulleren örneğinin de yüzey alanları MOF-5'e kıyasla oldukça düşüktür. Bu sonuçlar fulleren yapılarında rapor edilen literatür verileri ile uyumludur (Kaneko et al., 1994; Ye et al., 2000; Doğan et al., 2025a). MOF-5/C60 nanokompozitlerinde fulleren katkısının tekstürel özellikleri belirgin biçimde geliştirdiği görülmektedir. En yüksek BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi MOF-5/C60 (%1) örneğinde sırasıyla 884,2 m²/g ve 0,346 cc/g olarak elde edilmiştir. Bu değerler saf MOF-5'e kıyasla yaklaşık %17 ve %18 oranında artışa karşılık gelmektedir. Fulleren oranının %2,5'e yükseltilmesiyle BET yüzey alanı 849,3 m²/g'a ve mikrogözenek hacmi 0,332 cc/g'a gerilerken, %5 katkıda bu değerler sırasıyla 769,2 m²/g ve 0,300 cc/g olarak belirlenmiştir. Benzer eğilim toplam gözenek hacmi için de gözlenmiştir. Dikkat çekici olarak, C60'ın BET yüzey alanı yalnızca 61,7 m²/g olmasına rağmen, düşük oranlarda MOF-5 matrisine ilavesi kompozitlerin yüzey alanında belirgin artışlara neden olmuştur. Bu durum, fulleren fazının doğrudan yeni bir gözenekli yapı oluşturmaktan ziyade MOF-5 kristalleri arasındaki boşluk mimarisini yeniden düzenlediğini ve adsorpsiyona erişilebilir yüzey alanlarını artırdığını düşündürmektedir. Ayrıca V_{DFT} değerinin 0,368 cc/g'den 0,442 cc/g'ye yükselmesi, fulleren katkısının yalnızca BET yüzey alanını artırmadığını, aynı zamanda adsorbat molekülleri tarafından erişilebilen mikrogözenek hacminde de belirgin bir genişleme sağladığını göstermektedir. Benzer sonuçlar karbon nanotüp ve grafen oksit katkılı MOF sistemlerinde de rapor edilmiş olup, karbon bazlı katkıların ilave yüzey oluşturmaktan çok mevcut gözenek ağının erişilebilirliğini iyileştirdiği bildirilmiştir (Yang et al., 2009; Jabbari et al., 2016). MOF-5/K-

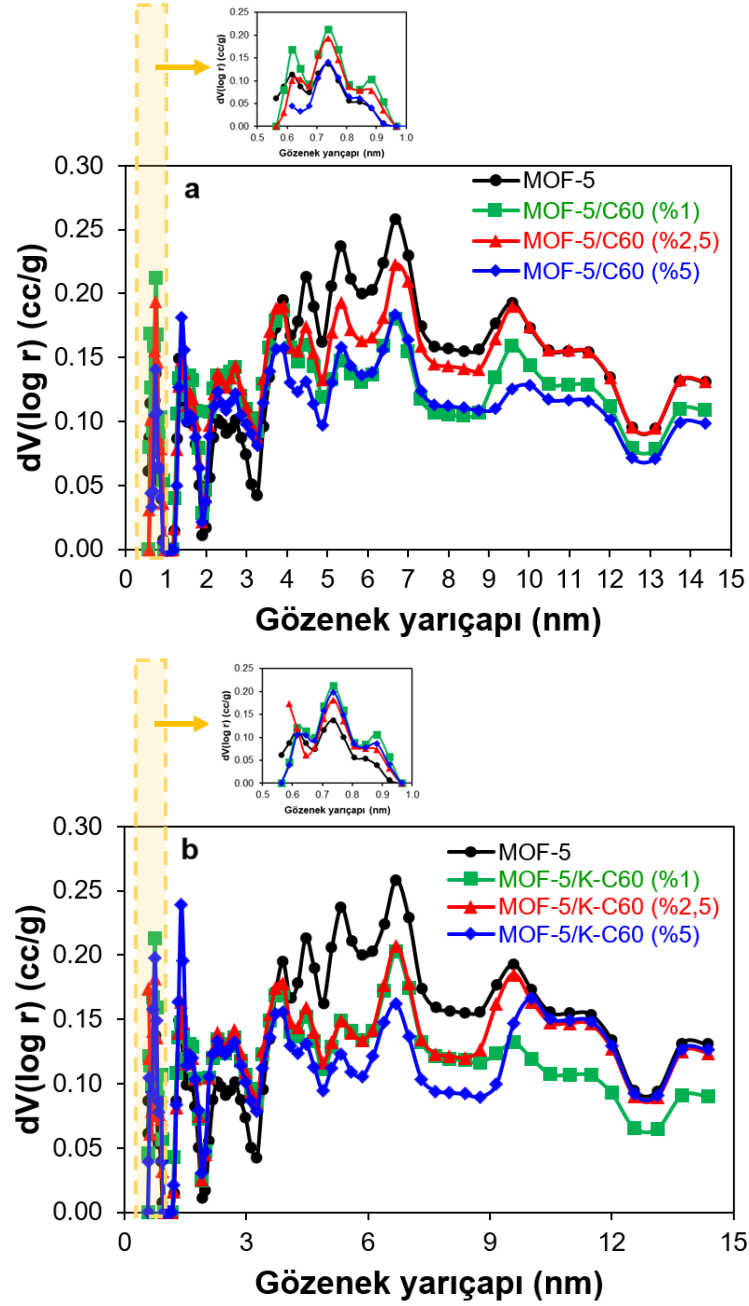
C60 serisinde ise farklı bir davranış gözlenmiştir. Bu seride BET yüzey alanları 825,0–839,6 m²/g aralığında değişmekte olup katkı oranının artması yüzey alanında belirgin bir değişim oluşturmamıştır. Benzer şekilde toplam gözenek hacmi ve DFT gözenek hacimleri de oldukça dar bir aralıkta kalmıştır. Buna karşılık mikrogözenek hacmi 0,298 cc/g'dan 0,323 cc/g'a yükselmiştir. K-C60'ın kendi yüzey alanı saf C60'tan yaklaşık üç kat daha yüksek olmasına rağmen, K-C60 katkılı nanokompozitlerin yüzey alanları C60 katkılı örneklerden daha yüksek değildir. Bu durum, fulleren yapısındaki kusur miktarının tek başına tekstürel özellikleri iyileştirmek için yeterli olmadığını göstermektedir. Başka bir ifadeyle, fulleren yüzeyinde oluşturulan kusurların miktarından ziyade bu yapıların MOF-5 matrisi içerisinde nasıl dağıldığı ve mevcut gözenek ağı ile nasıl etkileştiği daha belirleyici görünmektedir. Bu gözlem, erişilebilir yüzey alanı ve gözenek hacminin yalnızca dolgu fazının bireysel özellikleriyle değil, matris–dolgu etkileşimlerinin oluşturduğu yapısal organizasyon ile de kontrol edildiğini göstermektedir. Bu sonuç, karbon bazlı hibrit adsorbanlarda sıklıkla kullanılan “daha fazla kusur = daha yüksek performans” yaklaşımının tekstürel özellikler açısından her zaman geçerli olmayabileceğini göstermesi bakımından önemlidir. Tablo 3.3 incelendiğinde, tüm nanokompozitlerde V_{mikro}/V_t oranının 0,626–0,696 aralığında kaldığı görülmektedir. Fulleren katkısı sonrasında toplam gözenek hacmi artmasına rağmen mikrogözeneklerin toplam gözenek yapısı içerisindeki baskınlığını koruması, sentezlenen kompozitlerde yeni mezogözenek oluşumundan çok mevcut mikrogözenek ağının yeniden organize olduğunu göstermektedir. Başka bir ifadeyle, fulleren ilavesi MOF-5'in temel mikrogözenekli karakterini değiştirmemiş, aksine bu yapının erişilebilirliğini artırmıştır. Özellikle %1 katkı seviyesinde elde edilen maksimum BET yüzey alanı, maksimum mikrogözenek hacmi ve yüksek mezogözenek hacmi değerleri, fulleren katkısının belirli bir yükleme seviyesine kadar gözenek erişilebilirliğini geliştirdiğini, daha yüksek yüklemelerde ise bu etkinin sınırlanmaya başladığını düşündürmektedir.



Şekil 3.10: MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin N₂ adsorpsiyon–desorpsiyon analizleri

Şekil 3.11’de verilen HK gözenek boyutu dağılımları, tüm örneklerde baskın gözeneklerin yaklaşık 0,6–0,9 nm aralığında yoğunlaştığını göstermektedir. Özellikle 0,7–0,8 nm bölgesindeki gözeneklerin hem MOF-5 hem de nanokompozit örneklerde korunduğu görülmektedir. Literatürde hidrojen gibi küçük moleküllerin adsorpsiyonu açısından en avantajlı gözenek boyutlarının yaklaşık 0,6–0,8 nm aralığında olduğu ve bu boyutlarda karşılıklı gözenek duvarlarından kaynaklanan adsorpsiyon potansiyellerinin üst üste binmesi nedeniyle adsorpsiyon enerjisinin güçlendiği bildirilmektedir (Yang et al., 2012). Bu tür gözeneklerde potansiyel alanların örtüşmesi, adsorplanan moleküller için daha elverişli bir adsorpsiyon ortamı oluşturabilmekte ve gözenek hacminden bağımsız olarak adsorpsiyon

davranışını etkileyebilmektedir. Bu nedenle fulleren katkısı sonrasında gözlenen değişimlerin yalnızca toplam yüzey alanındaki farklılıklarla değil, aynı zamanda erişilebilir mikrogözenek dağılımındaki yeniden organizasyon ile de ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.11: MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin gözenek boyutu dağılımları

Tablo 3.3: MOF-5, ve MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin tekstürel parametreleri

Örnekler	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{mikro}/N_t	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)	V_{makro} (cc/g)	H_2 uptake 27 bar	H_2 uptake 104 bar
MOF-5	755,6	0,421	0,293	0,696	0,368	0,075	0,053	0,89	1,80
C60	61,7	0,053	0,006	0,113	0,045	0,039	0,008	0,37	1,83
K-C60	168,9	0,172	0,072	0,419	0,151	0,079	0,021	0,69	2,17
MOF-5/C60 (%1)	884,2	0,505	0,346	0,685	0,442	0,096	0,063	2,40	3,38
MOF-5/C60 (%2,5)	849,3	0,504	0,332	0,659	0,442	0,110	0,062	2,34	3,34
MOF-5/C60 (%5)	769,2	0,441	0,300	0,680	0,388	0,088	0,053	1,88	3,04
MOF-5/K-C60 (%1)	839,6	0,476	0,298	0,626	0,420	0,122	0,056	2,47	3,35
MOF-5/K-C60 (%2,5)	825,5	0,486	0,323	0,665	0,426	0,103	0,060	2,06	2,84
MOF-5/K-C60 (%5)	825,0	0,474	0,323	0,681	0,414	0,091	0,060	1,94	2,69

Genel olarak değerlendirildiğinde, C60 ve K-C60 katkıları MOF-5'in temel mikrogözenekli yapısını korurken, yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikrogözenek hacminde belirgin değişimlere neden olmuştur. Özellikle düşük katkı oranlarında gözlenen yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi artışları, fulleren katkısının yeni bir gözenekli faz oluşturmaktan ziyade MOF-5 gözenek mimarisini yeniden düzenlediğini göstermektedir. Bununla birlikte, K-C60 serisinde gözlenen sonuçlar, tekstürel özelliklerin yalnızca fulleren üzerindeki kusur miktarı ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Elde edilen bulgular, optimum tekstürel performansın yalnızca yüksek yüzey alanı ile değil, erişilebilir mikrogözenek hacmi, mezogözenek katkısı ve matris–dolgu etkileşimlerinin birlikte oluşturduğu gözenek organizasyonu ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

3.2 Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi

3.2.1 Hidrojen depolama performansı

MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin hidrojen depolama performansları 298 K ve 77 K sıcaklıklarda, 0–104 bar basınç aralığında incelenmiş olup elde edilen adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi Şekil 3.12'de verilmiştir. MOF-5 tabanlı yapılarda hidrojen depolama davranışı sıcaklık ve basınca bağlı olarak farklı katkılarla kontrol edilmektedir. Düşük basınçlarda adsorpsiyon enerjisi, gözenek boyutu ve erişilebilir aktif bölgeler daha belirleyici olurken, yüksek basınçlarda kapasite daha çok erişilebilir yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek ağı içerisindeki hidrojen yoğunlaşması ile ilişkilidir (Getman et al., 2012; Yang et al., 2012; Yang et al., 2013). Bu nedenle mevcut çalışmada yalnızca maksimum kapasite değerleri değil, farklı basınç bölgelerindeki adsorpsiyon davranışları da birlikte değerlendirilmiştir.

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere, tüm örneklerde hidrojen adsorpsiyon kapasitesi basınç artışıyla birlikte artmıştır. Ancak adsorpsiyon davranışı sıcaklığa bağlı olarak belirgin şekilde değişmiştir. Özellikle 77 K’de elde edilen izotermelerde düşük basınç bölgesinde hızlı hidrojen giderimi gözlenmiş, adsorplanan miktar yaklaşık 27 bar civarında maksimuma ulaşmış, daha sonra hafif bir azalma göstermiş ve yüksek basınçlarda yeniden artış eğilimine girmiştir. Bu davranış gözenekli adsorbanlarda sıklıkla gözlenen excess adsorption olgusu ile ilişkilidir. Düşük basınçlarda adsorban yüzeyine yakın bölgelerde hidrojen yoğunluğunun artması excess adsorpsiyon miktarını yükseltirken, basıncın daha da artmasıyla serbest gaz fazı yoğunluğu adsorplanmış faz yoğunluğuna yaklaşmakta ve ölçülen excess adsorpsiyon miktarında geçici bir azalma ortaya çıkabilmektedir. Benzer davranış yüksek yüzey alanlı MOF sistemlerinde de rapor edilmiş olup, excess adsorpsiyon eğrilerinin belirli bir basınç aralığında maksimuma ulaştıktan sonra azalması adsorplanmış faz ve sıkıştırılmış gaz fazı yoğunluklarının birbirine yaklaşması ile açıklanmaktadır (Murray et al., 2009). Bu nedenle yaklaşık 27 bar civarında gözlenen maksimum bölge deneysel bir anomali olarak değil, mikrogözenekli adsorbanların karakteristik excess adsorption davranışının doğal bir sonucu olarak değerlendirilmiştir.

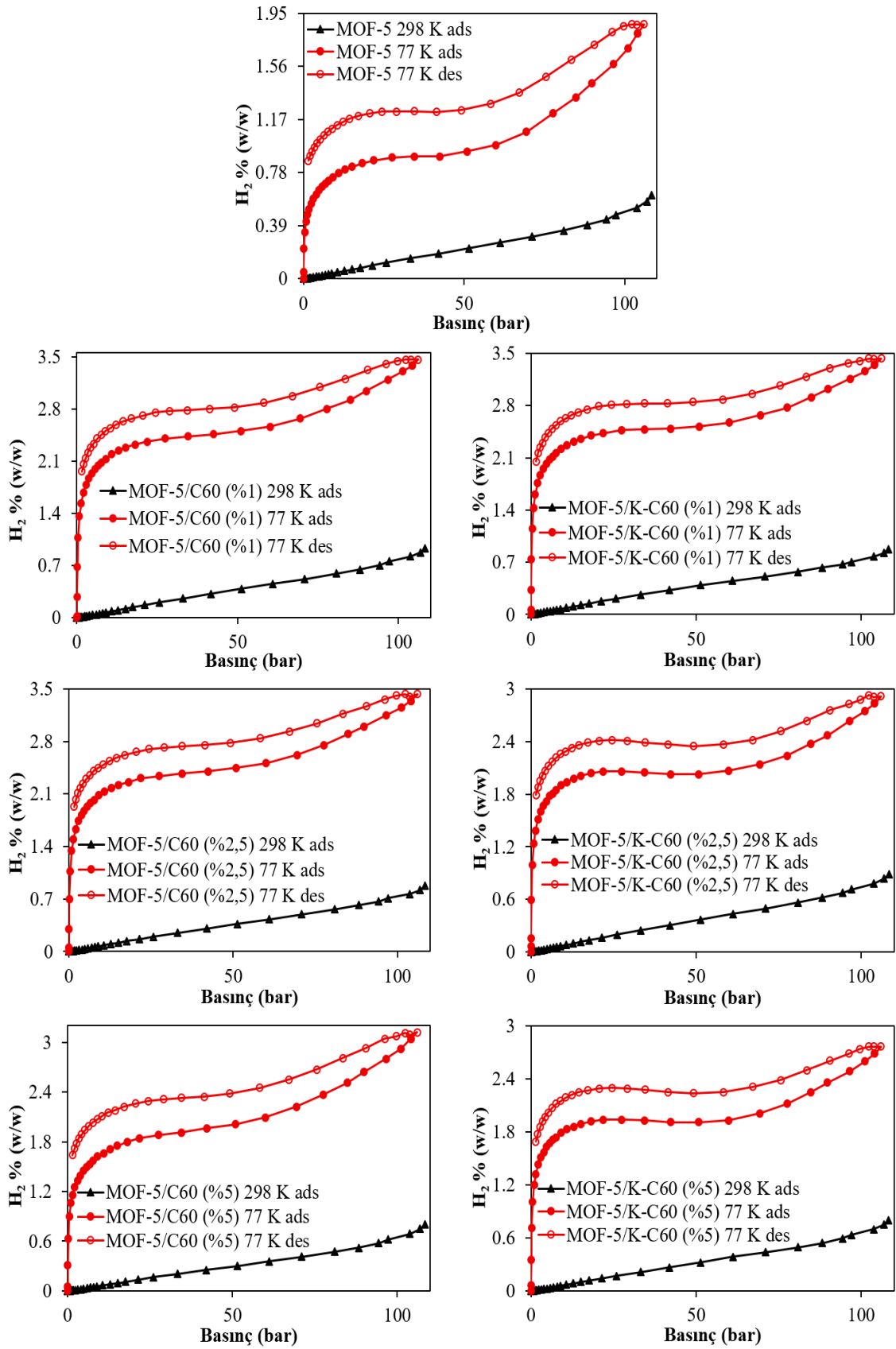
298 K’de elde edilen izotermelerde hidrojen giderimi tüm örneklerde daha sınırlı kalmış ve basınca bağlı olarak yaklaşık doğrusal bir artış göstermiştir. Bu durum, oda sıcaklığında hidrojen moleküllerinin yüksek kinetik enerjiye sahip olması ve MOF-5 tabanlı yapılarda hidrojen tutulumunun esas olarak zayıf Van der Waals etkileşimleriyle gerçekleşmesi nedeniyle beklenen bir sonuçtur. MOF-5 yapısında hidrojen depolanması temel olarak kimyasal bağ oluşumu olmaksızın gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon karakterindedir. Cabria et al. (2008), MOF-5 içerisinde hidrojen adsorpsiyonunun tek bir aktif merkezle sınırlı olmadığını; Zn₄O kümeleri çevresindeki daha yüksek enerjili bölgeler ile organik BDC bağlayıcıları çevresindeki daha zayıf adsorpsiyon bölgelerinin birlikte depolama davranışını belirlediğini göstermiştir (Cabria et al., 2008). Bu nedenle fulleren katkısının MOF-5 içerisindeki adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliğini ve dağılımını değiştirmesi, mevcut çalışmada gözlenen kapasite artışlarının olası nedenlerinden biri olarak değerlendirilebilir.

MOF-5 örneği 298 K’de 104 bar basınçta %0,52 hidrojen depolama kapasitesi sergilerken, C60 ve K-C60 katkılı nanokompozitlerde bu değer belirgin şekilde artmıştır. MOF-5/C60 serisinde 104 bar’da hidrojen depolama kapasiteleri %1, %2,5 ve %5 katkı oranları için sırasıyla %0,82, %0,77 ve %0,69 olarak belirlenmiştir. MOF-5/K-C60 serisinde ise aynı

koşullarda kapasiteler sırasıyla %0,78, %0,78 ve %0,70 olarak elde edilmiştir. MOF-5 ile karşılaştırıldığında, 298 K ve 104 bar’da hidrojen depolama kapasitesindeki artışlar MOF-5/C60 (%1), MOF-5/C60 (%2,5) ve MOF-5/C60 (%5) örnekleri için sırasıyla yaklaşık %58, %48 ve %33; MOF-5/K-C60 (%1), MOF-5/K-C60 (%2,5) ve MOF-5/K-C60 (%5) örnekleri için ise yaklaşık %50, %50 ve %35 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, fulleren katkısının oda sıcaklığında MOF-5’in hidrojen adsorpsiyon kapasitesini artırdığını, ancak kapasitenin halen fizisorpsiyon sınırları içinde kaldığını göstermektedir. Bu artışın yalnızca BET yüzey alanındaki değişimlerle değil, MOF-5/fulleren arayüzlerinde oluşan yeni adsorpsiyon ortamları, erişilebilir gözenek bölgeleri ve adsorpsiyon merkezlerinin dağılımı ile de ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Bu yaklaşım, MOF tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde performansın yalnızca yüzey alanı ile açıklanamayacağını; gözenek hacmi, gözenek topolojisi, fonksiyonel bölgeler ve hibrit yapı oluşumunun birlikte değerlendirilmesi gerektiğini vurgulayan çalışmalarla uyumludur (Kim et al., 2007; Langmi et al., 2014; Sun et al., 2013).

Kriyojenik sıcaklıkta ise adsorpsiyon kapasitesinde çok daha belirgin bir artış gözlenmiştir. MOF-5’in 77 K ve 104 bar’da hidrojen depolama kapasitesi %1,80 olarak ölçülmüştür. C60 katkılı nanokompozitlerde kapasite, katkı oranına bağlı olarak önemli ölçüde artmış ve MOF-5/C60 (%1), MOF-5/C60 (%2,5) ve MOF-5/C60 (%5) örneklerinde sırasıyla %3,38, %3,34 ve %3,04 değerlerine ulaşmıştır. Benzer şekilde, K-C60 katkılı nanokompozitlerde 104 bar’daki hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla %3,35, %2,84 ve %2,69 olarak belirlenmiştir. MOF-5’e göre kapasite artışları MOF-5/C60 (%1), MOF-5/C60 (%2,5) ve MOF-5/C60 (%5) örneklerinde sırasıyla yaklaşık %88, %86 ve %69; MOF-5/K-C60 (%1), MOF-5/K-C60 (%2,5) ve MOF-5/K-C60 (%5) örneklerinde ise yaklaşık %86, %58 ve %49 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, hem C60 hem de K-C60 katkılı sistemlerde en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %1 katkı oranında elde edilmiştir. Bu bulgu, “daha fazla fulleren katkısı = daha yüksek hidrojen kapasitesi” şeklinde doğrusal bir ilişki olmadığını ve optimum performansın dolgu miktarından çok gözenek erişilebilirliği, adsorpsiyon bölgelerinin etkin kullanımı ve matris–dolgu arayüzlerinin dengeli dağılımı ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, MOF-5 ve karbon bazlı MOF hibritlerinde hidrojen depolama performansının yalnızca porozite miktarı ile değil, gözenek bölgelerinin hidrojen tarafından ne ölçüde erişilebilir olduğu ve karbon fazının MOF yapısı içerisindeki dağılımı ile kontrol edildiği bildirilmiştir (Jiang et al., 2013; Yang et al., 2009; Zhu and Zheng, 2023).

Düşük ve orta basınç bölgeleri karşılaştırıldığında, fulleren katkısının etkisi yaklaşık 27 bar civarında da açık şekilde gözlenmektedir. MOF-5'in 77 K'de 27 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasitesi %0,89 iken, bu değer MOF-5/C60 (%1) için 2,40 wt% ve MOF-5/K-C60 (%1) için %2,47 olarak belirlenmiştir. Bu değerler saf MOF-5'e kıyasla sırasıyla yaklaşık %170 ve %178 oranında kapasite artışına karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, fulleren katkısının yalnızca yüksek basınçtaki toplam kapasiteyi değil, hidrojen alımının etkin olduğu düşük–orta basınç aralığını da belirgin şekilde iyileştirdiğini göstermektedir. Hirscher et al. (2010), yüksek basınç rejiminde hidrojen depolama kapasitesinin büyük ölçüde yüzey alanı ve gözenek hacmi ile ilişkili olduğunu, düşük ve orta basınçlarda ise adsorpsiyon enerjisi ve güçlü adsorpsiyon bölgelerinin daha belirleyici hale geldiğini göstermiştir (Hirscher et al., 2010). Bu açıdan yaklaşık 27 bar civarında gözlenen kapasite artışları, fulleren katkısının yalnızca poroziteyi değil, hidrojen moleküllerinin tercihli olarak adsorplanabildiği erişilebilir bölgelerin etkinliğini de artırabileceğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, 27 bar değeri herhangi bir uygulama için optimum çalışma basıncı olarak değil, izotermelerde gözlenen karakteristik excess adsorption maksimum bölgesinin temsilcisi olarak değerlendirilmelidir. Bu davranış, önceki tekstürel analizlerde belirlenen mikrogözenek hacmi ve 0,6–0,9 nm aralığındaki erişilebilir gözenek dağılımı ile uyumludur.



Şekil 3.12: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerinin 0–104 bar basınç aralığında elde edilen adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi

C60 katkılı seri incelendiğinde, hidrojen depolama kapasitesindeki değişimin BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi ile genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir. MOF-5/C60 (%1) örneği en yüksek BET yüzey alanı ($884,2 \text{ m}^2/\text{g}$), en yüksek mikrogözenek hacmi ($0,346 \text{ cc/g}$) ve en yüksek hidrojen depolama kapasitesini (%3,38) sergilemiştir. Katkı oranı %2,5 ve %5'e çıkarıldığında hem yüzey alanı hem de mikrogözenek hacmi azalmış, buna paralel olarak hidrojen depolama kapasitesi de düşmüştür. Bu durum, C60 katkılı sistemlerde kapasite artışının erişilebilir yüzey alanı ve mikrogözenek hacmindeki artışla ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu yorum, farklı sentez yöntemleriyle elde edilen MOF-5 örneklerinde hidrojen depolama kapasitesinin yüzey alanı ve gözenek hacmi ile genel olarak ilişkili olduğunu gösteren çalışmalarla uyumludur (Li et al., 2009; Frost et al., 2006; Kolotilov and Pavlishchuk, 2009; Hirscher, 2011).

Bununla birlikte, elde edilen kapasite artışları yalnızca özgül yüzey alanındaki değişimlerle açıklanamamaktadır. MOF-5/C60 (%1) örneğinde BET yüzey alanındaki artış yaklaşık %17 seviyesinde olmasına rağmen, hidrojen depolama kapasitesindeki artış yaklaşık %88'e ulaşmıştır. Bu belirgin fark, fulleren katkısının yalnızca yeni yüzey alanı oluşturmadığını; MOF-5/fulleren arayüzlerinde hidrojen moleküllerinin daha etkin kullanabileceği adsorpsiyon ortamları oluşturduğunu düşündürmektedir. Yang ve arkadaşları (2012), MOF-5 tabanlı sistemlerde hidrojen depolama performansının yalnızca özgül yüzey alanı ile açıklanamayacağını; ultra-ince mikrogözeneklerin ($<1 \text{ nm}$) oluşumu ve tercihli adsorpsiyon bölgelerinin gelişiminin hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırabildiğini göstermiştir (Yang et al., 2012). Bu nedenle MOF-5/C60 (%1) örneğinde gözlenen yüksek kapasite, yalnızca BET yüzey alanındaki artışa değil, mevcut adsorpsiyon bölgelerinin hidrojen tarafından daha etkin kullanılmasına da bağlanabilir.

Bu sonuçlar Chahine kuralı açısından değerlendirildiğinde daha da dikkat çekici hale gelmektedir. Chahine ve Bose tarafından önerilen ve daha sonra çok sayıda gözenekli adsorban üzerinde doğrulanan ampirik yaklaşıma göre, 77 K 'de hidrojen adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak her $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanı için $\approx 1\% \text{ H}_2$ artışı göstermektedir (Chahine and Bose, 1994). Bu yaklaşıma göre MOF-5 örneğinin $755,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan yüzey alanı için beklenen hidrojen depolama kapasitesi yaklaşık %1,51 olup, deneysel olarak belirlenen %1,80 değeri ile makul düzeyde uyum göstermektedir. Buna karşılık MOF-5/C60 (%1) örneği için $884,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanından hareketle öngörülen kapasite yaklaşık %1,77 iken deneysel olarak %3,38 hidrojen depolama kapasitesi elde edilmiştir. Benzer şekilde

MOF-5/K-C60 (%1) örneğinde $839,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına karşılık beklenen kapasite yaklaşık %1,68 iken deneysel kapasite %3,35 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, her iki hibrit seride de klasik Chahine davranışından anlamlı pozitif sapmalar bulunduğunu ve hidrojen depolama performansının yalnızca yüzey alanı ile açıklanamayacağını göstermektedir. Literatürde Chahine davranışından gözlenen sapmaların, yalnızca toplam yüzey alanındaki değişimlerle açıklanamayacağı; adsorpsiyon bölgelerinin enerjisel heterojenliği, gözenek kullanım verimliliği (pore occupancy), gözenek geometrisi ve adsorpsiyon bölgelerinin uzaysal dağılımı gibi faktörlerle ilişkili olduğu bildirilmektedir (Hirscher and Panella, 2010; Zhang et al., 2020). Bu bağlamda, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 hibritlerinde gözlenen pozitif sapmalar, fulleren katkısının mevcut gözenek hacmini hidrojen açısından daha etkin kullanılabilir hale getirdiğini ve MOF-5/fulleren arayüzlerinde ilave adsorpsiyon ortamları oluşturduğunu düşündürmektedir.

K-C60 katkılı seride ise daha farklı bir eğilim gözlenmiştir. MOF-5/K-C60 (%1) örneği %3,35 ile bu serideki en yüksek hidrojen depolama kapasitesini göstermiştir. Ancak katkı oranı %2,5 ve %5'e çıkarıldığında BET yüzey alanı yüksek seviyelerde korunmasına rağmen kapasite sırasıyla %2,84 ve %2,69 değerlerine düşmüştür. Bu sonuç, K-C60 serisinin çalışmadaki en önemli mekanistik ayrımlardan birini oluşturduğunu göstermektedir. Çünkü yüzey alanının büyük ölçüde korunmasına rağmen kapasitenin azalması, hidrojen depolama performansının yalnızca toplam yüzey alanı veya toplam gözenek miktarı ile kontrol edilmediğini açıkça ortaya koymaktadır. Önceki çalışmalar, gözenekli MOF yapılarında hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca toplam yüzey alanı tarafından değil; gözenek boyutu dağılımı, erişilebilir porozite ve kristal içerisindeki difüzyon süreçleri tarafından da önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Rostami ve arkadaşları (2018), hidrojen adsorpsiyonunun özellikle oda sıcaklığında gözenek ağı içerisindeki difüzyon davranışına duyarlı olduğunu ve farklı gözenek bölgelerinin adsorpsiyon performansını etkileyebildiğini bildirmiştir (Rostami et al., 2018). Benzer şekilde Yang ve arkadaşları (2013), MOF-5 türevlerinde hidrojen depolama kapasitesinin yalnızca adsorpsiyon enerjileri ile açıklanamayacağını; erişilebilir porozite ve gözenek hacmindeki değişimlerin depolama performansı üzerinde belirleyici rol oynadığını göstermiştir (Yang et al., 2013). Bu bulgular, hidrojen depolama davranışının yalnızca porozite miktarına değil, aynı zamanda porozitenin hidrojen molekülleri tarafından ne ölçüde kullanılabildiğine de bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde, yüksek K-C60 yüklemelerinde kapasitenin azalması, kusur miktarının artmasından ziyade erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin dağılımı,

arayüz organizasyonu, dolgu fazının dispersiyonu veya hidrojenin aktif bölgelere ulaşmasını etkileyen yapısal yeniden düzenlemelerle ilişkili olabilir. Bununla birlikte mevcut veriler bu mekanizmalardan herhangi birini doğrudan kanıtlamak için yeterli olmadığından, bu yorum kesin bir nedensellik iddiası olarak değil, tekstürel ve adsorpsiyon verileriyle uyumlu mekanistik bir çıkarım olarak değerlendirilmelidir.

Bu yorum, aşağıdaki bölümde sunulan yapı-performans ilişkisi analiziyle daha da desteklenmektedir. Pearson korelasyon analizleri, hidrojen depolama kapasitesi ile incelenen tüm dokusal parametreler arasında pozitif ilişkiler ortaya koymasına rağmen, en güçlü korelasyonlar sürekli olarak mezogözenek hacmi (V_{mezo}) ile gözlemlenmiştir. Bu bulgular, hidrojen depolama performansının sadece mikrogözenek hacmi veya BET yüzey alanı ile değil, aynı zamanda hidrojen moleküllerinin enerjik olarak elverişli adsorpsiyon bölgelerine taşınmasını kolaylaştırabilecek mikro-mezogözenekli ağın erişilebilirliği ve sürekliliği ile de etkilendiğini göstermektedir. Dahası, 77 K'deki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde gözlemlenen sınırlı histerezis, mikrogözenek dolumuna ek olarak, daha büyük gözenek alanlarındaki difüzyon ve kütle transferi süreçlerinin de genel adsorpsiyon davranışına katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bu gözlem, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleriyle belirlenen mikro-mezogözenekli yapı ile tutarlıdır. Genel olarak değerlendirildiğinde, fulleren katkısı MOF-5 matrisinin hidrojen depolama performansını belirgin biçimde iyileştirmiştir. En yüksek kapasitenin her iki hibrit sistemde de %1 katkı oranında elde edilmesi, optimum performansın yalnızca yüksek yüzey alanı veya yüksek kusur yoğunluğu ile değil, erişilebilir mikrogözenek hacmi, etkin gözenek kullanımı ve dengeli MOF-5/fulleren arayüzleri ile ilişkili olduğunu göstermektedir. C60 serisinde kapasite artışı yüzey alanı ve mikrogözenek hacmindeki artışla genel olarak uyumlu iken, K-C60 serisinde gözlenen kapasite düşüşü performansın yalnızca tekstürel parametrelerle açıklanamayacağını ortaya koymuştur. Ayrıca Chahine analizleri, hibrit sistemlerin klasik yüzey alanı-kapasite ilişkisinden anlamlı pozitif sapmalar sergilediğini göstermiştir. Sonuç olarak, MOF-5/fulleren hibritlerinde hidrojen depolama performansı yalnızca gözenek miktarı ile değil, hidrojen moleküllerinin bu gözeneklere ve arayüz bölgelerine ulaşabilme etkinliği ile kontrol edilmektedir. Bu bulgular, fulleren katkısının MOF-5 içerisinde erişilebilir adsorpsiyon ortamları oluşturarak hidrojen depolama performansını iyileştirdiğini düşündürmektedir.

3.2.2 Yapı-Performans ilişkisi analizi

Gözenekli malzemelerde hidrojen depolama performansı, aynı anda etki eden birden fazla yapısal parametre tarafından yönetilir. Sentezlenen hibrit malzemelerin hidrojen depolama performansı ile en yakından ilişkili dokusal özellikleri belirlemek için Pearson korelasyon analizi yapılmıştır. Hidrojen depolama kapasitesi ile özgül yüzey alanı, mikrogözenek hacmi, DFT gözenek hacmi ve mezogözenek hacmi arasındaki ilişkiler değerlendirilmiştir. C60 ve K-C60, MOF-5 matrisi içinde farklı yapısal etkilere neden olabileceğinden, C60 içeren ve K-C60 içeren hibrit seriler ayrı ayrı analiz edilmiştir.

Tablo 3.4'te gösterildiği gibi, korelasyon analizleri, her iki hibrit seride de hidrojen depolama kapasitesi ile incelenen tüm dokusal parametreler arasında pozitif ilişkiler ortaya koymuştur. Bununla birlikte, bu ilişkilerin gücü, incelenen parametreye ve dikkate alınan basınç bölgesine bağlı olarak önemli ölçüde değişmiştir. 27 ve 104 bar'da yapılan ayrı analizler, korelasyon katsayıları genellikle 27 bar bölgesinde daha yüksek değerlere ulaşsa da, her iki basınç seviyesinde de pozitif korelasyonların korunduğunu göstermiştir. İncelenen tüm parametreler arasında, V_{mezo} , her iki hibrit seride de hidrojen depolama kapasitesiyle en güçlü korelasyonu sergilemiştir. C60 içeren seride, V_{mezo} ile hidrojen depolama kapasitesi arasındaki korelasyon katsayıları 27 bar'da $r = 0,935$ ve 104 bar'da $r = 0,848$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, K-C60 içeren seride, karşılık gelen korelasyon katsayıları sırasıyla 27 ve 104 bar'da $r = 0,920$ ve $r = 0,968$ 'dir. Buna karşılık, BET, V_{mikro} ve V_{DFT} nispeten daha düşük korelasyon katsayıları sergilemiştir. Özellikle, 27 bar'da C60 serisinde hidrojen depolama kapasitesi ile BET ($r = 0,825$), V_{mikro} ($r = 0,825$) ve V_{DFT} ($r = 0,851$) arasında güçlü pozitif korelasyonlar gözlemlenirken, 104 bar'daki karşılık gelen korelasyonlar belirgin şekilde daha düşüktür ($r = 0,684$ – $0,718$). K-C60 serisi için de benzer bir eğilim gözlemlenmiştir; burada 27 bar'da elde edilen BET ($r = 0,741$), V_{mikro} ($r = 0,695$) ve V_{DFT} ($r = 0,787$) için korelasyon katsayıları, 104 bar'da gözlemlenenlerden ($r = 0,404$ – $0,529$) daha yüksektir. Bu bulgular, mikrogözenek dolununun kriyojenik hidrojen adsorpsiyonunda kritik bir rol oynamasına rağmen, hidrojen depolama performansının yalnızca toplam yüzey alanı veya mikrogözenek hacmi ile açıklanamayacağını göstermektedir.

Tablo 3.4: MOF-5/C60 ile MOF-5/K-C60 nanokompozit serilerinde hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ile seçilmiş tekstürel parametreler arasındaki Pearson korelasyon katsayıları (r)

Seri	Örnekler	H ₂ uptake	BET (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)	V _{DFT} (cc/g)	V _{mezo} (cc/g)
C60	MOF-5, C60, MOF-5/C60 (%1, 2,5, 5)	27	0,825	0,825	0,851	0,935
C60	MOF-5, C60, MOF-5/C60 (%1, 2,5, 5)	104	0,684	0,685	0,718	0,848
K-C60	MOF-5, C60, MOF-5/K-C60 (%1, 2,5, 5)	27	0,741	0,695	0,787	0,920
K-C60	MOF-5, C60, MOF-5/K-C60 (%1, 2,5, 5)	104	0,470	0,404	0,529	0,968

Elde edilen sonuçlar, klasik mikrogözenek doldurma mekanizmasının temelde geçerliliğini korurken, fulleren modifiye edilmiş MOF-5 hibritlerinin depolama davranışını tam olarak açıklamak için yeterli olmayabileceğini göstermektedir. Kim ve arkadaşları (2007), MOF sistemlerinde hidrojen depolama performansının yalnızca yüzey alanı ve gözeneklilikle açıklanamayacağını, aynı zamanda çerçeve topolojisi, elektrostatik potansiyel dağılımı, bağlayıcı polarizasyonu ve çerçeve pencere özelliklerinden de güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir (Kim et al., 2007). Benzer şekilde, Frost ve arkadaşları (2006), yüksek basınçlarda hidrojen adsorpsiyonunun yüzey alanından ziyade serbest hacimle daha güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu ve depolama performansının erişilebilir gözenek hacminden önemli ölçüde etkilendiğini bildirmiştir (Frost et al., 2006). Mevcut çalışmada elde edilen hidrojen depolama sonuçlarıyla birlikte ele alındığında, bu bulgular depolama performansının adsorpsiyon bölgelerinin, gözenek erişilebilirliğinin ve gaz taşıma süreçlerinin birleşik etkileriyle yönetildiğini göstermektedir.

Bu analizin en dikkat çekici sonuçlarından biri, V_{mezo}'nun her iki bağımsız hibrit serisinde de sürekli olarak en yüksek korelasyon katsayılarını sergilemesidir. Ancak bu gözlem, mezogözeneklerin hidrojen için birincil adsorpsiyon bölgelerini oluşturduğuna dair bir kanıt olarak yorumlanmamalıdır. Aksine, sonuçlar mezogözeneklerin hidrojen moleküllerinin mikrogözenekler içinde ve MOF-5/fulleren arayüzey alanlarında bulunan enerjik olarak daha elverişli adsorpsiyon bölgelerine taşınmasını kolaylaştırdığını göstermektedir. Başka bir deyişle, mezogözenek hacmi, adsorpsiyon kapasitesinin doğrudan bir ölçüsü olmaktan ziyade, adsorpsiyon bölgesi erişilebilirliğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Jiang ve arkadaşları (2013), mikro-mezogözenekli MOF-5/MWCNT hibritlerinde artan mezogözenekliliğin hidrojen depolama performansını artırabileceğini göstermiştir (Jiang et al., 2013). Benzer şekilde, Rostami ve arkadaşları (2018), hidrojen adsorpsiyon davranışının sadece toplam gözeneklilik miktarına değil, aynı zamanda gözenek boyutu dağılımına, gözenek mimarisine ve kristal içi difüzyon süreçlerine de bağlı olduğunu bildirmiştir

(Rostami et al., 2018). Bu çalışmada gözlemlenen güçlü V_{mezo} -kapasite korelasyonları ($r = 0,848-0,968$) bu yorumla tutarlıdır ve gözenek erişilebilirliğinin toplam gözeneklilik miktarı kadar önemli olabileceğini düşündürmektedir.

Korelasyon sonuçları hidrojen depolama verileriyle birlikte değerlendirildiğinde, başka bir önemli gözlem ortaya çıkmaktadır. MOF-5/C60 (%1) ve MOF-5/K-C60 (%1), diğer kompozitlere göre önemli ölçüde daha yüksek yüzey alanlarına sahip olmamalarına rağmen en yüksek hidrojen depolama kapasitelerini sergilemiştir. Benzer şekilde, K-C60 serisinde, BET değerleri büyük ölçüde korunmuş olsa bile, daha yüksek yüklemelerde hidrojen depolama kapasitesinde önemli düşüşler gözlemlenmiştir. Bu bulgular, adsorpsiyon bölgelerinin kullanım verimliliğinin toplam gözeneklilik miktarından daha önemli olabileceğini düşündürmektedir. Bu davranış, hidrojen depolama bölümünde tartışılan klasik yüzey alanı kontrollü adsorpsiyon ilişkisinden pozitif sapmalarla da tutarlıdır.

Ancak, korelasyon analizlerinin doğrudan nedensellik kurmadığı ve V_{mezo} ile hidrojen depolama kapasitesi arasındaki ilişkinin, mezogözenek hacminin tek başına depolama performansını kontrol ettiğine dair bir kanıt olarak yorumlanmaması gerektiği vurgulanmalıdır. Bununla birlikte, iki bağımsız hibrit seride aynı eğilimin gözlemlenmesi, hidrojen depolama kapasitesi ve gözenek erişilebilirliği arasında sistematik bir yapısal ilişkinin varlığını düşündürmektedir. Zhang ve arkadaşları (2020), benzer gözenek hacimlerine sahip MOF'lardaki hidrojen depolama kapasitesinin yalnızca toplam gözeneklilik tarafından belirlenmediğini, aynı zamanda gözenek geometrisi, açıklık boyutu ve sonuç olarak ortaya çıkan gözenek doluluk davranışı tarafından da güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir (Zhang et al., 2020). Mevcut bulgular bu yorumu desteklemekte ve fullerenin dahil edilmesinin sadece gözeneklilik miktarını değil, aynı zamanda bu gözenekliliğin hidrojen molekülleri tarafından ne ölçüde etkili bir şekilde kullanılabileceğini de etkilediğini göstermektedir.

Sonuç olarak, yapı-performans ilişkisi analizi, MOF-5/fulleren hibritlerinde hidrojen depolama kapasitesinin yalnızca özgül yüzey alanı veya mikrogözenek hacmi ile açıklanamayacağını açıkça göstermektedir. Doku karakterizasyon sonuçları, hidrojen adsorpsiyon verileri ve korelasyon analizleri birlikte değerlendirildiğinde, depolama performansının erişilebilir mikrogözeneklerin, mezogözenek destekli kütle transfer yollarının ve MOF-5/fulleren arayüzlerinde oluşan adsorpsiyon ortamlarının birleşik etkileri

tarafından yönetildiği görülmektedir. Her iki hibrit serisi ve her iki basınç bölgesinde V_{mezo} için elde edilen tutarlı yüksek korelasyon katsayıları ($r = 0,848-0,968$), gözenek erişilebilirliğinin ve kütle transfer süreçlerinin hidrojen depolama performansının belirlenmesinde önemli roller oynayabileceğini göstermektedir. Bu bulgular, yüzey alanı ve mikrogözenek dolumunun yanı sıra gözenek erişilebilirliği ve kütle transferi özelliklerinin, yüksek performanslı hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesi için kritik tasarım parametreleri olduğunu vurgulamaktadır.

3.2.3 Adsorpsiyon izoterm analizi

Hidrojen adsorpsiyon mekanizmasının daha ayrıntılı anlaşılabilmesi amacıyla deneysel adsorpsiyon verileri Tablo 3.5'te verilen Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth ve Dual-Langmuir izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiş olup elde edilen izoterm parametreler Tablo 3.6'da sunulmuştur. Adsorpsiyon izotermi, adsorban yüzeyinin enerjetik yapısı, adsorpsiyon bölgelerinin dağılımı ve hidrojen-yüzey etkileşimlerinin karakteri hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Özellikle MOF tabanlı hibrit sistemlerde farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip bölgelerin aynı anda bulunabilmesi nedeniyle, tek bir izoterm modelinin tüm adsorpsiyon davranışını açıklaması çoğu zaman mümkün olmamaktadır.

Tablo 3.5: Hidrojen adsorpsiyon analizinde kullanılan izoterm modelleri

İzoterm Modeli	Denklemler	Açıklamalar	Referanslar
Langmuir	$n = \frac{n_{m1}K_1P}{1 + K_1P}$	n , adsorpsiyon yoğunluğu; n_{m1} , doygun adsorpsiyon değeri; K_1 , denge katsayısı	Alkan et al., 2004
Dual-Langmuir	$n = \frac{n_{m1}K_1P}{1 + K_1P} + \frac{n_{m2}K_2P}{1 + K_2P}$	n , adsorpsiyon yoğunluğu; n_{m2} , doygun adsorpsiyon değeri; K_2 , denge katsayısı	Turhan et al., 2026a
Freundlich	$n = K_F P^{1/n_F}$	K_F , adsorpsiyon kapasitesi; n_F , adsorpsiyon yoğunluğu	Alkan et al., 2004
Temkin	$n = A \ln(K_T P)$	K_T , Temkin denge sabiti ve A , Temkin sabiti	Turhan et al., 2026a
Toth	$n = \frac{n_m K_T P}{(1 + (K_T P)^t)^{1/t}}$	n_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g), K_T , Toth denge sabitini (1/bar), ve t ise heterojenlik parametresini temsil eder	Turhan et al., 2026a

Tablo 3.6 incelendiğinde, Langmuir modelinin tüm örneklerde yüksek korelasyon katsayıları vermesine rağmen en yüksek uyumun genel olarak Toth ve Dual-Langmuir modelleri ile elde edildiği görülmektedir. MOF-5 için Langmuir modelinden elde edilen korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9545$ iken, aynı örnek için Toth ve Dual-Langmuir modelleri

sırasıyla $R^2 = 0,9984$ ve $R^2 = 0,9989$ değerleri vermiştir. Benzer şekilde MOF-5/C60 (%1) örneğinde Langmuir modeli $R^2 = 0,9817$ ile yüksek uyum göstermesine rağmen Dual-Langmuir modeli $R^2 = 0,9935$ ve Toth modeli $R^2 = 0,9891$ değerlerine ulaşmıştır. MOF-5/K-C60 (%1) örneğinde ise Toth modelinin $R^2 = 0,9998$ ile tüm modeller arasında en yüksek uyumu sağladığı belirlenmiştir. Bu eğilim diğer hibrit örneklerde de korunmuştur. Bu sonuçlar, hidrojen adsorpsiyonunun ideal homojen yüzey varsayımından belirli ölçüde sapma gösterdiğini ve adsorpsiyon bölgelerinin enerjetik açıdan tamamen eşdeğer olmadığını ortaya koymaktadır. Langmuir modeli hidrojen adsorpsiyonunun önemli bir bölümünün mikrogözeneklerdeki tek tabakalı fizisorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini gösterirken, Toth ve Dual-Langmuir modellerinin daha yüksek uyum vermesi yüzeyde farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgelerinin birlikte bulunduğunu düşündürmektedir. Toth modelinin özellikle hibrit örneklerde oldukça yüksek korelasyon katsayıları vermesi dikkat çekicidir. Toth izotermi, Langmuir modelinin heterojen yüzeylere uyarlanmış bir türevi olarak kabul edilmekte ve farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgelerinin bulunduğu sistemlerde daha başarılı sonuçlar vermektedir. Özellikle MOF-5/K-C60 (%1), MOF-5/K-C60 (%2,5) ve MOF-5/K-C60 (%5) örneklerinde elde edilen sırasıyla 0,9998, 0,9997 ve 0,9996 düzeyindeki korelasyon katsayıları, kusurlu fulleren katkısının adsorpsiyon enerjisi dağılımını genişlettiğine işaret etmektedir.

Tablo 3.6: MOF-5 tabanlı adsorbentler için hidrojen adsorpsiyon izoterm modellerinin parametreleri ve model uyum karşılaştırması

Örnekler	$q^{(exp)}$ (mmol/g)	Langmuir			Freundlich	Temkin	Toth				Dual Langmuir				
		$q_m=q_{e,cal}$ (mmol/g)	K_L (1/bar)	R^2	R^2	R^2	$q_m=q_{e,cal}$ (mmol/g)	K_T (1/bar)	t	R^2	q_{m1} (mmol/g)	K_{L1} (1/bar)	q_{m2} (mmol/g)	K_{L2} (1/bar)	R^2
MOF-5	4,413	4,177	1,03	0,9545	0,9808	0,9573	7,249	18,02	0,30	0,9984	1,93	10,60	3,00	0,16	0,9989
C60	1,832	3,599	0,04	0,9991	0,9910	0,6269	18,175	0,02	0,35	0,9920	0	11,00	3,57	0,04	0,9991
K-C60	3,443	3,845	0,18	0,9649	0,9991	0,7230	17,724	0,57	0,25	0,9949	0,69	10,91	4,41	0,06	0,9994
MOF-5/C60 (%1)	11,922	11,409	1,64	0,9817	0,8999	0,9899	12,616	2,81	0,66	0,9891	9,35	2,72	4,54	0,06	0,9935
MOF-5/C60 (%2,5)	11,613	10,957	1,92	0,9755	0,9596	0,9588	14,697	16,73	0,38	0,9996	6,83	7,45	5,69	0,19	0,9993
MOF-5/C60 (%5)	9,343	8,711	1,55	0,9664	0,9607	0,9840	12,859	18,45	0,34	0,9987	5,30	7,02	5,11	0,14	0,9995
MOF-5/K-C60 (%1)	12,231	11,607	2,11	0,9777	0,9553	0,9499	14,981	15,50	0,41	0,9998	7,16	8,13	5,86	0,23	0,9993
MOF-5/K-C60 (%2,5)	10,243	9,926	1,99	0,9829	0,9451	0,9736	12,283	11,39	0,44	0,9997	5,95	7,89	4,98	0,27	0,9996
MOF-5/K-C60 (%5)	9,622	9,316	2,05	0,9791	0,9493	0,9607	11,654	12,51	0,43	0,9996	5,49	8,43	4,77	0,29	0,9995

Bu yorum Akaike Bilgi Kriteri (AIC) sonuçları ile daha da güçlenmektedir. Regresyon katsayıları Toth ve Dual-Langmuir modellerinin benzer düzeyde başarılı olduğunu gösterse de, AIC analizleri hibrit sistemlerin büyük bölümünde Toth modelinin daha düşük bilgi kaybı ile deneysel verileri temsil ettiğini ortaya koymuştur (Tablo 3.7). Özellikle MOF-5/K-C60 (%1), MOF-5/K-C60 (%2,5), MOF-5/K-C60 (%5) ve MOF-5/C60 (%2,5) örneklerinde Toth modelinin AIC değerleri sırasıyla -115,14, -113,83, -114,12 ve -107,07 olarak hesaplanmıştır. Aynı örneklerde Dual-Langmuir modeline ait AIC değerleri ise -88,86, -105,42, -105,96 ve -90,57 olarak belirlenmiştir. Daha düşük AIC değerleri modelin deneysel verileri daha az bilgi kaybı ile açıkladığını göstermektedir. Bu nedenle AIC sonuçları, hidrojen adsorpsiyonunun genel olarak iki ayrık adsorpsiyon bölgesinden ziyade geniş ve sürekli bir enerji dağılımına sahip heterojen adsorpsiyon ortamlarında gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Dual-Langmuir modelinden elde edilen sonuçlar da hidrojen adsorpsiyonunun heterojen karakterini desteklemektedir. Bu model, adsorpsiyonun enerjetik olarak farklı iki bağımsız adsorpsiyon bölgesinde gerçekleştiğini varsaymaktadır. MOF-5 örneğinde $q_{m1} = 1,93 \text{ mmol g}^{-1}$ ve $q_{m2} = 3,00 \text{ mmol g}^{-1}$ değerleri elde edilirken, fulleren katkılı hibritlerde her iki kapasite parametresinin de belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Örneğin MOF-5/C60 (%1) örneğinde q_{m1} ve q_{m2} değerleri sırasıyla 9,35 ve 4,54 mmol g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde MOF-5/K-C60 (%1) örneğinde bu değerler 7,16 ve 5,86 mmol g^{-1} seviyesine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, fulleren katkısı sonrasında hidrojen moleküllerinin yalnızca MOF-5'in özgün adsorpsiyon bölgelerinde değil, aynı zamanda MOF-5/fulleren arayüzlerinde oluşan yeni adsorpsiyon ortamlarında da tutulabildiğini göstermektedir.

Bununla birlikte AIC sonuçları Dual-Langmuir modelinin tüm hibrit sistemlerde baskın model olmadığını göstermektedir. Yalnızca MOF-5/C60 (%1) ve MOF-5/C60 (%5) örneklerinde Dual-Langmuir modelinin daha düşük AIC değerleri verdiği belirlenmiştir. Bu durum bazı hibrit yapılarda hidrojen adsorpsiyonunun enerjetik olarak farklı iki baskın adsorpsiyon ortamı ile açıklanabileceğini düşündürmektedir. Ancak hibrit sistemlerin tamamı birlikte değerlendirildiğinde Toth modelinin daha uyumlu sonuçlar vermesi, adsorpsiyon davranışının genel olarak iki ayrık enerji seviyesinden çok sürekli ve heterojen bir enerji dağılımı ile temsil edildiğini göstermektedir. Dolayısıyla Dual-Langmuir modeli belirli örneklerde önemli mekanistik bilgiler sağlamakla birlikte, sistemin genel adsorpsiyon davranışını açıklayan temel model olarak değerlendirilmemiştir.

Bu yorum literatürde bildirilen benzer hibrit sistemlerle de uyumludur. Grafen–defektli fulleren hibritlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda hidrojen adsorpsiyon izotermelerinin Toth ve Dual-Langmuir modelleri ile başarılı şekilde temsil edildiği ve bunun karbon matrisi içerisinde enerjetik olarak farklı adsorpsiyon ortamlarının varlığına işaret ettiği rapor edilmiştir (Turhan et al., 2026a). Benzer şekilde lityum katkılı kusurlu fulleren sistemlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda da yüzey modifikasyonu arttıkça adsorpsiyon davranışının daha heterojen hale geldiği ve tek bir homojen adsorpsiyon modeli ile açıklanmasının zorlaştığı bildirilmiştir (Turhan et al., 2026b). Mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar, MOF-5/fulleren hibritlerinde de benzer bir davranışın ortaya çıktığını göstermektedir.

Langmuir modeli açısından değerlendirildiğinde, tüm örneklerde hesaplanan teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile deneysel kapasite arasında oldukça iyi bir uyum bulunduğu görülmektedir. Örneğin MOF-5/C60 (%1) örneğinde deneysel kapasite 11,922 mmol g⁻¹ iken Langmuir modelinden hesaplanan kapasite 11,409 mmol g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde MOF-5/K-C60 (%1) örneğinde deneysel kapasite 12,231 mmol g⁻¹ ve teorik kapasite 11,607 mmol g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar hidrojen adsorpsiyonunun önemli bir bölümünün mikrogözeneklerde gerçekleşen tek tabakalı fizisorpsiyon karakterini koruduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte Toth ve Dual-Langmuir modellerinin sistematik olarak daha yüksek uyum göstermesi, hidrojen depolama performansının yalnızca homojen mikrogözenek dolumu ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Önceki bölümde tartışılan Chahine davranışından sapmalar ile birlikte değerlendirildiğinde bu sonuç, fulleren katkısının yalnızca yeni yüzey alanı oluşturmadığını, aynı zamanda farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgeleri meydana getirdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar MOF-5 literatürü ile de uyumludur. Saha ve arkadaşları (2009), yüksek yüzey alanına sahip MOF-5 örneklerinde hidrojen adsorpsiyon izotermelerini Langmuir ve Freundlich modelleri ile değerlendirmiş ve özellikle yüksek basınç bölgesinde Freundlich modelinin deneysel verileri daha başarılı şekilde temsil ettiğini bildirmiştir. Ayrıca aynı çalışmada daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip MOF-5 örneklerinin daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi sergilediği gösterilmiştir (Saha et al., 2009a). Bu gözlem, mevcut çalışmada fulleren katkısı ile elde edilen performans artışlarıyla da uyumludur.

Tablo 3.7: MOF-5 tabanlı Akaike bilgi kriteri analizlerinin karşılaştırılması

Örnekler / AIC	Langmuir	Freundlich	Temkin	Toth	Dual Langmuir
MOF	-51.67	-69.77	-53.01	-119.87	-126.76
C60	-167.57	-118.66	-40.37	-119.19	-163.26
K-C60	-67.85	-144.05	-24.45	-106.52	-148.61
MOF-5/C60 (%1)	-24.50	11.19	-37.06	-33.40	-42.30
MOF-5/C60 (%2,5)	-20.06	-9.55	-9.12	-107.07	-90.57
MOF-5/C60 (%5)	-24.42	-21.12	-40.01	-90.24	-108.85
MOF-5/K-C60 (%1)	-19.51	-4.91	-2.50	-115.14	-88.86
MOF-5/K-C60 (%2,5)	-31.01	-6.55	-21.93	-113.83	-105.42
MOF-5/K-C60 (%5)	-31.46	-12.86	-18.22	-114.12	-105.96

Genel olarak değerlendirildiğinde, izoterm analizleri MOF-5/fulleren hibritlerinde hidrojen adsorpsiyonunun basit bir tek tabakalı adsorpsiyon mekanizması ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Langmuir modeli mikrogözenek dolumunun önemini doğrularken, Toth ve Dual-Langmuir modellerinin üstün performansı adsorpsiyonun farklı enerjilere sahip bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak AIC analizleri hibrit sistemlerin çoğunda Toth modelinin daha düşük bilgi kaybı ile deneysel verileri temsil ettiğini ortaya koymuştur. Bu durum, hidrojen adsorpsiyonunun iki ayrı adsorpsiyon bölgesinden ziyade geniş ve sürekli bir enerji dağılımına sahip heterojen adsorpsiyon ortamlarında gerçekleştiğini göstermektedir. Dual-Langmuir modelinin bazı örneklerde başarılı sonuçlar vermesi ise MOF-5 matrisi ile MOF-5/fulleren arayüzlerinde bulunan farklı adsorpsiyon ortamlarının belirli sistemlerde daha belirgin hale gelebildiğini düşündürmektedir. Sonuç olarak hidrojen depolama performansı yalnızca yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi tarafından değil, adsorpsiyon bölgelerinin enerjetik dağılımı, bu bölgelere erişilebilirlik ve MOF-5/fulleren arayüzlerinde oluşan heterojen adsorpsiyon ortamlarının sinerjik etkisi tarafından kontrol edilmektedir.

3.2.4 Adsorpsiyon ısısı

Hidrojen adsorpsiyonunun enerjetik karakterini daha ayrıntılı değerlendirmek amacıyla, 77 K ve 298 K izotermelerinden Clausius–Clapeyron yaklaşımı ($Q_{st} = -R[\partial \ln P / \partial (1/T)]_q$) kullanılarak adsorpsiyon ısısı (Q_{st}) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8’de verilmiş olup C60 ve K-C60 örnekleri hariç diğer örneklerde adsorpsiyon ısısının yaklaşık 3–7 kJ mol⁻¹ aralığında değiştiği görülmektedir. Bu değerler, hidrojen depolamanın baskın olarak fisisorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini ve hidrojen–yüzey etkileşimlerinin Van der Waals kuvvetleri tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Murray ve arkadaşları (2009), MOF tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde hidrojen

adsorpsiyonunun çoğunlukla fizisorpsiyon karakteri gösterdiğini ve adsorpsiyon ısısının genellikle 4–7 kJ mol⁻¹ aralığında bulunduğunu bildirmiştir (Murray et al., 2009). Bu açıdan değerlendirildiğinde, mevcut çalışmada elde edilen adsorpsiyon ısıları değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

MOF-5 örneğinde adsorpsiyon ısıları 2,96–5,43 kJ mol⁻¹ aralığında hesaplanırken, fulleren katkısı sonrasında bu değerlerin genel olarak yükseldiği belirlenmiştir. Özellikle MOF-5/C60 (%2,5) örneğinde 5,76–6,47 kJ mol⁻¹ ve MOF-5/K-C60 (%1) örneğinde 5,86–6,55 kJ mol⁻¹ aralığında adsorpsiyon ısıları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, fulleren katkısının yalnızca yüzey alanı ve gözenek hacmini değiştirmekle kalmadığını, aynı zamanda hidrojen molekülleri ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki etkileşimleri de güçlendirdiğini göstermektedir. Langmi ve arkadaşları (2014), MOF sistemlerinde hidrojen depolama performansının yalnızca porozite parametreleriyle açıklanamayacağını, adsorpsiyon bölgelerinin enerjisi ve hidrojen–yüzey etkileşimlerinin de belirleyici olduğunu belirtmiştir (Langmi et al., 2014). Bu bağlamda, mevcut çalışmada fulleren ilavesiyle gözlenen Q_{st} değişimleri, depolama kapasitesindeki iyileşmenin yalnızca yapısal porozite kaynaklı olmadığını, aynı zamanda MOF-5/C60 ara yüzeylerinde oluşan daha enerjik adsorpsiyon bölgelerinin de önemli katkı sağladığını göstermektedir.

Tablo 3.8: MOF-5 tabanlı nanokompozitlerin adsorpsiyon ısıları

Örnekler	Adsorpsiyon ısıları (kJ/mol) (minimum-maksimum)
MOF-5	2,96 – 5,43
C-60	0,37 – 1,11
K-C60	1,32 – 3,71
MOF-5/C60 (%1)	4,81 – 5,47
MOF-5/C60 (%2,5)	5,76 – 6,47
MOF-5/C60 (%5)	5,37 – 6,10
MOF-5/K-C60 (%1)	5,86 – 6,55
MOF-5/K-C60 (%2,5)	5,66 – 6,46
MOF-5/K-C60 (%5)	5,57 – 6,41

Adsorpsiyon ısıları sonuçları, izoterm analizlerinden elde edilen Toth ve Dual-Langmuir parametreleri ile birlikte değerlendirildiğinde daha kapsamlı bir mekanistik tablo ortaya çıkmaktadır. Toth modelinden elde edilen heterojenlik parametresi (t), tüm örneklerde ideal Langmuir davranışından sapmaların bulunduğunu göstermektedir. MOF-5 örneğinde t değeri 0,30 olarak hesaplanırken, MOF-5/C60 (%1) örneğinde bu değer 0,66'ya yükselmesi, fulleren katkısı sonrasında adsorpsiyon bölgelerinin enerjetik dağılımının değiştiğine işaret etmektedir. Benzer şekilde K-C60 içeren hibritlerde t değerlerinin 0,41–

0,44 aralığında bulunması, yüzey heterojenliğinin fulleren katkısı sonrasında arttığını göstermektedir. Toth modelinin tüm örneklerde çok yüksek korelasyon katsayıları ($R^2 = 0,989-0,999$) vermesi, hidrojen adsorpsiyonunun farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleştiğini ve tek enerjili ideal bir yüzey modeli ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır.

Dual-Langmuir modelinden elde edilen sonuçlar da benzer şekilde hidrojen adsorpsiyonunun çoklu adsorpsiyon bölgelerinin katkısıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Özellikle MOF-5 örneğinde K_{L1} ve K_{L2} değerleri sırasıyla 10,60 ve 0,16 olarak hesaplanırken, fulleren katkılı sistemlerde ikinci adsorpsiyon bölgesine ait K_{L2} değerlerinin 0,23–0,29 aralığına yükselmesi dikkat çekicidir. Bu durum, fulleren katkısı sonrasında MOF-5 matrisi içerisinde hidrojen molekülleri için ilave adsorpsiyon ortamlarının oluştuğunu düşündürmektedir. Ayrıca Dual-Langmuir modelinin tüm örneklerde çok yüksek korelasyon katsayıları vermesi ($R^2 = 0,993-0,999$), hidrojen adsorpsiyonunun tek tip adsorpsiyon merkezleri yerine farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgelerinin ortak katkısıyla gerçekleştiğini desteklemektedir.

Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, fulleren katkısının yalnızca hidrojen–yüzey etkileşimlerini güçlendirmede, aynı zamanda adsorpsiyon bölgelerinin enerji dağılımını ve erişilebilirliğini de değiştirdiği anlaşılmaktadır. Nitekim hidrojen depolama bölümünde tartışılan pozitif Chahine sapmaları, adsorpsiyon kapasitesindeki artışların yüzey alanındaki değişimlerden çok daha büyük olması ve Toth ile Dual-Langmuir modellerinin üstün uyumu, hidrojen depolama performansının yalnızca porozite tarafından değil, enerjetik olarak farklı adsorpsiyon bölgelerinin varlığı ve bu bölgelerin erişilebilirliği tarafından da kontrol edildiğini göstermektedir. Sun ve arkadaşları (2013), hidrojen depolama performansının adsorpsiyon enerjisi (Q_{st}), yüzey alanı ve serbest hacim gibi parametrelerin birlikte değerlendirilmesini gerektirdiğini; farklı basınç rejimlerinde bu parametrelerin göreceli öneminin değiştiğini göstermiştir (Sun et al., 2013). Daha yakın tarihli olarak Zhang ve arkadaşları (2020) ise gözenek hacmi ve yüzey alanının tek başına yeterli olmadığını, gözenek geometrisi, pore occupancy ve adsorpsiyon potansiyelinin de hidrojen depolama kapasitesini belirleyen kritik faktörler olduğunu ortaya koymuştur (Zhang et al., 2020). Bu nedenle mevcut çalışmada gözlenen hidrojen depolama performansı yalnızca BET yüzey alanındaki değişimlerle açıklanamaz. Fulleren ilavesiyle oluşan MOF-5/C60 ara yüzeyleri, gözenek erişilebilirliği, yerel adsorpsiyon potansiyeli ve adsorpsiyon bölgelerinin

enerjisinde meydana gelen değişimler aracılığıyla hidrojen adsorpsiyon davranışını etkilemiş olabilir. Bu yorum, Sun ve arkadaşları (2013) tarafından vurgulanan adsorpsiyon enerjisi etkileri ve Zhang ve arkadaşları (2020) tarafından ortaya konulan gözenek geometrisi–pore occupancy ilişkileri ile uyumludur (Sun et al., 2013; Zhang et al., 2020).

Genel olarak değerlendirildiğinde, adsorpsiyon ısısı sonuçları fulleren katkısının hidrojen–yüzey etkileşimlerini güçlendirdiğini doğrulamakla birlikte, hidrojen depolama performansındaki değişimlerin yalnızca adsorpsiyon enerjisi ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon ısısı, izoterm analizi, hidrojen depolama sonuçları ve yapı–performans ilişkisi birlikte değerlendirildiğinde, MOF-5/fulleren hibritlerinde hidrojen depolamanın erişilebilir mikro–mezo gözenek ağı, farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgeleri ve MOF-5/fulleren arayüzlerinde oluşan yeni adsorpsiyon ortamlarının sinerjik etkisiyle kontrol edildiği sonucuna ulaşılmaktadır.

3.2.5 Adsorpsiyon hızı ve kinetiği

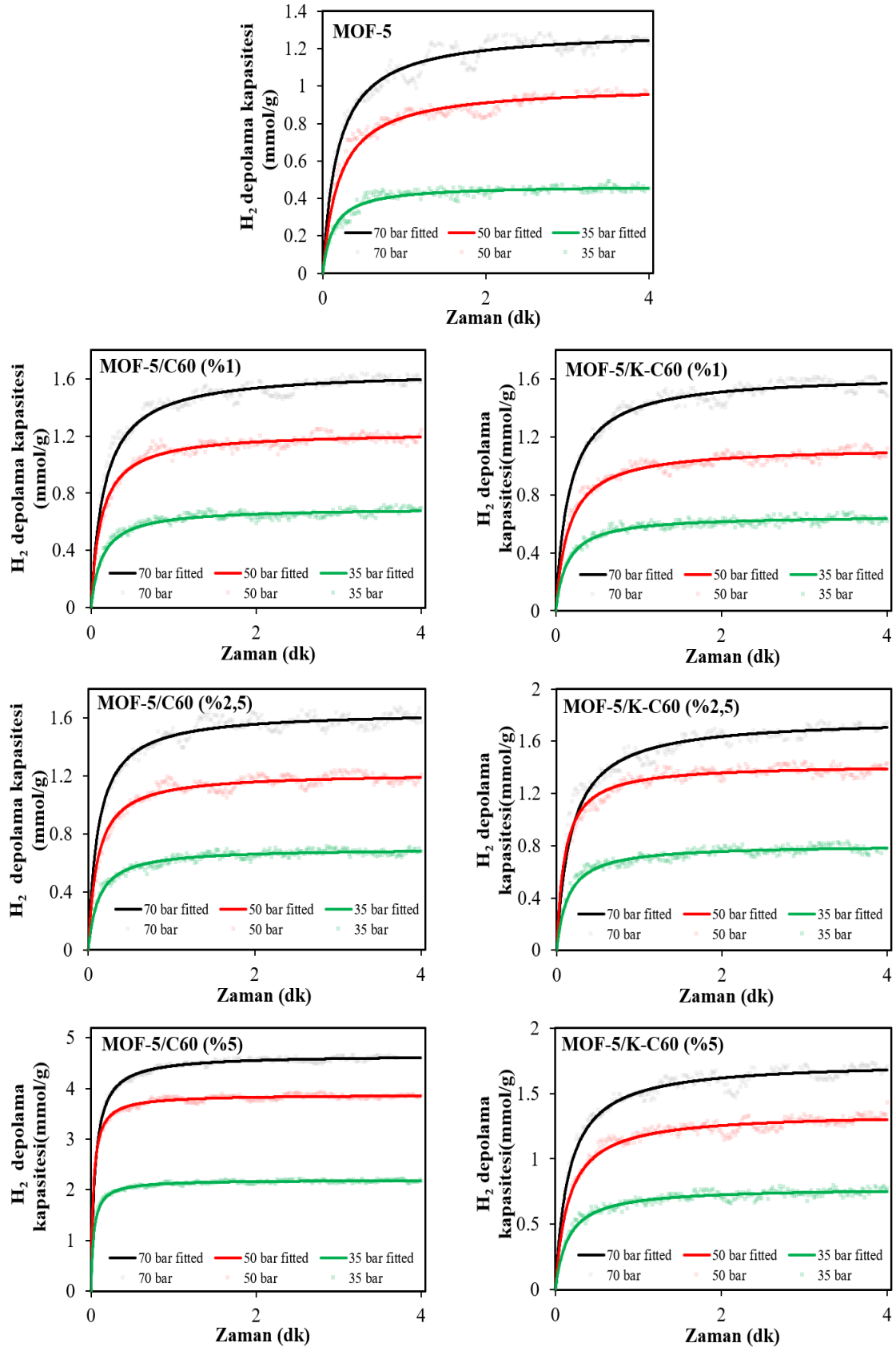
Adsorpsiyon, hidrojen moleküllerinin gaz fazından adsorban yüzeyine taşınması ve ardından gözenek ağı içerisinde uygun adsorpsiyon bölgelerine yerleşmesiyle gerçekleşen çok aşamalı bir süreçtir. MOF-5 tabanlı yapılarda hidrojen depolama esas olarak fizisorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğinden, adsorpsiyon davranışı malzemenin gözenek mimarisi, erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri, adsorpsiyon enerjisi dağılımı ve hidrojen moleküllerinin gözenek ağı içerisindeki yerleşimi tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir (Rowse et al., 2005; Frost et al., 2006).

Şekil 3.13’de verilen zamana bağlı adsorpsiyon eğrileri incelendiğinde, tüm örneklerde benzer bir kinetik davranışın gözleendiği ve hidrojen adsorpsiyonunun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Eğrilerin ilk bölümünde gözlenen keskin artış, adsorban yüzeyinde ve gözenek girişlerinde bulunan kolay erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin hızla doldurulduğunu göstermektedir. Bunu takip eden ikinci aşamada ise adsorpsiyon hızı belirgin biçimde azalmakta ve sistem kademeli olarak dengeye yaklaşmaktadır. Bu davranış, başlangıçta yüzey adsorpsiyonunun baskın olduğu, ilerleyen aşamalarda ise hidrojen moleküllerinin daha derin adsorpsiyon bölgelerine taşınmasının önem kazandığı çok aşamalı bir adsorpsiyon mekanizmasına işaret etmektedir.

Benzer iki aşamalı kinetik davranış MOF-5 ve diğer gözenekli hidrojen depolama malzemelerinde daha önce de rapor edilmiştir. Saha ve arkadaşları (2009a,b), yüksek kristallik derecesine sahip MOF-5 örneklerinde hidrojen adsorpsiyonunun oldukça hızlı gerçekleştiğini ve adsorpsiyon dengesine birkaç saniye içerisinde ulaşıldığını göstermiştir. Araştırmacılar bu davranışı, yüksek kristallik derecesinin sağladığı daha düzenli gözenek yapısı, daha yüksek yüzey alanı ve daha hızlı hidrojen difüzyonu ile ilişkilendirmiştir. (Saha et al., 2009a,b). MOF-5/fulleren hibritlerinde gözlenen kinetik davranışın genel formunun korunması, fulleren katkısının hidrojen adsorpsiyon mekanizmasını değiştirmekten ziyade mevcut adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliğini ve kullanım verimliliğini etkilediğini düşündürmektedir.

Dikkat çekici bir diğer bulgu, tüm örneklerde adsorpsiyon dengesine nispeten kısa sürede ulaşılmıştır. Bu durum, hidrojen moleküllerinin adsorban yapısı içerisinde etkin biçimde taşınabildiğini ve adsorpsiyon sürecinin uzun süreli veya baskın bir dış kütle transfer sınırlaması altında gerçekleşmediğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, bu gözlem tek başına difüzyon etkilerinin tamamen ihmal edilebileceği anlamına gelmemekte olup, adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin ayrıntılı değerlendirmeler sonraki bölümde sunulmuştur. Hidrojen depolama uygulamaları açısından değerlendirildiğinde, yüksek depolama kapasitesinin yanı sıra hızlı adsorpsiyon kinetiği de kritik bir performans parametresi olarak öne çıkmaktadır. Özellikle yakıt hücresi uygulamalarında kısa dolum süreleri, hızlı gaz alım kapasitesi ve yüksek çevrim performansı, depolama malzemelerinin pratik uygulanabilirliğini belirleyen temel kriterler arasında yer almaktadır (Langmi et al., 2014). Bu bağlamda, Saha ve arkadaşları (2009a,b) tarafından rapor edilen ve birkaç saniye içerisinde adsorpsiyon dengesine ulaşabilen hızlı hidrojen adsorpsiyon davranışı, MOF-5 tabanlı sistemlerin yalnızca yüksek depolama kapasitesi değil, aynı zamanda üstün kütle transfer özellikleri de sunabildiğini göstermektedir (Saha et al., 2009a,b).

Şekilde gözlenen bu davranışlar, adsorpsiyon sürecinin tek bir hız kontrol mekanizması ile açıklanamayacağını göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiğinin daha ayrıntılı olarak değerlendirilmesi amacıyla deneysel veriler Tablo 3.9’da verilen pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO) ve Elovich modelleri kullanılarak analiz edilmiş; adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için ise yine Tablo 3.9’da verilen Boyd, Weber–Morris ve Avrami modellerinden yararlanılmıştır.



Şekil 3.13: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait zamana bağlı adsorpsiyon eğrileri

Tablo 3.9: Hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin analizinde kullanılan kinetik model denklemleri

Kinetik modeli	Denklemler	Açıklamalar	Referanslar
Pseudo-first order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_t ve q_e sırasıyla t anındaki ve denge durumundaki hidrojen adsorpsiyon kapasitesi (mmol g^{-1}), k_1 görünür yalancı birinci derece hız sabiti (dk^{-1})	(Doğan and Alkan, 2003)
Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 , yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g mmol}^{-1} \text{dk}^{-1}$), q_e ise model tarafından tahmin edilen denge adsorpsiyon kapasitesi (mmol g^{-1})	(Doğan and Alkan, 2003)
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	α , başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mmol g}^{-1} \text{dk}^{-1}$), β ise yüzey heterojenliği ve adsorpsiyon enerjisi dağılımı ile ilişkili Elovich sabiti (g mmol^{-1})	(Alkan et al., 2008)
Boyd	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -Rt + A$	R , difüzyonla ilişkili hız parametresi (dk^{-1}), A ise Boyd modeline ait boyutsuz sabiti	(Alkan et al., 2008)
Weber-Morris	$q_t = k_{int} t^{1/2} + C$	k_{int} , partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mmol g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$), C ise sınır tabaka kalınlığı ve dış kütle transferi direnci ile ilişkili sabit (mmol g^{-1})	(Alkan et al., 2008)
Avrami	$\ln\left[-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)\right] = \ln K_{Av} + n_{Av} \ln t$	n_{Av} adsorpsiyon mekanizması ve taşınım özellikleri ile ilişkili boyutsuz Avrami üssü, K_{Av} ise Avrami kinetik sabitini (dk^{-1})	(Karadaş et al., 2026)

Deneysel verilerin PFO, PSO ve Elovich kinetik modellerine uygulanması sonucunda elde edilen kinetik parametreler Tablo 3.10’da verilmiştir. Modellerin karşılaştırmalı değerlendirilmesi, tüm örneklerde hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin en iyi şekilde PSO modeli ile temsil edildiğini göstermektedir. Şekil 3.14, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitleri için t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrilerini göstermektedir. PFO modeline ait regresyon katsayıları 0,4387–0,8419 arasında değişirken, Elovich modeli için bu değerler 0,7004–0,9328 aralığında bulunmuştur. Buna karşılık PSO modeli için hesaplanan R^2 değerleri 0,9941–0,9997 arasında değişmiş ve tüm basınç koşullarında açık ara en yüksek uyumu sağlamıştır. Ayrıca PSO modelinden hesaplanan denge kapasitesi değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ortalama göreceli sapmanın yaklaşık %3 seviyesinde olması ve çoğu örnekte hata oranının %5’in altında kalması, modelin yalnızca yüksek korelasyon katsayıları üretmediğini, aynı zamanda deneysel verileri nicel olarak da başarılı biçimde temsil ettiğini göstermektedir.

Literatürde karbon nanotüp, grafen ve aktif karbon temelli hidrojen depolama sistemlerinde de PSO modelinin çoğu zaman PFO modelinden daha yüksek uyum verdiği rapor edilmiştir

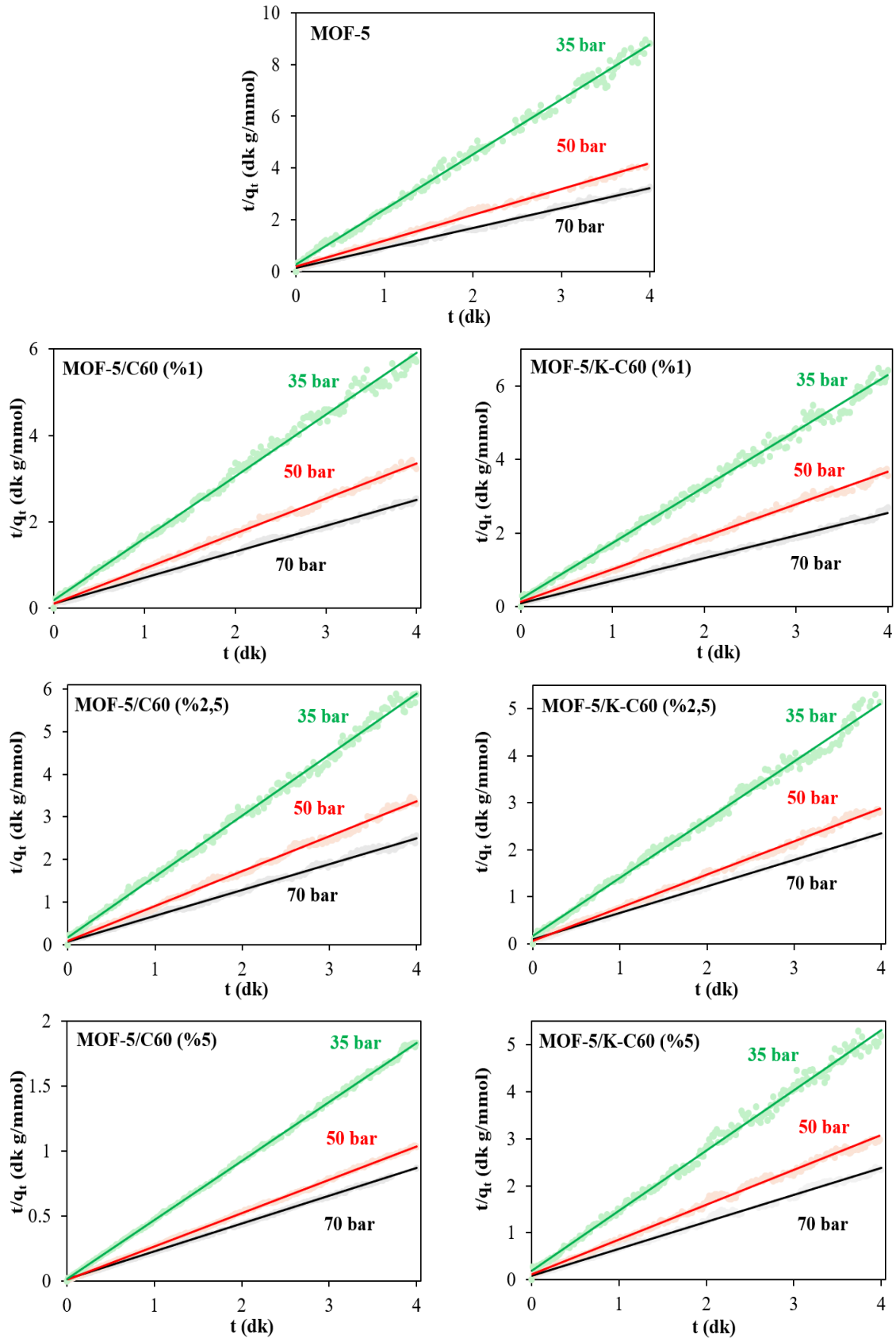
(Bicil, 2026; Doğan et al., 2025b; Turhan et al., 2026a; Karadaş et al., 2026). Bununla birlikte, PSO modelinin yüksek korelasyon göstermesi adsorpsiyon mekanizmasının doğrudan kemisorpsiyon karakteri taşıdığı şeklinde yorumlanmamalıdır. Ho ve McKay tarafından geliştirilen PSO modeli adsorpsiyon kinetiklerinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmakta olup, sonraki teorik ve deneysel çalışmalar bu yaklaşımın fiziksel adsorpsiyon sistemlerinde de yüksek doğrulukla uygulanabildiğini göstermiştir (Ho and McKay, 1999; Azizian, 2004; Simonin, 2016). Bu nedenle PSO modelinin üstün performansı, adsorpsiyon hızının adsorpsiyon bölgelerinin doluluk derecesi ile ilişkili olduğunu göstermekte olup, tek başına kimyasal bağ oluşumunun veya kemisorpsiyon mekanizmasının kanıtı olarak değerlendirilmemelidir. Bu yorum, mevcut çalışmada elde edilen adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon ısısı sonuçları ile de desteklenmektedir. Önceki bölümde Toth ve Dual-Langmuir modellerinin diğer izoterm modellerine göre daha yüksek uyum göstermesi, hidrojen adsorpsiyonunun enerjetik olarak heterojen adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca adsorpsiyon ısısı değerlerinin yaklaşık $3-7 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında bulunması, hidrojen-yüzey etkileşimlerinin tipik fizisorpsiyon karakteri taşıdığını göstermektedir. Literatürde MOF-5 ve benzeri MOF sistemleri için rapor edilen adsorpsiyon ısısı değerleri de benzer aralıklarda olup, hidrojen depolamanın büyük ölçüde Van der Waals etkileşimleriyle gerçekleştiğini göstermektedir (Murray et al., 2009). Bu nedenle PSO modelinin yüksek uyumu, kimyasal adsorpsiyondan ziyade erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin ilerleyici şekilde dolduğu bir fizisorpsiyon sürecinin matematiksel yansıması olarak değerlendirilmelidir.

Basıncın kinetik parametreler üzerindeki etkisi incelendiğinde, tüm örneklerde k_2 değerlerinin basınç arttıkça azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Örneğin saf MOF-5 örneğinde k_2 değeri 35 bar'da 16,28 iken 70 bar'da 4,20 seviyesine düşmektedir. Benzer eğilim hibrit sistemlerde de gözlenmiştir. Bu davranış adsorpsiyon sürecinin yavaşladığını göstermemektedir. PSO modelinde k_2 parametresi denge adsorpsiyon kapasitesinden bağımsız olarak yorumlanamamakta olup, daha yüksek basınçlarda sistemin daha yüksek denge kapasitesine (q_e) ulaşması k_2 değerlerinde azalmaya neden olabilmektedir (Ho and McKay, 1999; Azizian, 2004). Bu nedenle k_2 değerindeki düşüş, adsorpsiyon hızının azalmasından ziyade sistemin daha yüksek hidrojen yüklemesine ulaşması ve adsorpsiyon bölgelerinin daha yüksek doluluk derecelerine erişmesi ile ilişkilendirilebilir. Nitekim PSO modelinde başlangıç adsorpsiyon hızı ($h = k_2 q_e^2$) hem k_2 hem de q_e parametrelerine bağlı olduğundan, k_2 değerinin azalması tek başına adsorpsiyon kinetiğinin yavaşladığı şeklinde

yorumlanmamalıdır (Azizian, 2004; Simonin, 2016). Bu nedenle k_2 parametresinin tek başına değil, adsorpsiyon kapasitesi ve model uyumu ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir (Simonin, 2016). Ayrıca, Şekil 3.14, deneysel ve hesaplanan PSO model verileri arasında mükemmel bir uyum olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.10: MOF tabanlı adsorbentlerin deneysel verilerinin PFO, PSO ve Elovich kinetik modellerinin karşılaştırmaları

Örnekler	Basınç (bar)	PFO		PSO			Elovich
		R ²	R ²	q _{e(exp)}	R ²	k ₂	R ²
MOF-5	70	0,6980	0,9961	1,352	1,300	4,20	0,9129
	50	0,8419	0,9954	1,031	1,003	4,94	0,9206
	35	0,5491	0,9949	0,514	0,471	16,28	0,8129
C60	70	0,7056	0,9965	1,724	1,622	3,81	0,9078
	50	0,8104	0,9947	1,220	1,143	3,65	0,9458
	35	0,7041	0,9919	0,655	0,598	7,96	0,9063
K-C60	70	0,7668	0,9959	1,710	1,658	3,34	0,9235
	50	0,5488	0,9955	1,339	1,268	6,55	0,8660
	35	0,7454	0,9910	0,660	0,632	7,57	0,8835
MOF-5/C60 (%1)	70	0,7963	0,9976	1,671	1,657	3,78	0,8867
	50	0,6269	0,9974	1,286	1,229	6,62	0,8431
	35	0,6348	0,9948	0,759	0,698	10,57	0,8284
MOF-5/C60 (%2,5)	70	0,5696	0,9968	1,694	1,648	5,21	0,8429
	50	0,5394	0,9965	1,256	1,222	7,50	0,8219
	35	0,6118	0,9960	0,755	0,701	11,51	0,8680
MOF-5/C60 (%5)	70	0,7184	0,9997	4,707	4,663	4,47	0,8155
	50	0,4387	0,9996	3,930	3,881	9,12	0,7004
	35	0,5600	0,9995	2,227	2,198	13,59	0,7317
MOF-5/K-C60 (%1)	70	0,7103	0,9965	1,636	1,634	3,74	0,8969
	50	0,7293	0,9963	1,179	1,133	5,56	0,8874
	35	0,6226	0,9945	0,708	0,658	10,75	0,8496
MOF-5/K-C60 (%2,5)	70	0,8385	0,9974	1,813	1,779	3,22	0,9328
	50	0,5725	0,9973	1,477	1,423	7,24	0,8423
	35	0,6632	0,9941	0,869	0,808	8,96	0,8636
MOF-5/K-C60 (%5)	70	0,7527	0,9967	1,776	1,745	3,62	0,8992
	50	0,7399	0,9964	1,365	1,353	4,68	0,8808
	35	0,6597	0,9945	0,860	0,781	8,31	0,8688



Şekil 3.14: MOF-5, MOF-5/C60 ve MOF-5/K-C60 nanokompozitlerine ait pseudo-second-order (PSO) grafikleri

Elovich modelinin PFO modelinden daha yüksek, ancak PSO modelinden daha düşük uyum göstermesi de dikkat çekicidir. Elovich modeli genellikle enerjetik açıdan heterojen yüzeylerde ve adsorpsiyon enerjisinin yüzey örtülme derecesine bağlı olarak değiştiği sistemlerde başarılı sonuçlar vermektedir. Mevcut çalışmada Elovich modelinin orta düzeyde uyum göstermesi, yüzeyde farklı enerjilere sahip adsorpsiyon bölgelerinin bulunduğunu düşündürmektedir. Bu sonuç, izoterm analizlerinde Toth ve Dual-Langmuir modelleriyle ortaya konulan yüzey heterojenliği ile doğrudan uyumludur. Bununla birlikte Elovich modelinin PSO modelinden daha düşük performans göstermesi, adsorpsiyon hızının esas olarak yüzey enerjisi dağılımından ziyade erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin doluluk derecesi tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Dikkat çekici bir diğer bulgu, fulleren katkısının hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırmasına rağmen kinetik model tercihini değiştirmemesidir. Hem MOF-5/C60 hem de MOF-5/K-C60 serilerinde tüm basınçlarda PSO modeli baskın model olarak kalmıştır. Bu durum, fulleren katkısının yeni bir adsorpsiyon mekanizması oluşturmaktan çok mevcut adsorpsiyon bölgelerinin kullanım verimliliğini ve erişilebilirliğini iyileştirdiğini düşündürmektedir. Bu yorum, önceki bölümde mezogözenek hacmi ile hidrojen depolama kapasitesi arasında belirlenen güçlü korelasyonlar ve Toth izoterminden elde edilen heterojen adsorpsiyon davranışı ile de desteklenmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, kinetik modelleme sonuçları hidrojen adsorpsiyonunun MOF-5 ve fulleren modifiye edilmiş hibritlerde fiziksel adsorpsiyon karakterini koruduğunu göstermektedir. PSO modelinin sağladığı üstün uyum ve düşük hata oranları, adsorpsiyon hızının erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin doluluk derecesi tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. İzoterm analizleri, adsorpsiyon ısıları sonuçları ve yapı–performans ilişkileri birlikte değerlendirildiğinde, hidrojen depolama davranışının yalnızca adsorpsiyon bölgesi miktarına değil, bu bölgelerin erişilebilirliğine ve kullanım etkinliğine de bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Bu bağlamda hidrojen depolama performansı; erişilebilir mikrogözenekler, MOF–fulleren arayüz bölgeleri ve gözenek içi dolum süreçlerinin ortak etkisiyle şekillenmektedir.

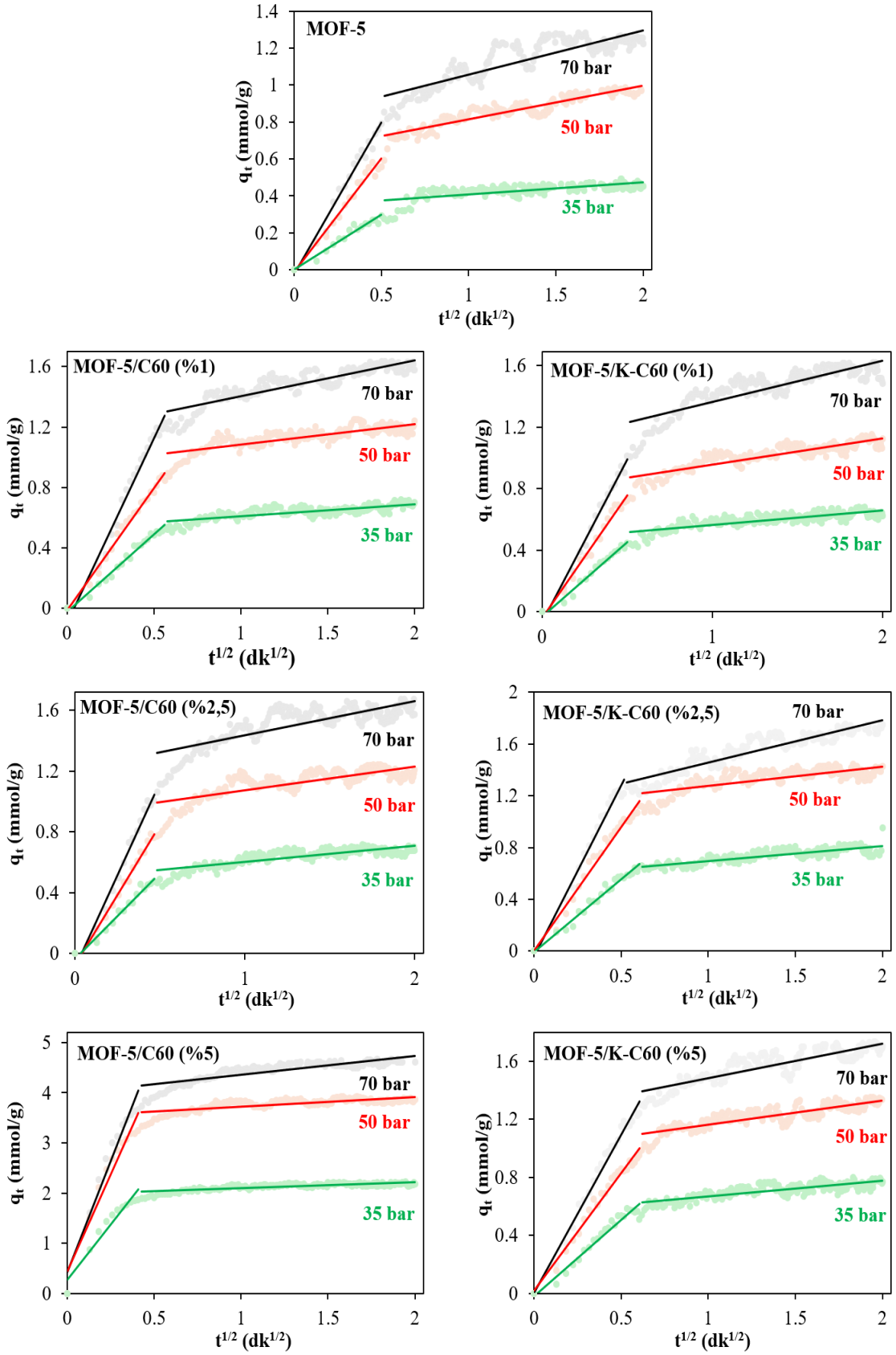
3.2.6 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon kinetiğinde hız belirleyici basamakların ortaya konulması, hidrojen depolama mekanizmasının anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir. Genel olarak hidrojen

adsorpsiyonu; gaz fazından adsorban yüzeyine taşınım, yüzey adsorpsiyonu, gözenek içi difüzyon ve adsorpsiyon bölgelerinin dolumu gibi birbirini takip eden basamaklardan oluşmaktadır. Bu süreçlerden hangisinin adsorpsiyon hızını kontrol ettiğini belirlemek amacıyla deneysel veriler Boyd, Weber–Morris ve Avrami modelleri kullanılarak analiz edilmiş, elde edilen kinetik parametreler Tablo 3.11’de ve Weber–Morris eğrileri Şekil 3.15’te sunulmuştur.

Tablo 3.11: MOF tabanlı adsorbentlerin deneysel verilerinin Boyd, Weber-Morris ve Avrami kinetik modellerinin karşılaştırmaları

Örnekler	Basınç (bar)	Boyd R^2	Weber-Morris				Avrami		
			R^2_1	k_1	R^2_2	k_2	R^2	n	K_{Av}
MOF-5	70	0,5657	0,9778	1,633	0,7506	0,239	0,8935	0,442	1,54
	50	0,5692	0,9691	1,220	0,8459	0,183	0,9154	0,450	1,56
	35	0,4184	0,9508	0,591	0,4816	0,065	0,7977	0,377	1,51
C60	70	0,5321	0,9682	1,876	0,8107	0,283	0,8491	0,440	1,55
	50	0,6798	0,9185	1,358	0,5456	0,164	0,8222	0,424	1,66
	35	0,6064	0,9077	0,704	0,7076	0,114	0,7806	0,359	1,47
K-C60	70	0,5764	0,9857	2,127	0,7313	0,268	0,8922	0,509	1,82
	50	0,4706	0,9770	1,594	0,7609	0,170	0,8802	0,410	1,64
	35	0,6194	0,9785	0,970	0,6446	0,092	0,8235	0,377	1,54
MOF-5/C60 (%1)	70	0,5031	0,9814	2,639	0,8483	0,327	0,7158	0,455	1,49
	50	0,4351	0,9759	1,906	0,5737	0,155	0,7611	0,421	1,80
	35	0,4425	0,9756	1,119	0,7026	0,112	0,8102	0,391	1,53
MOF-5/C60 (%2,5)	70	0,4254	0,9821	2,180	0,7524	0,240	0,7863	0,469	1,63
	50	0,4045	0,9782	1,620	0,7327	0,175	0,8559	0,459	1,80
	35	0,4759	0,9558	1,053	0,6792	0,112	0,8413	0,402	1,42
MOF-5/C60 (%5)	70	0,3897	0,9755	2,256	0,7483	0,287	0,8914	0,416	1,51
	50	0,2808	0,9765	1,427	0,8169	0,275	0,9358	0,430	1,30
	35	0,3177	0,9567	0,844	0,7814	0,120	0,8677	0,390	1,31
MOF-5/K-C60 (%1)	70	0,5070	0,9795	2,449	0,7851	0,237	0,8957	0,453	1,81
	50	0,5110	0,9871	1,620	0,6507	0,135	0,8409	0,398	1,72
	35	0,4628	0,9814	1,026	0,6189	0,081	0,8124	0,346	1,54
MOF-5/K-C60 (%2,5)	70	0,8431	0,9789	2,441	0,6301	0,224	0,8264	0,433	1,87
	50	0,5701	0,9811	1,840	0,5874	0,157	0,8072	0,428	1,91
	35	0,5043	0,9755	1,128	0,6725	0,107	0,8512	0,364	1,58
MOF-5/K-C60 (%5)	70	0,5931	0,9493	8,839	0,7188	0,370	0,9114	0,314	2,75
	50	0,4186	0,9330	7,698	0,5585	0,184	0,7455	0,264	3,05
	35	0,5043	0,9265	4,408	0,6408	0,115	0,8041	0,260	2,94



Şekil 3.15: Farklı basınçlarda MOF-5 tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber-Morris intrapartikül difüzyon eğrileri

Boyd modeli sonuçları incelendiğinde, tüm örneklerde regresyon katsayılarının nispeten düşük olduğu görülmektedir. Boyd modeline göre adsorpsiyon hızının tamamen dış film difüzyonu tarafından kontrol edildiği sistemlerde doğrusal ilişkinin yüksek korelasyon göstermesi ve orijinden geçmesi beklenmektedir. Ancak mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar bu koşulların sağlanmadığını göstermektedir. Bu durum, hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca dış kütle transferi ile açıklanamayacağını ve film difüzyonunun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını ortaya koymaktadır. Başka bir ifadeyle, Boyd modeli sonuçları film difüzyonunun adsorpsiyon sürecine katkı sağladığını, ancak tek başına tüm kinetik davranışı açıklamakta yetersiz kaldığını göstermektedir. MOF tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde adsorpsiyon davranışının gözenek boyutu, gözenek hacmi, yüzey alanı, adsorpsiyon enerjisi ve erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri gibi yapısal faktörlerden önemli ölçüde etkilendiği bildirilmektedir (Frost et al., 2006; Suh et al., 2011 and 2013).

Adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin daha ayrıntılı bilgiler Weber–Morris parçacık içi difüzyon modeli ile elde edilmiştir. Şekil 3.15'te örneklere ait verilen $q_t-t^{1/2}$ eğrileri iki belirgin doğrusal bölgenin bulunduğunu göstermektedir. İlk doğrusal bölge için elde edilen regresyon katsayılarının oldukça yüksek olması ($R^2 = 0,9263-0,9871$), adsorpsiyonun başlangıç aşamasında hidrojen taşınımının düzenli ve hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu aşama, hidrojen moleküllerinin adsorban yüzeyine ulaşması ve erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin hızla doldurulması ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık ikinci doğrusal bölge için elde edilen regresyon katsayılarının belirgin şekilde düşmesi ($R^2 = 0,4816-0,8483$), sistem dengeye yaklaştıkça adsorpsiyon sürecinin daha karmaşık hale geldiğini ve farklı taşınım dirençlerinin devreye girdiğini göstermektedir. Bu davranış, başlangıçta kolay erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin doldurulmasını takiben hidrojen moleküllerinin daha derindeki veya enerjetik olarak farklı adsorpsiyon bölgelerine taşınmasıyla açıklanabilir.

Weber–Morris eğrilerinin hiçbir örnekte tek bir doğrusal bölgeden oluşmaması ve doğruların orijinden geçmemesi, parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon sürecine önemli katkı sağlamakla birlikte tek hız belirleyici basamak olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla hidrojen adsorpsiyonu, dış yüzey adsorpsiyonu, gözenek içi difüzyon ve dengeye yaklaşan yavaş gözenek dolumu aşamalarını içeren çok basamaklı bir mekanizma ile gerçekleşmektedir. İlk doğrusal bölge hidrojen moleküllerinin adsorban yüzeyindeki kolay erişilebilir aktif bölgelere hızlı taşınmasını ve yüzey adsorpsiyonunu temsil ederken, ikinci doğrusal bölge

hidrojenin mikrogözenek ve daha derin gözenek bölgelerine difüzyonu ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde, MOF ve karbon/MOF hibrit sistemlerinde hidrojen adsorpsiyon davranışının gözenek mimarisi, gözenek bölgeleri arasındaki difüzyon süreçleri ve adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliğinden önemli ölçüde etkilendiği bildirilmiştir (Jiang et al., 2013; Rostami et al., 2018). Bu sonuçlar, mevcut sistemde hidrojen depolama performansının yalnızca toplam gözenek hacmi ile değil, aynı zamanda hidrojen moleküllerinin gözenek ağı içerisinde taşınabilme kabiliyeti ve adsorpsiyon bölgelerine erişilebilirliği ile de yakından ilişkili olduğunu göstermektedir.

Avrami modeli sonuçları da bu yorumu desteklemektedir. Tüm örneklerde Avrami üssü n_{Av} değerlerinin 0,260–0,509 aralığında ve birden küçük olduğu belirlenmiştir. Literatürde $n < 1$ değerleri, adsorpsiyon hızının basit bir yüzey reaksiyonu ile açıklanamadığını ve difüzyon katkılı bir adsorpsiyon mekanizmasının etkili olduğunu göstermektedir (Fatima et al., 2023). Bu nedenle elde edilen sonuçlar, hidrojen adsorpsiyonunun tek bir elementer adsorpsiyon olayı yerine, farklı taşınım ve dolun süreçlerinin ortak etkisiyle gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Özellikle n değerlerinin tüm örneklerde belirgin biçimde 1'in altında kalması, adsorpsiyon ilerledikçe hızın sistematik olarak azaldığını ve hidrojen moleküllerinin zamanla daha sınırlı sayıdaki erişilebilir adsorpsiyon bölgelerine yöneldiğini göstermektedir. Bu durum aynı zamanda adsorpsiyon sürecinin tek tip ve homojen bir yüzey reaksiyonundan ziyade, farklı erişilebilirliklere ve farklı bağlanma enerjilerine sahip adsorpsiyon bölgelerinin kademeli olarak doldurulduğunu göstermektedir. Bu davranış, ilk aşamada hızlı gözenek dolunu ve daha sonraki aşamalarda giderek yavaşlayan difüzyon kontrollü taşınım mekanizması ile uyumludur. Avrami regresyon katsayılarının orta düzeyde olması ($R^2 = 0,7158–0,9154$) ise modelin sürecin genel eğilimini açıklayabildiğini ancak adsorpsiyon mekanizmasının tamamını tek başına temsil edemediğini göstermektedir. Bu durum Weber–Morris analizlerinde gözlenen çok aşamalı davranış ile tamamen uyumludur.

Basınç etkisi incelendiğinde, 35, 50 ve 70 bar koşullarında elde edilen Boyd, Weber–Morris ve Avrami parametrelerinin aynı genel eğilimi koruduğu görülmektedir. Bu durum, çalışma basıncı değişse bile hidrojen adsorpsiyon mekanizmasının temel karakterinin değişmediğini göstermektedir. Başka bir ifadeyle, basınç artışı adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını artırmasına rağmen, hız belirleyici mekanizmanın niteliğinde belirgin bir değişim meydana gelmemektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon sürecinin basınçtan bağımsız olarak aynı fiziksel taşınım mekanizmaları tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Elde edilen mekanistik sonuçlar, izoterm analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde daha anlamlı hale gelmektedir. Bir önceki bölümde Toth ve Dual-Langmuir modellerinin deneysel verileri en yüksek doğrulukla tanımladığı gösterilmiştir. Toth modelinden elde edilen yüksek uyum değerleri, adsorpsiyon bölgelerinin enerjetik açıdan heterojen olduğunu ortaya koyarken, Dual-Langmuir modelinin üstün performansı yüzeyde farklı bağlanma enerjilerine sahip birden fazla adsorpsiyon ortamının bulunduğunu göstermektedir. Kinetik analizlerde gözlenen çok aşamalı taşınım davranışı da bu enerji heterojenliği ile uyumludur. Başka bir ifadeyle, hidrojen molekülleri adsorpsiyon süreci boyunca yalnızca tek tip adsorpsiyon bölgelerine değil, farklı erişilebilirlik ve enerji seviyelerine sahip adsorpsiyon ortamlarına taşınmaktadır. Adsorpsiyon ısısı sonuçları da bu yorumu desteklemektedir. MOF-5/fulleren hibritlerinde hesaplanan adsorpsiyon ısısı değerlerinin yaklaşık 5–6,5 kJ mol⁻¹ aralığında bulunması, hidrojen depolama mekanizmasının tipik fızisorpsiyon karakteri taşıdığını göstermektedir. Bu değerler, MOF sistemleri için literatürde bildirilen hidrojen adsorpsiyon enerjileriyle uyumludur ve hidrojen depolamasının kimyasal bağ oluşumundan ziyade zayıf Van der Waals etkileşimleriyle gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Murray et al., 2009). Dolayısıyla Weber–Morris ve Avrami analizlerinde gözlenen çok aşamalı davranış, kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmamakta; hidrojen moleküllerinin farklı erişilebilirliklere sahip adsorpsiyon bölgelerine taşınmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları (2020), hidrojen depolama kapasitesinin yalnızca toplam gözenek hacmi ile açıklanamayacağını; gözenek geometrisi, gözenek doluluk oranı (pore occupancy) ve gözenek mimarisinin de adsorpsiyon performansını önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir (Zhang et al., 2020).

Genel olarak değerlendirildiğinde, MOF-5/fulleren hibritlerinde hidrojen adsorpsiyonu tek basamaklı bir süreç değildir. Boyd, Weber–Morris ve Avrami analizleri birlikte değerlendirildiğinde hidrojen adsorpsiyonunun önce kolay erişilebilir yüzey ve gözenek giriş bölgelerinin hızlı dolumu ile başladığı, ardından hidrojen moleküllerinin mikrogözenekler ve MOF-5/fulleren arayüzlerinde bulunan enerjetik olarak heterojen adsorpsiyon bölgelerine difüzyon destekli taşınmasıyla devam ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu mekanizma; Toth ve Dual-Langmuir modellerinin ortaya koyduğu enerji heterojenliği, adsorpsiyon ısısı analizlerinden belirlenen fızisorpsiyon karakteri ve yapı–performans analizlerinde mezogözenek hacmi ile elde edilen güçlü korelasyonlar ile tamamen uyumludur. Özellikle her iki hibrit seride de en yüksek hidrojen depolama kapasitesinin en

yüksek yüzey alanına sahip örneklerde değil, optimum fulleren yüklemesine sahip örneklerde elde edilmesi, depolama performansının yalnızca adsorpsiyon bölgesi miktarı tarafından değil, bu bölgelerin erişilebilirliği ve kullanım verimliliği tarafından da kontrol edildiğini göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, farklı oranlarda (%1, %2,5 ve %5) C60 ve K-C60 katkılanmış MOF-5 tabanlı hibrit nanokompozitler başarıyla sentezlenmiş ve hidrojen depolama performansları kapsamlı olarak değerlendirilmiştir. Yapısal ve tekstürel analizler, fulleren katkısına rağmen MOF-5'in karakteristik kristal yapısının ve temel iskelet bütünlüğünün korunduğunu, buna karşın gözenek yapısı ve adsorpsiyon ortamında önemli değişikliklerin meydana geldiğini göstermiştir.

Hidrojen adsorpsiyon sonuçları, MOF-5/C60 (%1) ve MOF-5/K-C60 (%1) örneklerinin sırasıyla 3,38 ve 3,35 wt% hidrojen depolama kapasitesine ulaştığını ve MOF-5'e göre yaklaşık %88 ve %86 oranında kapasite artışı sağladığını göstermiştir. Buna karşılık daha yüksek fulleren yüklemelerinde hidrojen depolama kapasitesinin azalması, hidrojen depolama performansının yalnızca yüzey alanı, toplam gözenek hacmi veya katkı miktarı tarafından belirlenmediğini açıkça ortaya koymuştur.

İzoterm analizlerinde Toth ve Dual-Langmuir modelleri deneysel verileri en yüksek uyumla temsil etmiştir. Bununla birlikte, Akaike Bilgi Kriteri (AIC) değerlendirmeleri hibrit örneklerin çoğunda Toth modelinin daha düşük bilgi kaybı ile daha uygun bir temsil sağladığını göstermiştir. Bu sonuç, hidrojen adsorpsiyonunun baskın olarak geniş bir enerji dağılımına sahip heterojen adsorpsiyon ortamlarında gerçekleştiğini ve sistemin ideal homojen yüzey davranışından belirgin şekilde saptığını ortaya koymaktadır. Dual-Langmuir modelinin başarılı performansı ise MOF-5 gözenekleri ile MOF-5/fulleren arayüzlerinde bulunan farklı adsorpsiyon ortamlarının adsorpsiyon davranışına katkı sağlayabildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon ısısı değerlerinin yaklaşık 5–6,5 kJ mol⁻¹ aralığında bulunması, hidrojen depolama mekanizmasının baskın olarak fizisorpsiyon karakteri taşıdığını doğrulamıştır.

Kinetik analizlerde tüm örneklerde PSO modelinin en yüksek uyumu göstermesi, adsorpsiyon hızının erişilebilir adsorpsiyon bölgelerinin doluluk derecesi tarafından kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Boyd, Weber–Morris ve Avrami analizleri ise hidrojen adsorpsiyonunun tek basamaklı bir süreç olmadığını; başlangıçta hızlı yüzey adsorpsiyonu ve gözenek girişlerinin dolumu ile başlayan sürecin, daha sonra gözenek içi difüzyon ve dengeye yaklaşan yavaş gözenek dolumu ile devam ettiğini göstermiştir. Özellikle Avrami

üssünün tüm örneklerde birden küçük olması ve Weber–Morris eğrilerinin iki aşamalı davranış sergilemesi, hidrojen adsorpsiyonunun difüzyon katkılı çok basamaklı bir mekanizma ile gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Genel olarak elde edilen sonuçlar, MOF-5 tabanlı sistemlerde hidrojen depolama performansının yalnızca yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi ile açıklanamayacağını göstermiştir. Optimum fulleren yüklemesinde elde edilen kapasite artışı; erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri, mezogözenek destekli taşınım yolları ve adsorpsiyon ortamının enerjetik heterojenliğinin birlikte optimize edilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca fulleren katkısının yeni bir kristal faz oluşturmaktan ziyade adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliğini ve enerji dağılımını değiştirdiği anlaşılmıştır. Bu çalışma, MOF tabanlı hidrojen depolama malzemelerinde arayüz mühendisliğinin yüzey alanı artırma stratejilerinin ötesinde etkili bir tasarım yaklaşımı olabileceğini ortaya koymakta ve fulleren destekli hibrit yapıların yeni nesil yüksek performanslı hidrojen depolama adsorbanlarının geliştirilmesi için umut verici bir platform sunduğunu göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

- Aba, M. M., Sauer, I. L., Amado, N. B.** (2024). Comparative review of hydrogen and electricity as energy carriers for the energy transition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 57, 660-678.
- Aghili, S., Panjepour, M., Ghiaci, M.** (2022). Degradation mechanism and oxidation kinetics of C60 fullerene. *Diamond and Related Materials*, 124, 108943.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M.** (2004). Removal of acid yellow 49 from aqueous solution by adsorption.
- 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.
- Anum, A., Nazir, M. A., Ibrahim, S. M., Shah, S. S. A., Tahir, A. A., Malik, M., Wattoo, M. A., Rehman, A. U.** (2023). Synthesis of bi-metallic-sulphides/MOF-5@graphene oxide nanocomposites for the removal of hazardous moxifloxacin. *Catalysts*, 13(6), 984.
- Ates, A., Hatipoglu, H.** (2021). Evaluation of stability and catalytic activity in supercritical water of zinc oxide samples prepared by the sol–gel method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(12), 4581-4593.
- Aydın, İ.** (2013). Balıkesir’de Rüzgâr Enerjisi. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 18(29), 29-50.
- Azizian, S.** (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52.
- Bachs-Herrera, A., Yousefzade, O., del Valle, L. J., Puiggali, J.** (2021). Melt electrospinning of polymers: blends, nanocomposites, additives and applications. *Applied Sciences*, 11(4), 1808.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Xiao-Ming, C., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J.** (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry. Chimie Pure et Appliquee*, 85(8), 1715-1724.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Belof, J. L., Stern, A. C., Space, B.** (2008). An accurate and transferable intermolecular diatomic hydrogen potential for condensed phase simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(8), 1332-1337.
- Bhaskar, A., Muduli, R. C., Kale, P.** (2025). Prediction of hydrogen storage in metal hydrides and complex hydrides: A supervised machine learning approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 98, 1212-1225.
- Bhatia, S. K., Myers, A. L.** (2006). *Optimum conditions for adsorptive storage*. Langmuir, 22(4), 1688–1700.
- Bicil, Z.** (2026). Adsorption kinetics and mechanism of hydrogen on pristine and functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Fuel*, 403, 136130.
- Bordiga, S., Vitillo, J. G., Ricchiardi, G., Regli, L., Cocina, D., Zecchina, A., Arstad, B., Bjørgen, M., Hafizovic, J., Lillerud, K. P.** (2005). Interaction of hydrogen with MOF-5. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(39), 18237-18242.
- Broom, D. P.** (2007). The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4871-4888.
- Broom, D. P.** (2011). *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties* (Vol. 1). London: Springer.
- Burgaz, E., Erciyes, A., Andac, M., Andac, O.** (2019). Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods. *Inorganica Chimica Acta*, 485, 118-124.
- Butova, V. V. E., Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A., Lamberti, C. J. R. C. R.** (2016). Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, 85(3), 280-307.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Cabria, I., Lopez, M. J., Alonso, J. A.** (2008). Shape of the hydrogen adsorption regions of MOF-5 and its impact on the hydrogen storage capacity. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 78(20), 205432.
- Cataldo, F.** (2002). The impact of a fullerene-like concept in carbon black science. *Carbon*, 40(2), 157-162.
- Chahine, R., Bose, T. K.** (1994). Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 19(2), 161-164.
- Chandra, S., Mkia, A.R., Abdellattif, M.H., Abosaoda, M.K., Roopashree, R., Ray, S. ve Pramanik, A.** (2025). Preparation and enhancement of electrochemical hydrogen adsorption of IRMOF-1/Cd/reduced graphene oxide nanocomposite. *Diamond and Related Materials*, 112888.
- Chen, B., Wang, X., Zhang, Q., Xi, X., Cai, J., Qi, H. ve Fang, M.** (2010). Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. *Journal of Materials Chemistry*, 20(18), 3758–3767.
- Chen, W. L., Alagarsamy, S., Liao, Y. C.** (2025). Sustainable recycling and reutilization of carbon-based materials: from waste to high-value applications. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 106283.
- Chien, A. C., Chuang, S. S.** (2011). Static and dynamic hydrogen adsorption on Pt/AC and MOF-5. *International journal of hydrogen energy*, 36(10), 6022-6030.
- Chueh, C. C., Chen, C. I., Su, Y. A., Konnerth, H., Gu, Y. J., Kung, C. W., Wu, K. C. W.** (2019). Harnessing MOF materials in photovoltaic devices: recent advances, challenges, and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(29), 17079-17095.
- Cubillas, P., Anderson, M. W., Attfield, M. P.** (2012). Crystal Growth Mechanisms and Morphological Control of the Prototypical Metal–Organic Framework MOF-5 Revealed by Atomic Force Microscopy. *Chemistry—A European Journal*, 18(48), 15406-15415.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Çakır, Ü., Kestel, F., Kızılduman, B. K., Bicil, Z., Doğan, M.** (2021). Multi walled carbon nanotubes functionalized by hydroxyl and Schiff base and their hydrogen storage properties. *Diamond and Related Materials*, 120, 108604.
- Çakır, Ü., Doğan, M., Kizilduman, B. K., Bicil, Z.** (2025). Functionalized and Schiff base based multi walled carbon nanotubes for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177290.
- Çalışır, Ü., Çiçek, B., Doğan, M.** (2021). Microwave-assisted cross-coupling synthesis of aryl functionalized MWCNTs and investigation of hydrogen storage properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(11), 899-906.
- 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.
- Dinçer, İ., Eroğlu, İ., Öztürk, M.** (2021). *Türkiye için hidrojen teknolojileri yol haritası*. Hidrojen Teknolojileri Derneği.
- Doğan, M., Alkan, M.** (2003). Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *Journal of colloid and interface science*, 267(1), 32-41.
- Doğan, M., Kalafat, M. Y., Kizilduman, B. K., Bicil, Z., Turhan, Y., Yanmaz, E., Duman, B.** (2025a). Hydrogen storage analysis of fullerene and defective fullerenes: The first experimental study. *Fuel*, 390, 134705.
- Doğan, Z. S., Doğan, E. E., Bicil, Z., Kizilduman, B. K.** (2025b). The effect of Li-doping and doping methods to hydrogen storage capacities of some carbonaceous materials. *Fuel*, 396, 135280.
- Dong, J., Wang, X., Xu, H., Zhao, Q., Li, J.** (2007). Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4998-5004.
- Dusabirane, E., Elkady, M., Nasr, M., Shokry, H.** (2026). Green synthesis of MWCNTs@ MOF-5 nano-hybrid derived from plastic waste materials for selective acidic harmful gas sensing. *Sensors and Actuators A: Physical*, 402, 117625.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Düren, T., Snurr, R. Q. (2004). Assessment of isorecticular metal– organic frameworks for adsorption separations: a molecular simulation study of methane/n-butane mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 15703-15708.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schueth, F. (2009). Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36), 6608-6630.
- Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., Snurr, R. Q., Nguyen, S. T., Yazaydin, A. Ö., Hupp, J. T. (2012). Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15016-15021.
- Farjadian, F., Abbaspour, S., Sadatlu, M. A. A., Mirkiani, S., Ghasemi, A., Hoseini-Ghahfarokhi, M., Mozaffari, N., Karimi, M., Hamblin, M. R. (2020). Recent developments in graphene and graphene oxide: Properties, synthesis, and modifications: A review. *ChemistrySelect*, 5(33), 10200-10219.
- Fatima, S. S., Borhan, A., Ayoub, M., Ghani, N. A. (2023). Modeling of CO₂ adsorption on surface-functionalized rubber-seed shell activated carbon: isotherm and kinetic analysis. *Processes*, 11(10), 2833.
- Feng, Y., Jiang, H., Chen, M., Wang, Y. (2013). Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure. *Powder technology*, 249, 38-42.
- Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191-214.
- Frost, H., Düren, T., Snurr, R. Q. (2006). Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal– organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(19), 9565-9570.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Gandara-Loe, J., Souza, B. E., Missyul, A., Giraldo, G., Tan, J. C., Silvestre-Albero, J.** (2020). MOF-based polymeric nanocomposite films as potential materials for drug delivery devices in ocular therapeutics. *ACS applied materials & interfaces*, 12(27), 30189-30197.
- Getman, R. B., Bae, Y. S., Wilmer, C. E., Snurr, R. Q.** (2012). Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 703-723.
- Ghosh, T. K., Prelas, M. A.** (2009). *Energy Resources and Systems: Volume 1: Fundamentals and Non-Renewable Resources*. Springer Netherlands.
- Głowniak, S., Szcześniak, B., Choma, J., Jaroniec, M.** (2021). Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks. *Materials Today*, 46, 109-124.
- Gómez, J. A., Santos, D. M.** (2023). The status of on-board hydrogen storage in fuel cell electric vehicles. *Designs*, 7(4), 97.
- Grabda, M., Oleszek-Kudlak, S., Shibata, E., Nakamura, T.** (2011). Vaporization of zinc during thermal treatment of ZnO with tetrabromobisphenol A (TBBPA). *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 473-479.
- Gupta, R. B. (Ed.).** (2008). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. CRC press.
- Haider, J., Shahzadi, A., Akbar, M. U., Hafeez, I., Shahzadi, I., Khalid, A., Ashfaq, A., Ahmad, S. O. A., Dilpazir, S., Imran, M., Ikram, M., Ali, G., Khan, M., Khan, Q., Maqbool, M.** (2022). A review of synthesis, fabrication, and emerging biomedical applications of metal-organic frameworks. *Biomaterials advances*, 140, 213049.
- He, Y., Song, C., Ling, Y., Wu, C., Krishna, R., Chen, B.** (2014). A new MOF-5 homologue for selective separation of methane from C2 hydrocarbons at room temperature. *Appl Materials*, 2(12).
- Heredia, D. A., Durantini, A. M., Durantini, J. E., Durantini, E. N.** (2022). Fullerene C60 derivatives as antimicrobial photodynamic agents. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 51, 100471.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Hirscher, M.** (2011). Hydrogen storage by cryoadsorption in ultrahigh-porosity metal–organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(3), 581-582.
- Hirscher, M., Panella, B. ve Schmitz, B.** (2010). Metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(3), 335–339.
- Ho, Y. S., McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hoskins, B. F., Robson, R.** (1989). Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society*, 111(15), 5962-5964.
- Jabbari, V., Veleta, J. M., Zarei-Chaleshtori, M., Gardea-Torresdey, J., Villagrán, D.** (2016). Green synthesis of magnetic MOF@ GO and MOF@ CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 304, 774-783.
- Jiang, H., Feng, Y., Chen, M., Wang, Y.** (2013). Synthesis and hydrogen-storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity. *International journal of hydrogen energy*, 38(25), 10950-10955.
- Jörissen, L.** (2012). Prospects of hydrogen as a Future Energy Carrier. In *Fuel Cells in the Waste-to-Energy Chain: Distributed Generation Through Non-Conventional Fuels and Fuel Cells* (pp. 189-203). London: Springer London.
- Kaneko, K.** (1994). Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. *Journal of membrane science*, 96(1-2), 59-89.
- Karadaş, M., Duman, G., Doğan, M., Turhan, Y., Karayıldırım, T.** (2026). Hydrogen storage performance of porous carbons from waste Cotton: Activation strategies, isotherm and kinetic analyses. *Fuel*, 409, 137820.
- Karaman, F. K.** (2021). Organomodifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sentezi ve Hidrojen Depolamada Kullanımı (Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi).

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Karavelioğlu, D.** (2019). Hibrid Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanıldığı Mobil Sistem Tasarımı (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 587176)
- Karimzadeh, Z., Javanbakht, S., Namazi, H.** (2018). Carboxymethylcellulose/MOF-5/Graphene oxide bio-nanocomposite as antibacterial drug nanocarrier agent. *BioImpacts: BI*, 9(1), 5.
- Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., Long, J. R.** (2007). Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O (1, 4-benzenedicarboxylate) 3 (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*, 129(46), 14176-14177.
- 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.
- Kim, D., Kim, J., Jung, D. H., Lee, T. B., Choi, S. B., Yoon, J. H., Kim, J., Choi, K., Choi, S. H.** (2007). Quantitative structure–uptake relationship of metal–organic frameworks as hydrogen storage material. *Catalysis today*, 120(3-4), 317-323.
- Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. I.** (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.
- Klebanoff, L. (Ed.).** (2016). *Hydrogen storage technology: materials and applications*. CRC Press.
- Kolotilov, S. V., Pavlishchuk, V. V.** (2009). Effect of structural and thermodynamic factors on the sorption of hydrogen by metal–organic framework compounds. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 45(2), 75-97.
- Konnerth, H., Matsagar, B. M., Chen, S. S., Precht, M. H., Shieh, F. K., Wu, K. C. W.** (2020). Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production. *Coordination Chemistry Reviews*, 416, 213319.
- Kukulka, W., Cendrowski, K., Mijowska, E.** (2019). Electrochemical performance of MOF-5 derived carbon nanocomposites with 1D, 2D and 3D carbon structures. *Electrochimica Acta*, 307, 582-594.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. C.** (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23-24), 3042-3066.
- Langmi, H. W., Ren, J., Musyoka, N. M.** (2016). Metal–organic frameworks for hydrogen storage. In *Compendium of Hydrogen Energy* (pp. 163-188). Woodhead Publishing.
- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., Bessarabov, D.** (2014). Hydrogen storage in metal-organic frameworks: a review. *Electrochimica Acta*, 128, 368-392.
- Langmi, H. W., Walton, A., Al-Mamouri, M. M., Johnson, S. R., Book, D., Speight, J. D., Edwards, P. P., Gameson, I., Anderson, P. A., Harris, I. R.** (2003). Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO. *Journal of Alloys and Compounds*, 356, 710-715.
- Latroche, M., Surblé, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Llewellyn, P. L., Lee, J. H., Chang, J. S., Jhung, S. H., Férey, G.** (2006). Hydrogen storage in the giant-pore metal–organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angewandte Chemie*, 118(48), 8407-8411.
- Lee, C. C., Chen, C. I., Liao, Y. T., Wu, K. C. W., Chueh, C. C.** (2019). Enhancing efficiency and stability of photovoltaic cells by using perovskite/Zr-MOF heterojunction including bilayer and hybrid structures. *Advanced Science*, 6(5), 1801715.
- Li, H., Shi, W., Zhao, K., Li, H., Bing, Y., Cheng, P.** (2012). Enhanced hydrostability in Ni-doped MOF-5. *Inorganic chemistry*, 51(17), 9200-9207.
- Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P., Dong, J.** (2009). Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5. *international journal of hydrogen energy*, 34(3), 1377-1382.
- Li, Y., Yang, R. T.** (2006). Significantly enhanced hydrogen storage in metal– organic frameworks via spillover. *Journal of the American Chemical Society*, 128(3), 726-727.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Lin, X., Jia, J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Schröder, M.** (2008). Metal-organic framework materials for hydrogen storage. *Solid-State Hydrogen Storage*, 288-312.
- Lintaruk, M. S., Horbenyuk, I. P.** (2025). Fullerenes and Their Derivatives as Functional Materials for the Detection of Diverse Analytes: Recent Update. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 100661.
- Liu, J., Cui, L., Losic, D.** (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta biomaterialia*, 9(12), 9243-9257.
- Liu, Y., Ng, Z., Khan, E. A., Jeong, H. K., Ching, C. B., Lai, Z.** (2009). Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3), 296-301.
- Lochan, R. C., Head-Gordon, M.** (2006). Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: the role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(12), 1357-1370.
- Lopez-Corral, I., Germán, E., Juan, A., Volpe, M. A., Brizuela, G. P.** (2012). Hydrogen adsorption on palladium dimer decorated graphene: a bonding study. *international journal of hydrogen energy*, 37(8), 6653-6665.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M.** (2012). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Springer Science & Business Media.
- Madumo, T. M., Zikalala, S. A., Gumbi, N. N., Mishra, S. B., Ntsendwana, B., Nxumalo, E. N.** (2023). Development of nitrogen-doped graphene/MOF nanocomposites towards adsorptive removal of Cr (VI) from the wastewater of the Herbert Bickley treatment works. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100794.
- Marsh, H.** (1987). Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—a critique. *Carbon*, 25(1), 49-58.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Mattesini, M., Soler, J. M., Yndurain, F.** (2006). Ab initio study of metal-organic framework-5 Zn 4 O (1, 4-benzenedicarboxylate) 3: An assessment of mechanical and spectroscopic properties. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(9), 094111.
- McAlister, R.** (1999). Solar hydrogen: powering the new millennium. *The World & I*, 14(1), 164.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., Rosen, M. A.** (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renewable and sustainable energy reviews*, 9(3), 255-271.
- Ming, Y., Kumar, N., Siegel, D. J.** (2017). Water adsorption and insertion in MOF-5. *ACS omega*, 2(8), 4921-4928.
- Ming, Y., Purewal, J., Yang, J., Xu, C., Veenstra, M., Gaab, M., Müller, U., Siegel, D. J.** (2016). Stability of MOF-5 in a hydrogen gas environment containing fueling station impurities. *international journal of hydrogen energy*, 41(22), 9374-9382.
- Mirzaei, S., LotfiKatooli, L., Ahmadpour, A., Shahrak, M. N., Haghbin, M. R., Arami-Niya, A.** (2024). Enhancing energy carrier gas storage: Novel MOF-decorated carbons with high affinity toward methane and hydrogen. *Chemical Engineering Research and Design*, 203, 419-430.
- Mittal, V. (Ed.).** (2015). *Synthesis techniques for polymer nanocomposites*. John Wiley & Sons.
- Moghadam, P. Z., Li, A., Liu, X. W., Bueno-Perez, R., Wang, S. D., Wiggan, S. B., Wood, P. A., Fairen-Jimenez, D.** (2020). Targeted classification of metal–organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). *Chemical science*, 11(32), 8373-8387.
- Mousavi, S. M., Kalashgrani, M. Y., Tsai, M. K., Chiang, W. H.** (2025). Carbon-based materials derived from green and sustainable chemistry: Current perspectives for electrocatalysis and energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 222, 116001.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Murray, L. J., Dincă, M., Long, J. R.** (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294-1314.
- Nikolaidis, P., Poullikkas, A.** (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611
- O’Connell, M. J. (Ed.).** (2018). *Carbon nanotubes: Properties and applications*. CRC Press.
- Onyancha, R. B., Ukhurebor, K. E., Aigbe, U. O., Osibote, O. A., Kusuma, H. S., Darmokoesoemo, H.** (2022). A methodical review on carbon-based nanomaterials in energy-related applications. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 4438286.
- Öner, H.** (2023). Metal Oksit Destekli Bimetalik Kobalt Katalizörleri ile Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 816814).
- Panella, B., Hirscher, M., Pütter, H., Müller, U.** (2006). Hydrogen adsorption in metal–organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. *Advanced Functional Materials*, 16(4), 520-524.
- Park, S. J., Kim, B. J., Lee, Y. S., Cho, M. J.** (2008). Influence of copper electroplating on high pressure hydrogen-storage behaviors of activated carbon fibers. *International journal of hydrogen energy*, 33(6), 1706-1710.
- Petit, C., Bandosz, T. J.** (2009). MOF–graphite oxide nanocomposites: surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia. *Journal of Materials Chemistry*, 19(36), 6521-6528.
- Popov, V. N.** (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3), 61-102.
- Prakash, M., Elango, M., Subramanian, V.** (2011). Adsorption of hydrogen molecules on the alkali metal ion decorated boric acid clusters: a density functional theory investigation. *International journal of hydrogen energy*, 36(6), 3922-3931.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Purewal, J., Liu, D., Sudik, A., Veenstra, M., Yang, J., Maurer, S., Müller, U., Siegel, D. J. (2012). Improved hydrogen storage and thermal conductivity in high-density MOF-5 composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(38), 20199-20212.
- Qian, Y., Zhang, F., Pang, H. (2021). A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: synthesis and applications. *Advanced Functional Materials*, 31(37), 2104231.
- Qin, Y., Xu, J., Liang, Z., Teng, H., Zhan, D., Xu, H. (2025). Raman spectroscopy of fullerenes: from C60 to functionalized derivatives. *Molecules*, 30(3), 738.
- Ravichandran, K., Praseetha, P. K., Arun, T., Gobalakrishnan, S. (2018). Synthesis of nanocomposites. In *Synthesis of inorganic nanomaterials* (pp. 141-168). Woodhead Publishing.
- Redfern, L. R., Farha, O. K. (2019). Mechanical properties of metal–organic frameworks. *Chemical Science*, 10(46), 10666-10679.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2003). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300(5622), 1127-1129.
- Rostami, S., Pour, A. N., Salimi, A., Abolghasempour, A. (2018). Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks (MOFs): Effects of adsorbent architecture. *International journal of hydrogen energy*, 43(14), 7072-7080.
- Rowsell, J. (2005). *Hydrogen storage in metal-organic frameworks: An investigation of structure-property relationships*. University of Michigan.
- Rowsell, J. L., Yaghi, O. M. (2004a). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 73(1-2), 3-14.
- Rowsell, J. L., Eckert, J., Yaghi, O. M. (2005). Characterization of H₂ binding sites in prototypical metal–organic frameworks by inelastic neutron scattering. *Journal of the American Chemical Society*, 127(42), 14904-14910.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Rowsell, J. L., Millward, A. R., Park, K. S., Yaghi, O. M.** (2004b). Hydrogen sorption in functionalized metal– organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 126(18), 5666-5667.
- Sabouni, R., Kazemian, H., Rohani, S.** (2010). A novel combined manufacturing technique for rapid production of IRMOF-1 using ultrasound and microwave energies. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 966-973.
- Saha, D., Deng, S.** (2010). Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177. *Journal of colloid and interface science*, 348(2), 615-620.
- Saha, D., Deng, S., Yang, Z.** (2009b). Hydrogen adsorption on metal-organic framework (MOF-5) synthesized by DMF approach. *Journal of Porous Materials*, 16(2), 141-149.
- Saha, D., Wei, Z., Deng, S.** (2009a). Hydrogen adsorption equilibrium and kinetics in metal–organic framework (MOF-5) synthesized with DEF approach. *Separation and Purification Technology*, 64(3), 280-287.
- Saini, R., Kalia, S. (Eds.).** (2021). *Nanocomposite materials: Synthesis, properties and applications*. Springer.
- Schettino, V., Pagliai, M., Ciabini, L., Cardini, G.** (2001). The vibrational spectrum of fullerene C60. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(50), 11192-11196.
- Schlapbach, L., Züttel, A.** (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *nature*, 414(6861), 353-358.
- Sharma, S., Bhende, M., Mulwani, P., Patil, S.** (2025). A comprehensive exploration of graphene and graphene oxide based hydrogels-Methods, characteristics, and applications. *Journal of the Indian Chemical Society*, 102(7), 101782.
- Shen, L.** (2012). *Synthesis, characterization and application of metal-organic frameworks*. University of Illinois at Urbana-Champaign.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Shet, S. P., Priya, S. S., Sudhakar, K., Tahir, M.** (2021). A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 11782-11803.
- Simonin, J. P.** (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.
- Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D. W.** (2012). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 782-835.
- Suib, S. L. (Ed.).** (2013). *New and future developments in catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*. Newnes.
- Sun, Y., Wang, L., Amer, W. A., Yu, H., Ji, J., Huang, L., Shan, J., Tong, R.** (2013). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(2), 270-285.
- Sundqvist, B.** (1999). Fullerenes under high pressures. *Advances in physics*, 48(1), 1-134.
- Swesi, Y., Ronze, D., Pitault, I., Dittmeyer, R., Heurtaux, F.** (2007). Purification process for chemical storage of hydrogen for fuel cell vehicles applications. *International journal of hydrogen energy*, 32(18), 5059-5066.
- Tirmizi, S. A., Badshah, A., Ammad, H. M., Jawad, M., Abbas, S. M., Rana, U. A., Khan, S. U. D.** (2018). Synthesis of highly stable MOF-5@ MWCNTs nanocomposite with improved hydrophobic properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(1), 26-33.
- Tittel, J., Knechtel, F., Ploetz, E.** (2024). Conquering metal-organic frameworks by Raman scattering techniques. *Advanced Functional Materials*, 34(43), 2307518.
- Tomic, E. A.** (1965). Thermal stability of coordination polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(11), 3745-3752.
- Troiani, H. E., Camacho-Bragado, A., Armendariz, V., Gardea Torresday, J. L., Jose Yacaman, M.** (2003). Synthesis of carbon onions by gold nanoparticles and electron irradiation. *Chemistry of materials*, 15(5), 1029-1031.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Turhan, Y., Duman, B., Doğan, M., Yanmaz, E., Bicil, Z., Kızılduman, B. K. (2026a).** Defect–dopant synergy in graphene/fullerene hybrid nanocomposites with defective and Li-doped defective fullerenes for enhanced hydrogen storage. *Chemical Engineering Journal*, 175599.
- Turhan, Y., Duman, B., Doğan, M., Yanmaz, E., Bicil, Z., Kızılduman, B. K. (2026b).** Enhanced hydrogen storage in lithium-doped defective fullerenes: Experimental optimization, adsorption mechanisms, and kinetic–isotherm modeling. *Diamond and Related Materials*, 113399.
- Turhan, Y., Yeşilbiçer, M. B., Kizilduman, B. K., Doğan, M., Bicil, Z. (2025).** Cryogenic hydrogen storage on peanut shell-derived-activated carbons: Isotherm, kinetics and mechanism. *Journal of Energy Storage*, 140, 118998.
- Turkyilmaz, A., Isinkaralar, K., Dogan, M., Kizilduman, B. K., Bicil, Z. (2024).** Production, characterization, and hydrogen storage properties of activated carbon from horse chestnut shell. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 40, 101634.
- Twardowski, T. E. (2007).** *Introduction to nanocomposite materials: Properties, processing, characterization*. DEStech Publications.
- Utracki, L. A., Sepehr, M., & Li, J. (2006).** Melt compounding of polymeric nanocomposites. *International Polymer Processing*, 21(1), 3-16.
- Ülgen, B. E., Filiz, B. C., Açıkalın, K., Yörüklü, H. C., Figen, A. K. (2025).** Boron-based hydrogen storage materials for highly selective conversion to liquid organic hydrogen carriers synthesis focus on formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 143, 958-968.
- Veziroğlu, T.N. and Barbir, F. (1992).** Hydrogen: the wonder fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(6), 391-404.
- Walton, K. S., Snurr, R. Q. (2007).** Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal– organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129(27), 8552-8556.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Wang, J., Ebner, A. D., Ritter, J. A. (2007).** Synthesis of metal complex hydrides for hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14917-14924.
- Wang, S., McGuirk, C. M., d'Aquino, A., Mason, J. A., Mirkin, C. A. (2018).** Metal–organic framework nanoparticles. *Advanced Materials*, 30(37), 1800202.
- Wang, S., Xie, X., Xia, W., Cui, J., Zhang, S., Du, X. (2020).** Study on the structure activity relationship of the crystal MOF-5 synthesis, thermal stability and N₂ adsorption property. *High Temperature Materials and Processes*, 39(1), 171-177.
- Wen, Y., Wu, X., Zhu, Q. (2021).** The structures of metal–organic frameworks. In R. Cao (Ed.), *Advanced structural chemistry: Tailoring, properties of inorganic materials and their applications*. Wiley-VCH.
- Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J., Yaghi, O. M. (2006).** Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal– organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(11), 3494-3495.
- Wu, C. H. (1979).** Binding energies of LiH₂ and LiH₂⁺ and the ionization potential of LiH₂. *The Journal of Chemical Physics*, 71(2), 783-787.
- Wu, Y., Pang, H., Yao, W., Wang, X., Yu, S., Yu, Z., Wang, X. (2018).** Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U (VI): batch experiments and spectroscopy study. *Science bulletin*, 63(13), 831-839.
- Yadav, M., Saini, I., Sharma, S., Chand, P., Shekhawat, N., Joshi, A. (2024).** Electrochemical performance of graphene-oxide (GO) and MOF5-GO nanocomposite. *Ionics*, 30(12), 8659-8672.
- Yaghi, O. M., Li, G., Li, H. (1995).** Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, 378(6558), 703-706.
- Yalçınkaya, F. N. (2024).** Fonksiyonelize Karbon Nanotüplerin Enerji ve Biyoteknoloji Alanındaki Uygulamaları (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 877395).

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Yang, C., Ogden, J.** (2007). Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(2), 268-286.
- Yang, J., Grzech, A., Mulder, F. M., Dingemans, T. J.** (2013). The hydrogen storage capacity of mono-substituted MOF-5 derivatives: An experimental and computational approach. *Microporous and mesoporous materials*, 171, 65-71.
- Yang, Q., Zhang, M., Song, S., Yang, B.** (2017). Surface modification of PCC filled cellulose paper by MOF-5 (Zn₃ (BDC)₂) metal–organic frameworks for use as soft gas adsorption composite materials. *Cellulose*, 24(7), 3051-3060.
- Yang, S. J., Cho, J. H., Nahm, K. S., Park, C. R.** (2010). Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT@ MOF-5 hybrid composites. *International journal of hydrogen energy*, 35(23), 13062-13067.
- Yang, S. J., Choi, J. Y., Chae, H. K., Cho, J. H., Nahm, K. S., Park, C. R.** (2009). Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@ MOF-5 hybrid composite. *Chemistry of Materials*, 21(9), 1893-1897.
- Yang, S. J., Jung, H., Kim, T., Im, J. H., Park, C. R.** (2012). Effects of structural modifications on the hydrogen storage capacity of MOF-5. *International journal of hydrogen energy*, 37(7), 5777-5783.
- Ye, Y., Ahn, C. C., Fultz, B., Vajo, J. J., Zinck, J. J.** (2000). Hydrogen adsorption and phase transitions in fullerite. *Applied Physics Letters*, 77(14), 2171-2173.
- Yeşil, Z.** (2023). Hayvan Gübresinin Farklı Biyokütle Karışımlarının Birlikte Piroliz Kinetiğinin İzotermal Olmayan Yöntemle Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 840163)
- Yi, C., Komorowski, T. J., Cesarski, W. J., Lareau, K. G., Day, D. R., Mangione, F., Baxter, B. J., Chin, J., Calabro, R. L., Bartolucci, S. F., Maurer, J. A., Burpo, F. J., Yuk, S. F., Nagelli, E. A.** (2025). Spectroscopic and mechanistic surface studies of noble metal hydride cluster synthesis on graphene oxide for hydrogen storage. *Surfaces and Interfaces*, 56, 105611.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yu, H., Chen, W., Wang, X., Delina, L., Cheng, Z., Zhang, L. (2025). The impact of the Energy Conservation Law on enterprise energy efficiency: Quasi-experimental evidence from Chinese firms. *Energy Economics*, 143, 108252.
- Yürüm, Y. (Ed.). (1995). *Hydrogen energy system: Production and utilization of hydrogen and future aspects*. Kluwer Academic Publishers.
- Zacharia, R., Rather, S. U. (2015). Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials. *Journal of Nanomaterials*, 2015(1), 914845.
- Zacharia, R., Rather, S. U. (2015). Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials. *Journal of Nanomaterials*, 2015(1), 914845.
- Zeggai, F. Z., Ait-Touchente, Z., Bachari, K., Elaissari, A. (2025). *Investigation of metal-organic frameworks (MOFs): Synthesis, properties, and applications—An in-depth review*. Chemical Physics Impact.
- Zeng, C., Lee, L. J. (2001). Poly (methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization. *Macromolecules*, 34(12), 4098-4103.
- Zeng, P., Wang, C., Li, M., Wei, C., Ma, B., Li, X., Deng, Z., Wei, X. (2024). Volatilization Kinetics of Zinc from the Flotation Products of Low-Grade Lead–Zinc Oxide Ore during Carbothermic Reduction. *Sustainability*, 16(6), 2326.
- Zhang, X., Lin, R. B., Wang, J., Wang, B., Liang, B., Yildirim, T., Zhang, J., Zhou, W., Chen, B. (2020). Optimization of the pore structures of MOFs for record high hydrogen volumetric working capacity. *Advanced materials*, 32(17), 1907995.
- Zhao, D., Wang, X., Yue, L., He, Y., Chen, B. (2022). Porous metal–organic frameworks for hydrogen storage. *Chemical Communications*, 58(79), 11059-11078.
- Zhao, D., Zhang, W., Chen, C., Wang, X. (2013). Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 890-895.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhao, Z., Li, Z., Lin, Y. S.** (2009). Adsorption and diffusion of carbon dioxide on metal–organic framework (MOF-5). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(22), 10015-10020.
- Zhu, Z. W., Zheng, Q. R.** (2023). Investigation of cryo-adsorption hydrogen storage capacity of rapidly synthesized MOF-5 by mechanochemical method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(13), 5166-5174.
- Zikalala, N., Matshetshe, K., Parani, S., Oluwafemi, O. S.** (2018). Biosynthesis protocols for colloidal metal oxide nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 288-299.
- Züttel, A.** (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 6(9), 24-33.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cemre Makbule Yıldız

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2026
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2023
Lise	Semiha Şakir Anadolu Lisesi	2019

Yayın Listesi

Kizilduman, B. K., Yildiz, C. M., Dogan, M., Turhan, Y., & Bicil, Z. (2027). From lead adsorption to enhanced hydrogen storage in dual-functional carbon nanotubes. *Fuel*, 428, 140279.