

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



Tİ-DOPLANMIŞ VE DOPLANMAMIŞ FULLEREN/GRAFEN
NANOKOMPOZİTLERİNİN OPTİMİZASYONU, KARAKTERİZASYONU
VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

ŞEYMA ÇAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Muhammet Hamdi KARAOĞLU
 Doç. Dr. Zeynep BİCİL

BALIKESİR, Temmuz- 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Ti-Doplanmış ve Doplanmamış Fulleren/Grafen Nanokompozitlerinin Optimizasyonu, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Özellikleri**” 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.

Şeyma ÇAM

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

ÖZET

**Tİ-DOPLANMIŞ VE DOPLANMAMIŞ FULLEREN/GRAFEN
NANOKOMPOZİTLERİNİN OPTİMİZASYONU, KARAKTERİZASYONU VE
HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ŞEYMA ÇAM
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, TEMMUZ - 2026

Bu tez kapsamında fulleren tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde kusur mühendisliği, Titanyum (Ti) katkılama ve grafen hibritleşmesinin hidrojen adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. İlk aşamada fulleren, kusurlu fulleren ve Ti-doplanmış kusurlu/kusursuz fulleren yapıları sentezlenmiş; Ti katkılama farklı derişim, sıcaklık ve süre koşullarında hidrotermal yöntemle optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Ti katkısının yalnızca yüzey alanı ve gözenek yapısını değiştirmekle kalmayıp karbon kafesinde yapısal yeniden düzenlenmeye neden olduğunu göstermiştir. Maksimum hidrojen depolama kapasitesi 77 K ve 104 bar'da 2,2 wt% olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada grafen/Ti-doplanmış fulleren ve grafen/Ti-doplanmış kusurlu fulleren hibrit yapıları hazırlanarak arayüzey organizasyonunun hidrojen depolama davranışına etkisi araştırılmıştır. İzoterm verilerinin Toth ve Dual-Langmuir modelleri ile uyumu, sistemlerde enerji temelli olarak heterojen adsorpsiyon merkezlerinin varlığını ortaya koymuştur. Sonuçlar, hidrojen depolama performansının yalnızca yüksek BET yüzey alanı veya kusur yoğunluğu ile açıklanamayacağını; mikrogözenek hacmi, kusur yapısı, Ti dağılımı ve arayüzey etkileşimlerinin birlikte belirleyici olduğunu göstermiştir. Kinetik analizler adsorpsiyonun yalancı ikinci derece modele uyduğunu ve yalnızca intrapartikül difüzyonla sınırlı olmadığını göstermiştir. Düşük izosterik adsorpsiyon ısıları değerleri hidrojen depolamanın baskın olarak fizisorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini doğrulamıştır. Optimize edilen grafen-Y2,5-Ti-C60 ve grafen-Y2,5-Ti-K-C60 hibrit yapıları sırasıyla 3.09 wt% ve 2,86 wt% hidrojen depolama kapasitesine ulaşmıştır. Genel olarak, hidrojen depolama performansının kontrollü kusur oluşumu, Ti katkılama ve optimize edilmiş arayüzey mimarisi ile sağlanan yapısal-enerji temelli etkileşim dengesi tarafından belirlendiği ortaya konmuştur.

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

Bilim Kod / Kodları : 20106, 20107, 20112

Sayfa Sayısı : 116

ABSTRACT

OPTIMIZATION, CHARACTERIZATION, AND HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF TI-DOPED AND UNDOPED FULLERENE/GRAPHENE NANOCOMPOSITES

MSC THESIS

ŞEYMA ÇAM

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JULY - 2026

In this thesis, the effects of defect engineering, titanium (Ti) doping, and graphene hybridization on the hydrogen adsorption performance of fullerene-based hydrogen storage systems were systematically investigated. In the first stage, pristine fullerene, defective fullerene, and Ti-doped defective/pristine fullerene structures were synthesized, and Ti doping was optimized via a hydrothermal method under different concentration, temperature, and time conditions. The obtained results demonstrated that Ti incorporation not only alters the surface area and pore structure but also induces structural rearrangement within the carbon framework. The maximum hydrogen storage capacity was determined to be 2.2 wt% at 77 K and 104 bar.

In the second stage, graphene/Ti-doped fullerene and graphene/Ti-doped defective fullerene hybrid structures were prepared, and the effect of interfacial organization on hydrogen storage behavior was investigated. The consistency of isotherm data with the Toth and dual-Langmuir models revealed the presence of energetically heterogeneous adsorption sites within the systems. The results indicated that hydrogen storage performance cannot be explained solely by high BET surface area or defect density; instead, micropore volume, defect structure, Ti distribution, and interfacial interactions collectively play a decisive role. Kinetic analyses showed that adsorption follows a pseudo-second-order model and is not limited solely by intraparticle diffusion. The low isosteric heat of adsorption values confirmed that hydrogen storage predominantly occurs via a physisorption mechanism. The optimized graphene-P2.5-Ti-C60 and graphene-P2.5-Ti-D-C60 hybrid structures achieved hydrogen storage capacities of 3.09 wt% and 2.86 wt%, respectively. Overall, it was concluded that hydrogen storage performance is governed by a balance of structural and energy-based interaction factors arising from controlled defect formation, Ti doping, and optimized interfacial architecture.

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

Science Code / Codes : 20106, 20107, 20112

Page Number : 116

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Enerji.....	1
1.2 Hidrojen	2
1.3 Hidrojenin Depolama Yöntemleri.....	3
1.3.1 Gaz depolama.....	4
1.3.2 Sıvı depolama.....	4
1.3.3 Katı maddelerde hidrojen depolama	5
1.3.3.1 Hidrürler	5
1.3.3.2 Metal-organik kafesler (MOF)	6
1.3.3.3 Zeolitler	7
1.3.3.4 Karbon yapılar	7
1.4 Grafen	10
1.5 Fullerenler	11
1.6 Nanokompozitler.....	13
1.7 Literatür Özeti.....	14
1.8 Çalışmanın Amacı.....	17
2. MATERYAL VE METOD.....	19
2.1 Materyal	19
2.2 Metod	19
2.2.1 Kusurlu Fulleren Üretimi (K-C60)	19
2.2.2 Fulleren ve kusurlu fullerenin Ti-doplanması ve optimizasyonu	19
2.2.3 Grafen/Ti-C60 ve Grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin hazırlanması.....	20
2.2.4 Karakterizasyon.....	20
2.2.4.1 BET analizi.....	21
2.2.4.2 FTIR analizi.....	21
2.2.4.3 Raman analizi	21
2.2.4.4 TG analizi	22
2.2.4.5 XRD analizi	22
2.2.4.6 SEM/EDX analizi.....	22
2.2.5 Hidrojen Depolama	22
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
3.1 Ti-Doplanmış Kusurlu ve Kusursuz Fullerenlerin Karakterizasyonu	23
3.1.1 BET yüzey alanı ve gözenek yapısı analizi.....	23

İÇİNDEKİLER (Devam)

sayfa

3.1.2 FTIR analizi	30
3.1.3 Raman analizi.....	32
3.1.4 Termal Analiz (TG).....	35
3.1.5 XRD Analizi	39
3.1.6 SEM/EDX	41
3.2 Grafen-Ti Doplanmış Kusurlu ve Kusursuz Fulleren Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	46
3.2.1 BET yüzey alanı ve gözenek yapısı analizi.....	46
3.2.2 FTIR analizi	49
3.2.3 Raman analizi.....	51
3.2.4 XRD analizi.....	54
3.2.5 TG analizi.....	56
3.2.6 SEM/EDX analizleri	58
3.3 Hidrojen Depolama Analizleri.....	61
3.3.1 Ti-doplanmış kusurlu ve kusursuz fullerenlerin analizi.....	61
3.3.1.1 İzoterm analizi	71
3.3.1.2 Kinetik analiz	75
3.3.2 Grafen-Ti Doplanmış Kusurlu ve Kusursuz Fulleren Nanokompozitlerinin Analizi	86
3.3.2.1 İzoterm analizi.....	92
3.3.2.2 Kinetik analiz	96
3.4 Sonuçlar	102
4. KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Hidrojen ekonomisini diğer yenilenebilir enerji kaynaklarıyla bütünleştirerek çalışan akıllı bir enerji şebekesinin şematik gösterimi.	2
Şekil 1.2: Hidrojen enerjisinin avantajları.	3
Şekil 1.3: Sıkıştırılmış hidrojen gazı depolama tankı.	4
Şekil 1.4: MOF-5'in tek kristal X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı.	6
Şekil 1.5: Aktif karbonun amorf yapısı.	9
Şekil 1.6: Farklı türdeki TDKNT yapısı.	10
Şekil 1.7: Grafit ve grafen yapıları.	11
Şekil 1.8: Fulleren yapısı.	12
Şekil 1.9: Nanokompozit yapısı.	14
Şekil 3.1: C60, KC60 örneklerinin 77 K'de elde edilen N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	24
Şekil 3.2: Ti-doplanmış kusursuz fulleren örneklerinin 77K'de elde edilen N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	24
Şekil 3.3: Ti-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin 77K'de elde edilen N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	25
Şekil 3.4: C60 ve Ti katkılı kusurlu fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmi ve diferansiyel gözenek hacmi [dV(log r)] ile yarı gözenek çapı arasındaki eğriler.	26
Şekil 3.5: C60, K-C60 ve Ti katkılı kusurlu fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmi ve diferansiyel gözenek hacmi [dV(log r)] ile yarı gözenek çapı arasındaki eğriler.	27
Şekil 3.6: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerinin FTIR spektrumları: (a) konsantrasyon, (b) sıcaklık ve (c) sürenin etkisi.	31
Şekil 3.7: C60, K-C60 ve Ti katkılı kusurlu fullerene örneklerinin Raman spektrumları: (a) konsantrasyonun, (b) sıcaklığın ve (c) zamanın etkileri.	35
Şekil 3.8: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerinin TG termogramları.	36
Şekil 3.9: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu/kusursuz fulleren örneklerinin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri: (a) C60 ve K-C60 karşılaştırması, (b) Ti derişiminin, (c) sentez sıcaklığının ve (d) reaksiyon süresinin yapısal özellikler üzerindeki etkisi.	41
Şekil 3.10: (a) C60, (b) K-C60, (c) Ti-K-C60-0001M-200C-6sa, (d) Ti-K-C60-0005M-200C-6sa, (e) Ti-K-C60-001M-200C-6sa (f) Ti-K-C60-001M-160C-6sa, (g) Ti-K-C60-001M-240C-6sa, (h) Ti-K-C60-001M-200C-2sa, (i) Ti-K-C60-001M-200C-12sa ve (j) Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerine ait SEM görüntüleri.	43
Şekil 3.11: Grafen ve Ti-doplanmış kusursuz fullerenler ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	48
Şekil 3.12: Grafen ve kompozit örneklerinin kümülatif gözenek hacmi ve diferansiyel gözenek hacmi [dV(log r)] ile yarı gözenek çapı arasındaki eğriler.	49
Şekil 3.13: (a) Grafen ve grafen/Ti-C60 ve (b) grafen ve grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.	51
Şekil 3.14: (a) grafen/Ti-C60 hibrit nanokompozitlerinin ve (b) grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin Raman spektrumları.	53

ŞEKİL LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 3.15: (a) grafen/Ti-C60 hibrit nanokompozitlerinin ve (b) grafen/Ti-D-C60 hibrit nanokompozitlerinin XRD desenleri.	55
Şekil 3.16: (a) Grafen/Ti-C60 ve (b) Grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin TG termogramları.	58
Şekil 3.17: (a) Grafen-Y1-Ti-C60, (b) Grafen-Y25-Ti-C60, (c) Grafen-Y5-Ti-C60, (d) Grafen-Y1-Ti-K-C60, (e) Grafen-Y25-Ti-K-C60, (f) Grafen-Y5-Ti-K-C60 nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri.	60
Şekil 3.18: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren ve Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerinin 77 ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.	64
Şekil 3.19: Kinetik fit grafikleri.	76
Şekil 3.20: Farklı basınçlarda fulleren tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber-Morris intrapartikül difüzyon eğrileri.	83
Şekil 3.21: Grafen, Ti-dop-grafen-K-C60 77 ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.	86
Şekil 3.22: Kinetik fit grafiği.	99
Şekil 3.23: Farklı basınçlarda fulleren tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber-Morris intrapartikül difüzyon eğrileri.	100

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Literatürde fulleren bazlı malzemelerin hidrojen depolama performanslarının karşılaştırılması.....	17
Tablo 3.1: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış fulleren tabanlı örneklerin sentez parametreleri, tekstürel özellikleri.	29
Tablo 3.2: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerine ait Raman bant konumları (D ve G), bant şiddetleri (I_D , I_G) ve kusur oranını gösteren I_D/I_G değerleri.	33
Tablo 3.3: C60, K-C60 ve Ti-K-C60 örneklerinin TG analizlerinden elde edilen karakteristik bozunma sıcaklıkları (T_{max}), kütle kayıpları (ΔY) ve 1100 °C'deki rezidü miktarları.....	38
Tablo 3.4: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren ve Ti-C60-0.01M-200C-6sa örneklerinin % elementel bileşimleri.....	46
Tablo 3.5: Grafen, Ti-doplanmış fullerenler ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin tekstürel özellikleri ve hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri.	49
Tablo 3.6: Grafen, ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin Raman bant konumları, D ve G bant yoğunlukları ile I_D/I_G oranları.	54
Tablo 3.7: Grafen, grafen/Ti-C60 ve grafen/Ti-D-C60 hibrit nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde edilen karakteristik bozunma sıcaklıkları (T_{max}), kütle kayıpları (ΔY) ve 1100 °C'deki kalıntı miktarları.....	58
Tablo 3.8: Grafen, Ti-C60, Ti-D-C60, Ti-doplanmış fulleren ve kusurlu fulleren ile katkılanmış grafen nanokompozitlerinin % elementel bileşimleri,	61
Tablo 3.9: C60, K-C60 ve Ti- katkılı fulleren örneklerinin farklı basınçlarda ağırlıkça hidrojen depolama grafikleri.....	62
Tablo 3.10: Hidrojen adsorpsiyon analizinde kullanılan izoterm modelleri,	73
Tablo 3.11: Farklı fulleren tabanlı adsorbentler için hidrojen adsorpsiyon izoterm modellerinin parametreleri ve model uyum karşılaştırması,	75
Tablo 3.12: Hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin analizi için kullanılan kinetik modeller.	78
Tablo 3.13: Farklı basınçlarda fulleren tabanlı sistemlerde hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin karşılaştırmalı model analizi ve parametreleri,	85
Tablo 3.14: Grafen ve Ti-doplanmış fulleren nanokompozitlerinin farklı basınçlardaki ağırlıkça %H ₂ kapasiteleri.	88
Tablo 3.15: Grafen, Ti-doplanmış fullerenler ve grafen/Ti-doplanmış fulleren hibrit sistemlerinde hidrojen adsorpsiyonunun nonlinear izoterm parametreleri.....	95

SEMBOL LİSTESİ

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

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren bilgi birikimi, çalışma disiplini ve bilime olan tutkusu ile bana örnek olan; tez çalışmam süresince değerli görüşleri, yol gösterici önerileri ve desteğiyle akademik gelişimime önemli katkılar sağlayan; öğrencileri için oluşturduğu araştırma ortamı ve sunduğu imkânlarla bilimsel çalışmaların en verimli şekilde yürütülmesine öncülük eden; çalışmayı teşvik eden ve bilimsel merakı daima canlı tutan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca değerli görüş ve önerileriyle bana yol gösteren, desteğini her zaman hissettiğim; karşılaştığım zorluklarda anlayışı ve çözüm odaklı yaklaşımıyla yanımda olan; bilgi ve deneyimlerini büyük bir içtenlikle paylaşarak akademik gelişimime katkı sağlayan kıymetli Hocam Prof. Dr. Yasemin TURHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yalnızca akademik süreçlerimde değil, yaşamımın birçok anında bilgi, deneyim ve destekleriyle yanımda olan; laboratuvar çalışmalarım süresince karşılaştığım her türlü zorlukta sabırla yol gösteren, çözüm odaklı yaklaşımlarıyla süreci benim için her zaman daha yönetilebilir kılan; hem bilimsel anlamda hem de insani yönleriyle bana değer katan, varlıklarıyla kendimi her zaman güvende ve güçlü hissetmemi sağlayan bana sadece hoca değil aynı zamanda ablam olan çok kıymetli hocalarım Doç. Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN ve Doç. Dr. Zeynep BİCİL'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Onların desteği olmadan bu süreci aynı güç ve verimlilikle sürdürmem mümkün olmazdı.

Laboratuvar çalışmalarının güçlü bir takım ruhu gerektirdiği inancıyla çıktığım bu uzun yolda birlikte yürüdüğümüz; bilgisi ve desteğiyle her anıma değer katan, her zorlukta yanımda olan, çalışma alanımızı hem çok daha verimli hem de keyifli bir sığınağa dönüştüren sevgili arkadaşım Cemre Makbule YILDIZ'a; İyi ve kötü her anımda yanımda olarak varlıklarını hissettiren, zorlandığım zamanlarda bana güç veren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Fatma Nur YALÇINKAYA'ya, Enes ALEGÖZ'e, Ayşe Hatun POYRAZ'a, ve yanımda olan tüm arkadaşlarıma ayrıca gönülden teşekkür ederim. Onların desteği, bu süreci sadece akademik bir çalışma olmaktan çıkarıp daha anlamlı ve paylaşılmış bir yolculuğa dönüştürmüştür.

Ve son olarak, hayatım boyunca her koşulda arkamda duran, sevgileri, sabırları ve destekleriyle beni her zaman güçlendiren; haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim kıymetli annem Fatma ÇAM ve babam Mehmet ÇAM'a en derin minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte beni özlemle bekleyen, varlıklarıyla her zaman içimi ısıtan ve bana moral veren canım kardeşlerim Alperen ÇAM, Ahmet Alp ÇAM ve Gökalp ÇAM'a da ayrıca gönülden teşekkür ederim. Onların sevgisi ve desteği, bu yolculuğun en değerli ve en kıymetli dayanağı olmuştur.

Bu süreçte beni yalnız bırakmayan çekirdek aileme ve akademik aileme en içten teşekkürlerimi sunarım...

Balıkesir, 2026

Şeyma ÇAM

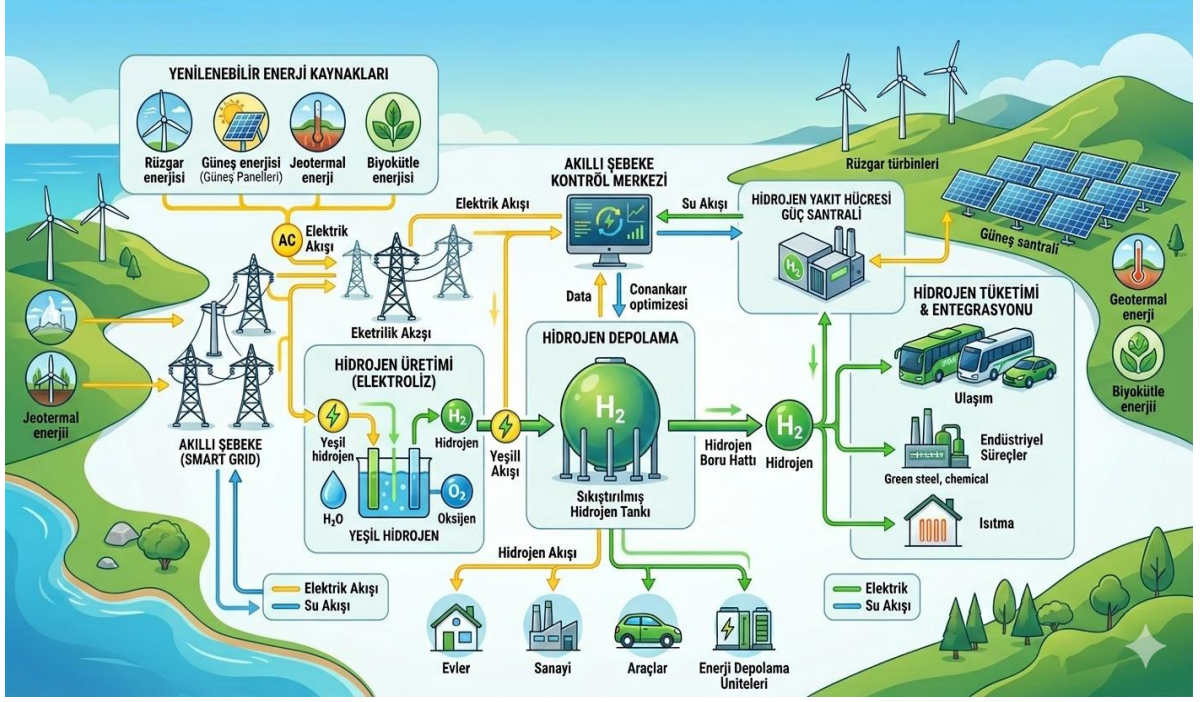
1. GİRİŞ

1.1 Enerji

Enerji bir sistemin iş yapabilme kapasitesidir. Canlı ya da cansız tüm maddelerin hareket etmesi veya fiziksel ve kimyasal bir dönüşüm geçirmesi, enerji gerektiren bir süreçtir. Bir maddenin konum olarak yerinin değişmesi, kimyasal yapısında değişim meydana gelmesi ya da bir etkileşim sonucu farklı bir duruma geçmesi enerjinin kullanılmasıyla gerçekleşir. Enerji kavramı, köken olarak Yunanca “en” (iç) ve “ergon” (iş) sözcüklerinden türetilmiştir ve bu yönüyle “içsel iş” anlamını taşır. Fizikte enerji, dönüşebilen ancak toplam miktarı değişmeyen temel bir kavramdır. Enerji ne yoktan var edilebilir ne de varken ortadan kaldırılabilir; yalnızca bir türden başka bir türe dönüşür. Bu temel ilke, enerjinin korunumu yasası olarak adlandırılmaktadır (Kükrer, 2007).

Yeryüzünde yararlanılan enerji kaynakları genel olarak fosil yakıtlar, nükleer enerji ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere üç ana başlık altında ele alınmaktadır. Günümüzde küresel ölçekte tüketilen enerjinin büyük bir bölümü, yaklaşık %88’i fosil yakıtlardan sağlanırken, kalan %12’lik kısmı nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar; kömür, petrol ve doğalgaz gibi yüksek karbon içeriğine sahip, hidrokarbon esaslı doğal enerji kaynaklarıdır. Ancak bu kaynakların kullanımı sonucunda ortaya çıkan yanma ürünleri; sera etkisi, asit yağmurları, ozon tabakasının incilmesi ve hava kirliliği gibi ciddi çevresel problemlere neden olurken ayrıca bu yakıtların sürdürülemez olmaları, kısıtlı rezervlerle sınırlı olmaları ve mevcut tüketim oranlarına bakıldığında tükenme riski taşımaları enerji talebi açısından olumsuz sonuçlara yol açmaktadır. Bu nedenlerle, çevresel etkileri daha düşük, sürdürülebilir ve uzun vadede enerji ihtiyacını karşılayabilecek alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanımının yaygınlaştırılması büyük önem taşımaktadır (Momirlan and Veziroğlu, 2002).

Hidrojen enerjisi, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen ve çevreye zarar vermeyen temiz bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, biyokütle ve dalga enerjisidir. Bu enerji kaynakları doğal süreçlerden elde edilmekte olup, sürdürülebilir bir enerji sistemi oluşturulmasında önemli bir rol üstlenmektedir. Ancak bu kaynakların enerji üretimindeki sürekliliği, coğrafi konuma ve mevsimsel değişkenlere bağlı olarak sınırlamalar içerebilmektedir (Jawhari,2022).



Şekil 1.1: Hidrojen ekonomisini diğer yenilenebilir enerji kaynaklarıyla bütünleştirerek çalışan akıllı bir enerji şebekesinin şematik gösterimi

1.2 Hidrojen

Hidrojenin bilimsel tarihçesi incelendiğinde, bu maddenin ilk kez 1520-1530 yılları arasında Paracelsus tarafından deneysel çalışmalarda kullanıldığı görülmektedir. Hidrojenin element olarak tanımlanması ise 1766 yılında İngiliz bilim insanı Henry Cavendish tarafından gerçekleştirilmiştir. Cavendish, hidrojenin yanıcı bir gaz olduğunu ortaya koymuş; ancak bu elementin doğada serbest halde bulunmadığını belirtmiştir.

Daha sonra, 1781’de Antoine-Laurent de Lavoisier, hidrojenin oksijenle tepkimeye girerek su oluşturduğunu açıklamış ve bu özelliğinden yola çıkarak Yunanca “su” anlamına gelen “Hidro” ve “oluşum” anlamındaki “genes” sözcüklerini birleştirerek bu elemente “hidrojen” adını vermiştir. Hidrojen gazının kontrollü bir şekilde ilk üretimi ise 1782 yılında Jacques Charles tarafından gerçekleştirilmiştir. (Geylan, 2016).

Periyodik tabloda yer alan hidrojen, atom numarası 1 olan ve “H” sembolü ile gösterilen, bilinen en hafif ve en basit elementtir. Hidrojenin doğada var olan temel üç izotopu mevcut olup bunlar protium (^1H) döteryum (^2H) ve trityum (^3H) olarak adlandırılmaktadır. Bu izotoplar arasında protiyum, doğada en yüksek oranda bulunan türdür ve hidrojenin yaklaşık

olarak %99'unu oluşturmaktadır. Fiziksel özellikleri açısından hidrojen; renksiz, kokusuz ve kolayca tutuşabilen bir gazdır. (Kaya et al., 2021).

Doğada doğrudan bulunan kaynaklardan üretilen enerjiyi taşıyan, depolayan ve kullanım noktasına ulaştıran hidrojen ve elektrik gibi sistemlere enerji taşıyıcısı denir. Doğada direkt olarak bulunmazlar. Enerji taşıyıcıları ve enerji kaynakları arasında tanımsal karışıklar yaşanabilse de hidrojen enerjisi bir enerji taşıyıcısıdır ve sahip olduğu çeşitli avantajlar nedeni ile enerji alanında ön plana çıkmaktadır (Toklu et al., 2010).

Yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmesi, farklı enerji formlarına dönüştürülebilmesi ve kullanım sürecinde ortaya çıkan yanma ürününün yalnızca su olması hidrojenin avantajlı özellikleri arasındadır (Şekil 1.2). Ayrıca karbon içermemesi, çevresel etkilerinin düşük olması ve hafif bir yapıya sahip olması, hidrojenin çevre dostu bir yakıt olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır. Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda, hidrojenin uzun vadede fosil yakıtlara alternatif olabilecek en önemli enerji taşıyıcılarından biri olduğu kabul edilmektedir (Momirlan and Veziroğlu, 2002).



Şekil 1.2: Hidrojen enerjisinin avantajları

1.3 Hidrojenin Depolama Yöntemleri

Hidrojenin depo edilmesi, sürdürülebilir hidrojen teknolojisinin temel bileşenlerinden biridir. Hacimsel enerji yoğunluğunun düşük olması depolama sürecini zorlaştırmaktadır. Literatürde hidrojen depolama için çeşitli yöntemler önerilmektedir. Bunlar arasında, hidrojen gazının yüksek basınç altında tanklarda depolanması, sıvılaştırılarak kriyojenik koşullarda tutulması, metal-organik kafes yapıları ile zeolitler gibi malzemeler ile depo edilmesi veya grafen, fulleren gibi nanoteknolojik malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen depolama teknikleri yer almaktadır (Doğan et al., 2021).

1.3.1 Gaz depolama

Hidrojen gazının 1 gramı atmosfer basıncı altında yaklaşık olarak 11 litre hacim kaplamaktadır. Bu nedenle hidrojenin gaz fazında depolanması oldukça büyük hacimler ve yüksek basınç gerektirmektedir. Uygulamada hidrojen çoğunlukla 50 litrelik silindirik tanklarda yaklaşık 200–250 bar basınç altında saklanmaktadır; bazı sistemlerde bu basınç değeri 600–700 bar seviyelerine kadar çıkabilmektedir (Şekil 1.3). Hidrojenin çok düşük yoğunluğa sahip olması, hacimsel enerji yoğunluğunun da oldukça düşük olmasına yol açmaktadır. Ayrıca gerekli olan yüksek basınç değerleri nedeniyle saklama tanklarının ağırlığı artmaktadır. Bu durum hem hidrojenin taşınmasını zorlaştırmakta hem de sistem verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Çelik tanklar kullanıldığında elde edilen gravimetrik yoğunluk yaklaşık %1,5 düzeyindedir. Buna karşılık hacimsel yoğunluk değerleri 10–12 kg/m³ civarındadır. Ancak hidrojen depolama uygulamalarında çelik, genellikle tercih edilen bir malzeme değildir. Bunun sebebi, hidrojenin çelik içinde difüze olabilmesi ve bilhassa tankların sık sık doldurulup boşaltılması durumunda malzemede hidrojen kaynaklı gevreklemeye yol açabilmesidir (Kayfeci and Keçebaş, 2019).



Şekil 1.3: Sıkıştırılmış hidrojen gazı depolama tankı

1.3.2 Sıvı depolama

Hidrojen ilk defa 1898 yılında James Dewar tarafından sıvı forma dönüştürülmüştür. Sıkıştırılmış hidrojen gazı ile karşılaştırıldığında sıvı hidrojenin yoğunluğu bariz bir şekilde daha yüksektir. Bu nedenle sıvı halde depolanan hidrojen birim hacim başına daha fazla enerji depolayabilmektedir (Bicil,2021). Ancak sıvı hidrojenin kaynama noktasının oldukça düşük olması nedeniyle, hidrojen kayıplarını en aza indirmek amacıyla yüksek yalıtım özelliklerine sahip özel depolama tanklarının kullanılması gerekmektedir. Ayrıca düşük kaynama noktası nedeniyle sürekli buharlaşma riski bulunduğundan, bu yöntem genellikle hidrojenin kısa süreli depolanması için tercih edilmektedir (Tarhan and Çil, 2021). Sıvı hidrojenin kriyojenik koşullarda depolanması, hacimsel verimlilik açısından avantaj sağlasada, sıvılaştırma sürecinde önemli miktarda enerji tüketimi gerektirmekte ve depolama

sırasında buharlaşma kaynaklı kayıplar yaşanmaktadır. Bu nedenle, geleceğe yönelik olarak katı hâlde hidrojen depolama sistemleri daha sürdürülebilir bir alternatif olarak görülmektedir. Bu sistemlerin; uygun termodinamik özellikler, hızlı kinetik davranış, yüksek depolama kapasitesi, etkin ısı transferi, düşük ağırlık, uzun çevrim ömrü ve güvenli kullanım gibi kriterleri karşılaması beklenmektedir (Bao et al., 2014).

1.3.3 Katı maddelerde hidrojen depolama

Hidrojenin depolama yöntemleri arasında katı malzemelerde depolama güvenlik ve maliyet açısından en uygun yöntem olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem, yüksek hacim problemini ortadan kaldırdığı gibi yangın ya da kaza gibi tehlikeli durumlarda meydana gelebilecek patlama riskini de önemli ölçüde azaltmaktadır. Hidrojen; metal hidrürler, zeolitler, metal-organik kafesler (MOF) ve karbon esaslı materyaller gibi çeşitli katı ortamlarda depolanabilmektedir. Ticari alanda en sık kullanılan katı malzeme metal hidrür türleridir. Ancak bu malzemelerin başlıca dezavantajı, depolanan hidrojen miktarına oranla oldukça ağır yapıda olmalarıdır. Bu sebeple son yıllarda, hidrojen depolamaya uygun yeni malzemelerin sentezi, pek çok araştırmacı, araştırma merkezleri ve üniversitelerin öncelikli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. (Strobel et al., 2006).

1.3.3.1 Hidrürler

Hidrürler, hidrojenin farklı elementlerle kimyasal bağlanması sonucu oluşturduğu bileşikler olup, özellikle enerji depolama ve taşınımı açısından önemli bir araştırma konusudur. Hidrojen, bazı metallerle reaksiyona girerek metal hidrür yapıları oluşturabilir ve bu yapılarda depolanan hidrojen, ancak ısıtma uygulandığında açığa çıkar. Bu özellik sayesinde, depolama kabında herhangi bir hasar meydana gelse de sistem ısıtılmadıkça hidrojenin serbest kalmaması güvenlik açısından önemli bir avantaj sağlar. Bu nedenle, özellikle mobil hidrojen depolama sistemlerinde metal hidrürlerin potansiyel kullanımını değerlendirmek amacıyla birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Bentzen et al. 2001).

Metal hidrürlerin oluşma sürecinde hidrojen molekülleri yüzeyde atomlarına ayrılır, malzeme içerisine difüze olur ve kemisorpsiyon gerçekleşir. Bu etkileşim, metal kafesinde yaklaşık %20–30 oranında hacim artışına neden olabilir. Hidrür oluşumu sırasında ısı açığa çıkarken, ters süreçte (desorpsiyon) hidrojenin geri kazanılması için dışarıdan enerji sağlanması gerekir. Bu geri dönüşümlü süreç genellikle basıncın düşürülmesi veya

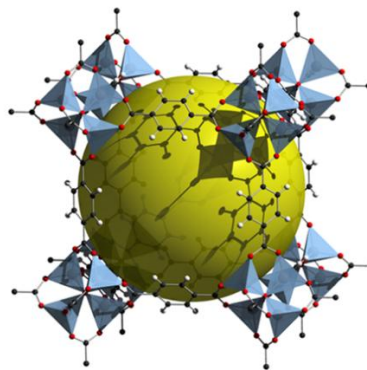
sıcaklığın artırılmasıyla kontrol edilir ve sistemin termodinamiği bu nedenle büyük önem taşır.

Metal hidrürler, sıkıştırılmış veya sıvılaştırılmış hidrojene kıyasla daha yüksek depolama kapasitesi sunabilir ve daha ılımlı sıcaklık-basınç koşullarında çalışmaları için daha güvenli kabul edilir. Ayrıca, uygun koşullar sağlandığında hidrojenin tekrar tekrar yüklenip boşaltılması mümkündür. Bununla birlikte, düşük kinetik hızlar, yüksek hidrojen salım sıcaklığı ve bazı durumlarda istenmeyen yan ürün oluşumu gibi dezavantajları vardır. Özellikle taşınabilir sistemlerde gerekli ısı enerjisinin sağlanması zor olabilir; bu da enerji verimliliğini düşürebilir. (Usman, 2022).

1.3.3.2 Metal-organik kafesler (MOF)

MOF'lar organik ligandlar aracılığıyla birbirine bağlanan metal iyonlarının oluşturduğu, düzenli gözenek ve kanal yapısına sahip kristal malzemelerdir (Rosi et al., 2003). Bu malzemeler yüksek gözenek hacmi ve geniş spesifik yüzey alanları ile öne çıkan malzemelerdir (Furukawa et al., 2010). Metal-organik kafesler (MOF'lar), ilk kez 2003 yılında Rosi ve çalışma arkadaşları tarafından hidrojen depolama amacıyla incelenmiş olup, bu çalışmada, $Zn_4O(BDC)_3$ bileşimine sahip MOF-5'in hidrojen depolama kapasitesi ve adsorpsiyon davranışı incelenmiştir (Şekil 1.4). Düşük sıcaklık (78 K) ve yüksek basınç (20 bar) altında hidrojen alımının önemli seviyelere ulaştığı belirlenmiştir.

Metal-organik yapılar, kriyojenik sıcaklıklarda önemli ölçüde hidrojen adsorpsiyon kapasitesi sergileyebilirken, ortam sıcaklığında bu kapasite ciddi oranda düşmekte ve genellikle ağırlıkça %1'in altında kalmaktadır. (Usman, 2022).



Şekil 1.4: MOF-5'in tek kristal X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

1.3.3.3 Zeolitler

Zeolitler, düzenli gözenek ve boşluk yapılarıyla karakterize edilen, yüksek kristalli alüminosilikat malzemeler olup moleküler eleme özellikleri sayesinde uzun yıllardır hidrokarbon ayrımı ve gaz saflaştırma gibi endüstriyel süreçlerde kullanılmaktadır. Son yıllarda katı hal hidrojen depolama sistemlerine yönelik artan ilgiyle birlikte, zeolitler potansiyel hidrojen depolama malzemeleri arasında değerlendirilmeye başlanmıştır. Bu malzemelerin dikkat çekici olmasının temel nedeni; gözenek ve kanal boyutlarının, iyon değişim özelliği sayesinde değiştirilebilir katyonların türü, boyutu ve değeri üzerinden ayarlanabilmesidir. Bu sayede hem mevcut boş hacim hem de hidrojenin bağlanabileceği aktif bölgelerin kimyasal yapısı kontrol edilebilmekte, ayrıca hidrojen moleküllerinin gözeneklere erişimi düzenlenebilmektedir (Langmi et al., 2005).

Yapılan çalışmalar, zeolitlerin oda sıcaklığında oldukça düşük miktarda (yaklaşık %0,3 ağırlıkça) hidrojen depolayabildiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda veya özellikle kriyojenik koşullarda ise depolama kapasitesinde artış gözlenmekte ve ağırlıkça %1 seviyesinin üzerine çıkılabilmektedir. Bu kapsamda, çerçeve yapısı ve değiştirilebilir katyonların hidrojen adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla, farklı yapı tiplerine sahip zeolitlerde alkali ve toprak alkali metal katyonlarının kullanıldığı çalışmalar yürütülmektedir (Langmi et al., 2005). Zeolitler, sahip oldukları yüksek yüzey alanları ve seçici adsorpsiyon yetenekleriyle hidrojen depolama süreçlerinde önemli bir potansiyele sahip olsalar da, düşük depolama kapasiteleri ile termodinamik koşullara olan yüksek hassasiyetleri temel dezavantajlarını oluşturmaktadır. Ayrıca, yüksek performanslı zeolit türevlerinin sentez süreçlerindeki maliyet yükü, bu materyallerin yaygınlaşmasını zorlaştırmaktadır. (Isidro-Ortega et al., 2020).

1.3.3.4 Karbon yapılar

Karbon, doğada ve insan vücudunda en yaygın bulunan elementlerden biridir. Diğer elementlerle çeşitli bağlar oluşturabilme özelliği sayesinde benzersiz bir kimyasal esnekliğe sahiptir (Rao, Singh ve Bashambu, 2021). Karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi atom çekirdeği etrafındaki elektronların dağılımı ile ilişkilidir. Karbon atomu toplam altı elektrona sahip olup bu elektronlar 1s, 2s ve 2p orbitallerinde yer almaktadır. Kimyasal bağ oluşumuna katılan değerlik elektronları en dış enerji seviyesinde yer alan 2s ve 2p orbitallerinde bulunur. 2p orbitallerinin altı elektron alabilme potansiyeli karbonun dört bağ oluşturmaya imkân sağlar. Karbon, farklı allotropik formlarda bulunabilir; en

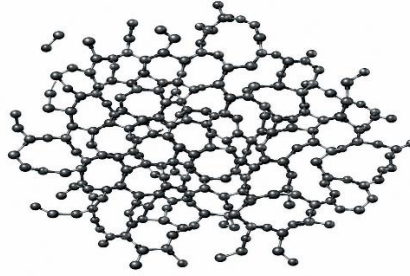
bilinenleri elmas ve grafitir. Elmas, her karbon atomunun sp^3 hibritleşmesi sonucunda komşu olan dört atomla tetrahedral geometri oluşturacak şekilde bağlanması ile elde edilen kristalin bir yapıdır. Sahip olduğu bu üç boyutlu kristal ağ sayesinde yapısı fazlasıyla sertlik kazanırken bu durum bakırla kıyaslandığına ısı iletkenliğinin beş kat daha fazla olmasına olanak tanır. Gösterdiği sp^3 hibritleşme türünden dolayı optik olarak saydamlık gösterir ve elektriksel olarak yalıtkan davranış sergiler. Grafit ise sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının meydana getirdiği altıgen düzenli, düzlemsel tabakaların üst üste diziliş göstermesi ile oluşur. Bağlanma geometrisindeki farklılık, grafitin yumuşak kaygan ve opak bir yapıda olmasına olanak tanır. Elmasın aksine, grafitte her bir karbon atomu yalnızca üç komşu atomla bağ yapar. Hibritleşmemiş p orbitallerinde bulunan elektronlar ise tabaka boyunca serbestçe hareket edebilir. Bu durum grafitin elektriksel iletkenlik göstermesine neden olmaktadır ve bu yüksek elektriksel iletkenlik özelliği grafiti; piller, elektrotlar ve güneş panelleri gibi elektronik uygulamalarda değerli bir malzeme haline getirir. (O'Connell, 2006).

Karbon bazlı malzemeler, diğer malzemelere kıyasla düşük maliyetleri, kolay yenilenebilir olmaları, kimyasal, mekanik ve termal açıdan yüksek dayanıklılıkları ile öne çıkar. Ayrıca düşük yoğunlukları, geniş gözenek yapıları ve yüksek yüzey alanları sayesinde hidrojen depolama için daha uygun bir seçenek oluştururlar (Bader and Ovederni, 2016).

Aktif karbon (AC), amorf karbon yapısı ile birlikte çok küçük grafitik kristalitlerin bulunduğu sentetik bir karbon türevidir. Bu malzemenin gözenek boyutları 1 nm'nin altına kadar düşebilmekte olup, özgül yüzey alanı $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ değerine kadar çıkabilmektedir (Ströbel et al., 2006). Aktif karbonların geniş gözenek yapısı ve yüksek özgül yüzey alanına sahip olmaları, bu malzemelerin endüstriyel ölçekte etkili bir adsorban olarak kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır (Şekil 1.5) (Doğan et al., 2018). Hidrojen depolama amacıyla aktif karbon kullanımına yönelik çalışmalardan ilki ise 1967 yılında Kidnay ve Hiza tarafından gerçekleştirilmiştir (Kidnay and Hiza, 1966).

1980'li yıllarda, aktif karbonun özellikle düşük sıcaklık koşullarında hidrojen depolama kapasitesini incelemeye yönelik çalışmalar, bu malzemelerin mikrogözenekli yapılarında gerçekleşen adsorpsiyon davranışının belirlenmesine odaklanarak başlamıştır. 1990'lı yılların başında ise Chahine ve çalışma arkadaşları, kömürün kimyasal olarak aktive edilmesiyle elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama performansını incelemiş ve

AX21 numunesinin hem ortam sıcaklığında hem de kriyojenik koşullarda yaklaşık %2 (ağırlıkça) hidrojen depolayabildiğini bildirmiştir (Blackman, 2005). Bununla birlikte, taşınabilir hidrojen depolama sistemleri açısından ağırlıkça %6'nın altında kalan adsorpsiyon kapasiteleri genellikle yeterli kabul edilmemekte ve söz konusu malzemelerin performans sınırlarının ortaya konulabilmesi için daha kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Yalçınkaya,2024).

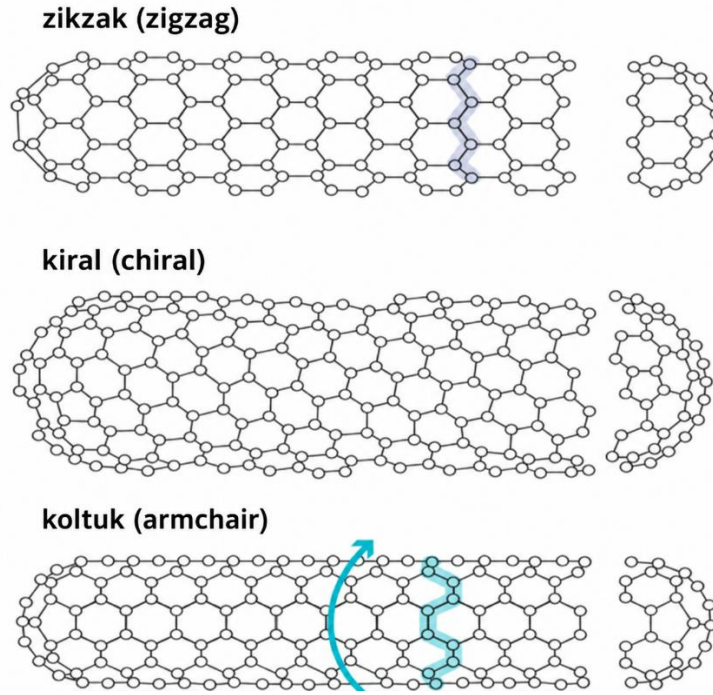


Aktif karbon
(amorf yapı)

Şekil 1.5: Aktif karbonun amorf yapısı

Karbon nanotüpler (KNT), karbonun farklı yapısal formlarından biri olup oldukça esnek kullanım alanlarına sahiptir. Bu yapılar, grafen tabakalarının silindirik biçimde kıvrılmasıyla oluşan ve tüp şeklinde uzanan nanoyapılar olarak tanımlanmaktadır (Rao, Singh ve Bashambu, 2021). Karbon nanotüpler, kendilerine özgü yapısal özellikleri ile dikkat çekmekte olup, üstün elektronik ve mekanik performansları sayesinde son yıllarda yoğun bir araştırma ilgisine konu olmaktadır (Liu et al., 2004). Nanotüplerin iç çapı yaklaşık 1 nm civarında olup uzunlukları genellikle 10–100 mikrometre aralığında değişmektedir. Bu yapılar, 1991 yılında Iijima tarafından çok duvarlı karbon nanotüp(ÇDKNT) olarak tanımlanmıştır (Mohan et al., 2019). Daha sonraki süreçte, 1993 yılında Iijima ve çalışma arkadaşları tek duvarlı karbon nanotüpleri (TDKNT) keşfetmiştir (Ravi and Vadukumpully, 2016). Yapılan çalışmalar sonucunda karbon nanotüplerin elmasla karşılaştırılabilecek düzeyde yüksek sertliğe sahip olduğu, paslanmaz çeliğe göre çok daha dayanıklı ve aynı zamanda yaklaşık altı kat daha hafif olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca bu yapılar, bakıra kıyasla yaklaşık 1000 kat daha yüksek akım taşıma kapasitesine ve yaklaşık 10 kat daha yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir (Şekil 1.6) (Tan et al., 2012). Grafen tabakalarının farklı şekillerde sarılması sonucunda oluşan tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT), yapısal özelliklerine göre koltuk, zikzak ve kiral olmak üzere üç temel gruba ayrılmaktadır (Mohan et al., 2019). Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT), bir grafen tabakasının silindirik bir

yapıya dönüştürülmesi ve uç kısımlarının yarım küre şeklinde kapanmasıyla oluşmaktadır. Bu yapı, büyüme sürecinde altıgen karbon ağının içine beşgen halkaların dahil edilmesiyle meydana gelir. TDKNT'lerin çapı yaklaşık 0,4–3 nm aralığında olup uzunlukları ise birkaç mikrometreye kadar ulaşabilmektedir (Balasubramanian ve Burghard, 2005).



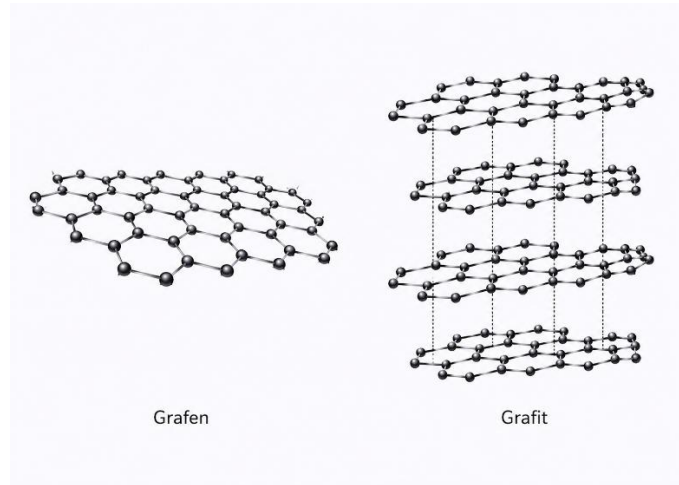
Şekil 1.6: Farklı türdeki TDKNT yapısı

Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler), en az iki tek duvarlı karbon nanotüpün iç içe geçmiş silindirik yapılar oluşturmasıyla meydana gelir. Bu yapıları sayesinde tek duvarlı nanotüplere kıyasla termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım (sertlik ve çekme mukavemeti) ve konformasyon gibi özellikler açısından belirgin farklılıklar sergilerler. ÇDKNT'lerin iç çaplarının yaklaşık 0,4 nm ile 5 nm arasında değişebildiği, dış çaplarının ise yaklaşık 15 nm seviyelerine kadar ulaşabildiği bildirilmektedir (Yuca, 2010).

1.4 Grafen

Grafen, karbonun klasik allotroplarından biri olarak tanımlanmaz; bunun yerine, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının oluşturduğu tek katmanlı, iki boyutlu bir yapıdır. Aslında grafitin katmanlarından birine karşılık gelir, ancak bu katmanın tek başına ayrıştırılmış hâlidir. Bu yapı sonlu boyutlara sahiptir ve kenar bölgelerinde farklı elementlerle sonlanmalar gözlemlenebilir. Örneğin, kopuk bağların dengelenmesi amacıyla hidrojenle sonlandırılmış bir grafen yapısı yaklaşık olarak $C_{62}H_{20}$ formülüyle ifade edilebilir. Grafen yapıları aromatik özellik gösterir ve genellikle yalnızca altıgen halkalardan oluşur. Yapıya

bir beşgen halka eklendiğinde düzlemsel yapı bozulur ve konik bir eğrilik oluşur. Eğer bu türden on iki beşgen halka sisteme dahil edilirse, sonuçta “fulleren” olarak bilinen kapalı kafes yapılar meydana gelir (Ströbel et al., 2006). Grafen yapısal özellikleri bakımından aktif karbonlara benzerlik gösterse de, özgül yüzey alanı genellikle daha düşük olup yaklaşık 600–1000 m²/g aralığındadır (Murray et al., 2009). Son yıllarda, özellikle grafen temelli karbon malzemeleri, hidrojen depolama uygulamaları açısından oldukça dikkat çekici ve potansiyel vadeden sistemler olarak öne çıkmaktadır. Yapılan teorik çalışmalar, sp³ hibritleşmesine sahip karbon atomları ile grafen yapı birimlerinin düzenli ya da düzensiz biçimde bir araya gelmesinin, moleküler düzeyde depolama açısından avantaj sağlayabileceğini göstermektedir (Srinivas et al., 2010). Yapılan teorik hesaplamalar, grafenin hidrojen depolama performansının sıcaklık ve basınç koşullarına önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermektedir. Buna göre, 293 K sıcaklık ve 300 bar basınç altında grafenin hidrojen adsorpsiyon kapasitesi ağırlıkça yaklaşık %1,5 olarak tahmin edilirken; daha düşük sıcaklıkta 77 K ve 10 bar basınçta bu değer yaklaşık %7 seviyesine ulaşabildiği belirlenmiştir (Lamari and Levesque, 2011).

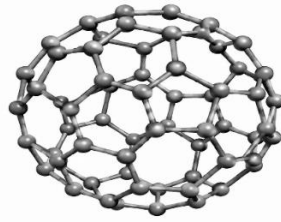


Şekil 1.7: Grafit ve grafen yapıları

1.5 Fullerenler

Fullerenler (C₆₀), kendilerine özgü simetrik karbon kafes yapıları sayesinde keşfedildikleri günden bu yana yoğun bilimsel ilgi görmektedir. İlk olarak 1985 yılında Kroto ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen moleküler ışıın deneylerinde gözlemlenmiş olup, bu gözlemler C₆₀ ve C₇₀ moleküllerinin varlığını ortaya koymuştur. Kroto ve çalışma arkadaşları 1996 yılında bu çalışmaları nedeniyle Nobel Kimya Ödülü ile ödüllendirilmiştir (Zaytseva & Neumann, 2016). Fulleren yapıları, tek katmanlı bir grafen tabakasının kıvrılarak kapalı bir kafes oluşturması şeklinde tanımlanabilir (Mohan et al., 2019). C₆₀ (Buckminsterfulleren),

fulleren ailesinin en yaygın ve en iyi incelenmiş üyesidir. 60 karbon atomundan oluşan bu yapı, 12 beşgen ve 20 altıgen yüz içeren, futbol topuna benzer bir geometriye sahiptir ve yüksek simetri (ikosaedral) ile karakterizedir. π -elektron sistemi bakımından zengin olması nedeniyle güçlü bir elektron alıcıdır ve bu özelliği sayesinde elektrokimyasal uygulamalarda, sensörlerde ve enerji ile ilgili sistemlerde önemli bir rol oynar. Ayrıca kovalent, endohedral ve süpramoleküler fonksiyonelleştirmelere uygun olması, C_{60} 'ın nanoteknoloji, malzeme bilimi ve polimer kimyası gibi alanlarda geniş kullanım potansiyeline sahip olmasını sağlamaktadır (Rao et al.,2021). Yapılan teorik çalışmalar, karbon-karbon çift bağları üzerinden hidrojen ile etkileşimleri dikkate alındığında, C_{60} 'ın gaz fazında oldukça yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine ulaşabileceğini (yaklaşık %7,70 ağırlıkça) ortaya koymuştur. Bununla birlikte, deneysel veriler bu teorik öngörülerin pratik koşullarda tam olarak karşılanamadığını göstermektedir. Özellikle oda sıcaklığı ve ortam basıncı altında gerçekleştirilen ölçümler, saf C_{60} 'ın hidrojen depolama kapasitesinin oldukça sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, C_{60} 'ın tek başına etkin bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmasının önünde önemli bir kısıt oluşturmaktadır (Bao et al., 2014).



Şekil 1.8: Fulleren yapısı

Fulleren yapıları, uygun reaksiyon koşullarında hidrojen ile fonksiyonlandırılır. Hidrojenlenmiş fullerenler arasında en kararlı olduğu bilinen türler $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$ ve $C_{60}H_{48}$ bileşikleridir. Bu bileşikler arasında özellikle $C_{60}H_{48}$, kütlece yaklaşık %6,3 oranında hidrojen içeriğine sahip olmasıyla öne çıkmaktadır (David, 2005). Wang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda, fullerenlerin yaklaşık 180 °C sıcaklık ve 25 bar basınç altında sıvı fazda hidrojenlenmesi sonucunda ağırlıkça %6'nın üzerinde hidrojen depolama kapasitesine ulaşabildiği gösterilmiştir. Ancak elde edilen fulleren hidrürlerin hidrojenini geri verebilmesi (dehidrojenasyon) için yaklaşık 400 °C gibi yüksek sıcaklıkların gerekli olması, bu sistemlerin pratik uygulamalarda kullanımını sınırlayan önemli bir dezavantaj olarak değerlendirilmektedir (Wang vd., 1998). Karbon nanotüplerden yola çıkılarak,

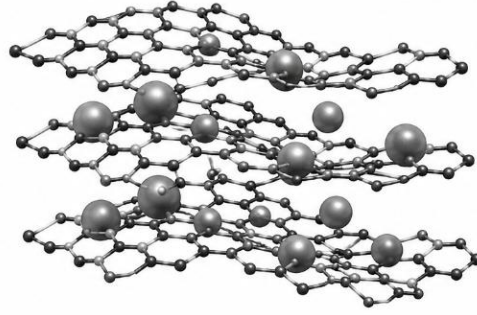
fulleren moleküllerinin geçiş metalleri ile modifiye edilmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Modifikasyonlar sayesinde hidrojenin bağlanma enerjisi azaltılıp dehidrojenasyon için gerekli sıcaklık düşürülürken, aynı zamanda her bir metal merkezi başına birden fazla hidrojen molekülünün bağlanabilmesi nedeniyle toplam hidrojen depolama kapasitesi artırılmaktadır (Bicil,2021). Bununla birlikte, teorik çalışmalar C60 ve benzeri fullerenerin geçiş metali atomları ile fonksiyonlandırılması durumunda yüksek hidrojen depolama potansiyeline sahip sistemlerin elde edilebildiğini göstermektedir. Bu tür sistemlerde hidrojen, Kubas etkileşimi aracılığıyla bağlanmakta olup, söz konusu etkileşim Dewar–Chatt–Duncanson modeli ile açıklanmaktadır (Shalabi vd., 2013).

Fullerenlerin yüksek saflıkta sentezlenebilmesi ve eğrisel yüzey yapılarının metal atomlarının kümelenmesini engelleyici etki göstermesi, katkılanan metallerin yüzeyde dağılmış halde kalmasını desteklemektedir. Ayrıca, çeşitli çalışmalar, moleküler hidrojen ile nano ölçekli karbon yapılar arasındaki etkileşimin, özellikle titanyum gibi geçiş metallerinin yüzeye adsorpsiyonu ile belirgin şekilde güçlendirilebildiğini göstermektedir (Shalabi vd., 2013).

1.6 Nanokompozitler

Kompozit malzemeler, günümüzde birçok alanda önemli bir yere sahip olup, sundukları üstün performans özellikleri sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu malzemeler, farklı fiziksel ve/veya kimyasal özelliklere sahip en az iki bileşenin bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Ortaya çıkan yapı, bileşenlerin tek başlarına sahip oldukları özelliklerden daha üstün nitelikler sergileyerek, istenilen mekanik, fiziksel veya kimyasal özelliklerin elde edilmesine olanak tanır.

Kompozit yapılar iki ana fazdan oluşmaktadır: matris ve takviye fazı. Takviye fazı; lif, parçacık veya tabaka formunda bulunabilen ve genellikle kesikli yapıya sahip olan bileşendir. Bu faz, malzemenin dayanım ve rijitlik gibi mekanik özelliklerini artırmada temel rol oynar. Matris fazı ise sürekli bir yapı sergileyerek takviye elemanlarını bir arada tutar. Polimer, metal veya seramik esaslı olabilen matrisin temel görevi, uygulanan yükleri takviye fazları arasında dağıtmak ve kompozitin bütünlüğünü korumaktır. Bu sayede kompozit malzemeler, mühendislik uygulamalarında ihtiyaç duyulan modifiye özelliklerin elde edilmesinde etkili bir çözüm sunmaktadır (Joshua et al., 2020; El Hawary et al., 2019).



Şekil 1.9: Nanokompozit yapısı

Nanokompozit malzemeler, en az bir bileşeni nanometre ölçeğinde özellikler sergileyen iki veya daha fazla fazın, elementin ya da bileşiğin bir araya gelmesiyle oluşan yapılardır. Bu tür malzemeler, nanoskalada ortaya çıkan kısıtlanma etkileri ve arayüz etkileşimleri gibi mekanizmalar sayesinde geleneksel malzemelere kıyasla geliştirilmiş özellikler sunar. Nanopartiküller içeren nanokompozitler, sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle hidrojen depolama uygulamalarında önemli bir potansiyele sahiptir. Nanoskobik boyuttaki yapıların geniş yüzey alanı, hidrojenin malzeme ile etkileşimini artırarak adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini olumlu yönde etkiler (Srinivasan et al., 2020).

1.7 Literatür Özeti

İlk teorik hesaplamalarda C60 kafesi içerisine 58 hidrojen atomunun metastabil biçimde sığdırılabileceği bildirilmiştir (Pupysheva ve ark., 2008).

Literatürde fulleren bazlı hidrojen depolama çalışmaları hem deneysel hem de teorik olarak oldukça geniş bir yelpazede incelenmiştir. Özellikle C60 fullerene, küresel karbon kafes yapısı sayesinde hidrojen adsorpsiyonu için uygun bir yüzey sağlamakta; ayrıca metal katkılama, kusur oluşturma ve hibrit kompozit üretimi gibi yöntemlerle performansı önemli ölçüde geliştirilebilmektedir (yoon et al.,2007).

Saf fulleren sistemleri üzerine yapılan çalışmalar, C60 yapısının hidrojen depolama için belirli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte depolama kapasitesinin tek başına ticari uygulamalar için sınırlı kaldığı, bu nedenle fulleren yapısının çeşitli modifikasyonlarla iyileştirilmesi gerektiği belirtilmektedir. Bu kapsamda metal katkılama en sık başvurulan yöntemlerden biridir. Lityum, titanyum, nikel, paladyum ve platin gibi metaller fulleren yüzeyine bağlandığında hidrojen molekülleri için aktif adsorpsiyon bölgeleri oluşturarak depolama kapasitesini artırmaktadır.

Titanyum katkılı C60 sistemlerinde her Ti atomunun altı hidrojen molekülünü adsorplayabildiği ve teorik hidrojen depolama kapasitesinin %7,7 wt seviyesine ulaştığı bildirilmiştir (Guo et al. 2011). Bu değer mobil hidrojen uygulamaları için önerilen sınır değerlere oldukça yakındır. Benzer şekilde Ni katkılı C60 fullerene üzerinde yapılan yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları, Ni atomunun dört H₂ molekülüne kadar adsorpsiyon sağlayabildiğini ve toplam gravimetrik kapasitenin yaklaşık %8,9 wt seviyesine ulaşabileceğini göstermiştir (El Mahdy,2015). Pd katkılı sistemlerde ise yaklaşık %5,8 wt seviyelerinde kapasite rapor edilmiş ve özellikle hidrojenin geri dönüşümlü adsorpsiyon–desorpsiyon davranışının iyileştiği belirtilmiştir. Pt immobilizasyonu ile amorflaştırılmış kusurlu fullerene yapılarda ise oda sıcaklığında %6,8 wt gravimetrik ve 64.9 kg m⁻³ volumetrik kapasite elde edilmiş olup bu değerlerin ABD Enerji Bakanlığı’nın (DOE) hedeflerine oldukça yakın olduğu vurgulanmıştır (Lee et al.,2023).

Lityum katkılama, fulleren tabanlı sistemlerde en dikkat çekici sonuçları veren modifikasyonlardan biridir. Li katkısının fulleren yüzeyinde polarizasyon etkisi oluşturarak hidrojen molekülleri ile etkileşimi artırdığı ve özellikle düşük basınç koşullarında adsorpsiyonu iyileştirdiği rapor edilmiştir. Li-doplanmış fulleren sütunlu grafen nanokompozitlerinde yapılan Monte Carlo simülasyonlarında 77 K ve 1 bar koşullarında %9,1 wt seviyesinde hidrojen depolama kapasitesine ulaşıldığı bildirilmiştir (Deniz et al.,2021). Ayrıca ortam sıcaklığında bile depolama performansında belirgin artış gözlenmiştir. Benzer şekilde Li katkılı kusurlu fullerene sistemlerinde hidrojen depolamanın BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi ile güçlü korelasyon gösterdiği; özellikle yüzey alanı arttıkça kapasitenin yükseldiği belirlenmiştir (Turhan et al.,2026a).

Kusur mühendisliği de fulleren bazlı hidrojen depolama sistemlerinde öne çıkan bir diğer yaklaşımdır. Yapıya kusur kazandırılması; karbon kafesinin yeniden düzenlenmesine, yeni aktif merkezlerin oluşmasına ve hidrojen moleküllerinin daha güçlü bağlanmasına olanak tanımaktadır. Özellikle yüksek enerjili bilyalı öğütme ile sentezlenen kusurlu fulleren yapılarında fulleren kristalliğinin azaldığı, amorf karbon yapılarının oluştuğu ve hidrojen depolama kapasitesinin buna bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir. Kusurlu C60 örneklerinde 77 K ve yüksek basınç koşullarında yaklaşık %2,17 wt kapasite elde edilmiştir (Doğan et al.,2025a). Stone–Wales kusurlu fulleren yapılarında ise hidrojenin fulleren kafesinin içine adsorplanabildiği ve bu adsorpsiyonun termodinamik olarak uygun olduğu gösterilmiştir.

Özellikle C60SW66 yapısında yaklaşık %5,3 wt hidrojen depolama kapasitesi rapor edilmiştir (El-Barbary and Shabi, 2024).

Fulleren tabanlı hibrit nanokompozitler de literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Fulleren–grafen, fulleren–MOF ve fulleren–COF yapılarında fulleren; gözenek oluşturun, ayırıcı ve aktif yüzey sağlayıcı bir bileşen olarak görev yapmaktadır. Bu hibrit yapılarda fulleren interkalasyonu ile tabakalar arası mesafe artmakta, mikrogözenek ve mezogözenek hacmi genişlemekte ve hidrojenin difüzyonu kolaylaşmaktadır. Literatürde yer alan teorik çalışmalarda, fulleren ve Li katkısının hidrojen depolama performansını önemli ölçüde artırdığı gösterilmiştir. DFT, moleküler dinamik (MD) ve Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonlarına dayanan bir çalışmada, fulleren interkale kovalent organik çerçeve (COF) yapılarda 77 K ve 100 bar koşullarında %9,4–12 wt gravimetrik kapasite değeri elde edilmiş, Li katkılanması sonrasında ise oda sıcaklığında yaklaşık %4,2 wt hidrojen depolama kapasitesine ulaşılmıştır. Benzer şekilde, GCMC simülasyonları ile gerçekleştirilen başka bir teorik çalışmada, Li ve C60 ile modifiye edilen IRMOF yapılarının 243 K ve 100 bar koşullarında ABD Enerji Bakanlığı (DOE) hedeflerini karşılayan hidrojen depolama performansı sergilediği rapor edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen %5,6 wt hidrojen depolama kapasitesi, oda sıcaklığında rapor edilen teorik değerlerle karşılaştırılabilir düzeydedir (Gua et al.,2013; Rao et al.,2013).

Deneysel sentez çalışmaları da fulleren tabanlı hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda fulleren–selenium nanoparçacık kompozitleri gibi yeni sistemler ultrasonik sentez yöntemleri ile hazırlanmıştır. Bu yapılarda fulleren yüzeyine bağlanan Se nanopartiküllerin yeni adsorpsiyon merkezleri oluşturduğu ve hidrojen depolama performansına katkı sağladığı belirtilmiştir. C60–Se nanokompozitlerinde 77 K’de ve yaklaşık 55 bar basınçta %4,1 wt hidrojen depolama kapasitesi elde edilmiştir. Düşük adsorpsiyon entalpisi değerleri (~ 0.13 kJ/mol H_2), bu sistemde depolamanın ağırlıklı olarak fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir (Zaben et al.,2025).

Genel olarak değerlendirildiğinde fulleren bazlı hidrojen depolama sistemlerinde performansın; yüzey alanı, gözenek hacmi, katkı türü, kusur yoğunluğu, morfoloji ve hibrit yapı oluşumu gibi birçok parametreye bağlı olduğu görülmektedir. Özellikle kusur oluşturma ile metal katkılamanın birlikte kullanıldığı sistemlerde sinerjik bir etki ortaya

çıkma; bu durum hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin ve geri dönüştürülebilirliğinin artmasını sağlamaktadır. Bu nedenle fulleren tabanlı malzemelerde katkı-kusur mühendisliği yaklaşımı, yüksek verimli hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesi açısından gelecek vadeden bir strateji olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 1.1: Literatürde fulleren bazlı malzemelerin hidrojen depolama performanslarının karşılaştırılması

Örnekler	Yöntemler	Basınç (bar)	T (K)	%H ₂ (w/w)	Referans
C60-Se composite	Deneyisel	55	77	4.1	Zaben et al., 2025
Ni-doped C60	DFT	-	-	8.9	Shalabi et al., 2014
Li-C60@Li-IRMOF-12	Monte Carlo	100	243	5.6	Rao et al., 2013
Graphene-fullerene composite	Monte Carlo	1	77	3.83	Öztürk et al., 2013
Amorphized defective C60	DFT	100	298	6.8	Lee et al., 2023
Li-doped C _n -Pc-PBBA COFs	MD simülasyon	100	298	4.2	Guo et al., 2013
Ti doped C60	DFT	-	-	7.7	Guo et al., 2011
Stone-Wales defective C60	DFT	-	-	5.3	El-Barbary and Shabi, 2024
Pd-decoreted C60	DFT	-	-	5.8	El Mahdy, 2015
Fullerene	Deneyisel	100	298	0.72	Doğan et al., 2025b
Defective C60	Deneyisel	100	70	2.17	Doğan et al., 2025b
Li-doped C60 pillared graphene	GCMC	1	77	9.1	Deniz et al., 2021
Li-doped defective C60	Deneyisel	100	77	1.9	Turhan et al., 2026a
Graphene/Li-doped defective C60	Deneyisel	10	77	1.76	Turhan et al., 2026b

1.8 Çalışmanın Amacı

Fosil yakıtların rezervlerinin sınırlı olması ve çevreye verdikleri zararlardan dolayı enerji alanında alternatif yeni enerji kaynakları araştırılmaktadır. Son yıllarda artan nüfus ve sanayi faaliyetleri, enerji ihtiyacını ve çevre üzerindeki baskıyı arttırmaktadır. Bu nedenle rüzgâr, güneş, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Bu yeni enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi, geleceğin umut vadeden enerji sistemleri arasında dikkat çeken bir seçenek olarak öne çıkmaktadır. Yakıldığında sadece su açığa çıkması ve zararlı gazlar üretmemesinden dolayı temiz enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olmasıyla birlikte sürdürülebilir ve daha yaşanabilir bir dünya için güçlü bir enerji adayıdır. Hidrojenin yüksek özgül enerjiye sahip olması geleceğin en önemli enerji taşıyıcılarından biri olarak görülmesine sebep olmaktadır. Ancak gaz ve sıvı halde depolanma yöntemlerinde; güvenlik, maliyet ve verimlilik açısından yaşanan zorluklar yeni bir yöntemin geliştirilmesine sebep olmuştur. Bu nedenle hidrojenin katı malzemeler içerisinde tutulmasına yönelik çalışmalar, alternatif bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Hidrojen depolama alanında en çok öne çıkan malzemeler arasında karbon temelli yapılar, metal hidritler, kompleks hidritler ve metal-organik

iskeletler yer almaktadır. Karbon bazlı nanoyapılar içinde ise aktif karbonlar, grafen, karbon nanotüpler ve fullerenler önemli bir konuma sahiptir.

Yapılan çalışmalar, hidrotermal yöntemle sentezlenen titanyum katkılı fullerene tabanlı nanokompozit yapıların hidrojen depolama performansını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Özellikle Ti katkısının oluşturduğu aktif adsorpsiyon bölgeleri ve nanokompozit yapının sağladığı yüksek yüzey etkileşimleri, hidrojen depolama kapasitesinin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, ticari olarak satın alınan fullerenlerin yapısında kontrollü bir şekilde kusurlar oluşturularak bu yapısal değişimlerin hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Kusurlu hale getirilen fullerenlerin depolama kapasitesini artırmak için titanyum katkılama işlemi uygulanmıştır. Ayrıca grafenin taşıyıcı faz olarak kullanıldığı sistemlerde, Ti katkılı ve katkısız kusurlu fullerenler takviye elemanı olarak eklenmiş ve bu sayede yeni nanokompozit malzemeler geliştirilmiştir. Üretilen bu malzemelerin yapısal ve yüzey özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile detaylıca incelenmiştir. Bu kapsamda FTIR, BET, TG, XRD, SEM/EDX ve Raman gibi cihazlardan yararlanılarak kapsamlı bir karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen numunelerin hidrojen depolama kapasiteleri farklı sıcaklık ve basınç altında test edilmiştir. Hem oda sıcaklığında hem de kriyojenik koşullarda, düşük ve yüksek basınç ile yapılan ölçümler, özel bir gaz depolama analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sayede geliştirilen yapıların hidrojen depolama açısından performansı ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, ilave bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Fulleren (C60, %99 saflıkta) ve grafen (%99,9 saflıkta) Nanografi firmasından, amonyum hekzaflorotitanat ((NH₄)₂TiF₆) ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2 Metod

2.2.1 Kusurlu Fulleren Üretimi (K-C60)

Kusurlu fulleren örnekleri, fulleren yapısında kontrollü yapısal bozulma oluşturmak amacıyla yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyalı öğütme yöntemi ile hazırlanmıştır (Doğan et al., 2025a). Bu kapsamda, fulleren örnekleri 500 rpm öğütme hızında 1 saat süreyle öğütülerek kusurlu fulleren yapıları elde edilmiştir. Bu koşullar, önceki çalışmada belirlenen optimum sentez parametrelerine karşılık gelmektedir.

2.2.2 Fulleren ve kusurlu fullerenin Ti-doplanması ve optimizasyonu

C60 ve K-C60 örneklerine titanyum doplama işlemi, hidrotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doplama parametrelerinin yapısal ve tekstürel özellikler üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla ardışık bir optimizasyon yaklaşımı benimsenmiş; bu kapsamda titanyum derişimi, proses sıcaklığı ve proses süresi sırasıyla incelenmiştir. Titanyum kaynağı olarak (NH₄)₂TiF₆ kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, 0,001 M 0,005 M ve 0,01 M derişimlerinde hazırlanan titanyum çözeltilerinden 15 mL alınarak 20 mL hacimli teflon kaplı paslanmaz çelik hidrotermal reaktörlere aktarılmıştır. Her bir çözeltiye 0,5 g C60 veya K-C60 ilave edilerek homojen süspansiyonlar hazırlanmıştır. Optimizasyonun ilk aşamasında, titanyum derişiminin etkisi incelenmiş; bu aşamada reaksiyon sıcaklığı 200 °C ve süre 6 saat olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen örneklerin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri karşılaştırılmış ve en yüksek değerlere sahip olan örnek bir sonraki aşamada kullanılmak üzere seçilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda, 0,01 M derişim altında sentezlenen örneğin en uygun tekstürel özellikleri sergilediği belirlenmiştir. İkinci aşamada, optimum derişim sabit tutularak proses sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda hidrotermal işlemler 160, 200 ve 240 °C'de, 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları, 200 °C'de elde edilen örneğin diğer sıcaklıklara kıyasla daha yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahip olduğunu

göstermiştir. Son aşamada ise, belirlenen optimum derişim ve sıcaklık koşulları sabitlenerek proses süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hidrotermal işlemler 2, 6 ve 12 saat sürelerde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, 6 saatlik proses süresinin en yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerini sağladığını ortaya koymuştur. Böylece, tüm optimizasyon aşamalarında aynı sentez koşullarının (0,01 M, 200 °C ve 6 saat) en uygun sonuçları verdiği belirlenmiş ve bu durum söz konusu parametrelerin fulleren yapılar için kararlı ve tekrarlanabilir bir optimum oluşturduğunu göstermiştir. Tüm hidrotermal işlemler sonunda reaktörler doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, elde edilen süspansiyonlar filtrelenmiştir. Yüzeyde zayıf bağlı türlerin korunması amacıyla herhangi bir yıkama işlemi uygulanmamış, katı ürünler 105 °C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Son olarak, örneklerin elementel bileşimleri EDX analizleri ile incelenmiş ve titanyum miktarının artan derişimle arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, optimum örnek seçimi, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi verilerine dayandırılmıştır. Bu yaklaşım, sentez parametreleri ile tekstürel özellikler arasındaki ilişkinin sistematik biçimde değerlendirilmesine olanak sağlamıştır (Turhan et al., 2026a). Nanokompozitlerin hazırlanması için seçilen optimize örnekler Ti-K-C60-001M-200C-6sa (Ti-K-C60) ve Ti-C60-0,001M-200C-6sa (Ti-C60) olarak belirlenmiştir.

2.2.3 Grafen/Ti-C60 ve Grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin hazırlanması

Ti-doplanmış fulleren türevlerinin grafen ile hibritleştirilmesi hidrotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, önceden sentezlenen ve optimize edilen Ti-C60 ve Ti-K-C60 örnekleri farklı oranlarda grafen matrisi ile birleştirilmiştir. Hibrit sistemlerde Ti-doplanmış fulleren miktarı ağırlıkça %1, %2,5 ve %5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Buna göre Grafen-Y1-Ti-C60, Grafen-Y2,5-Ti-C60, Grafen-Y5-Ti-C60, Grafen-Y1-Ti-K-C60, Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 ve Grafen-Y5-Ti-K-C60 kodlu hibrit nanokompozitler hazırlanmıştır. Deneysel prosedürde belirlenen miktarlardaki Ti-doplanmış fulleren türevleri grafen süspansiyonuna eklenmiş ve homojen dağılım sağlamak amacıyla ultrasonik karıştırma uygulanmıştır. Daha sonra elde edilen karışımlar teflon kaplı otoklavlara aktarılmış ve 200 °C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat reaksiyon süresince hidrotermal işleme tabii tutulmuştur. Reaksiyon sonrasında sistemler oda sıcaklığına doğal olarak soğutulmuş, elde edilen ürünler filtre edilmiş ve 105 °C’de 24 saat kurutulmuştur (Turhan et al., 2026b).

2.2.4 Karakterizasyon

C60, K-C60 ve Ti-doplu örneklerin yapısal, morfolojik, yüzeysel ve termal özelliklerini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek amacıyla çeşitli karakterizasyon teknikleri

kullanılmıştır. Bu kapsamda, özgül yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesi için BET analizi, fonksiyonel grupların incelenmesi için FTIR analizi, yapısal kusurların değerlendirilmesi için Raman analizi, termal kararlılığın belirlenmesi için TG analizi, kristal yapı özelliklerinin ortaya konulması için XRD analizi, morfoloji ile elementel bileşimin belirlenmesi amacıyla SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.1 BET analizi

Örneklerin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları, adsorbat olarak yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak ve sıvı azot sıcaklığında (77 K) çalışan Quantachrome Nova 2200e yüzey alanı analiz cihazı ile belirlenmiştir. Analiz öncesinde, örnekler adsorplanmış nem ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla 105 °C’de 20 saat süreyle degaz edilmiştir. Azot adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ile kümülatif gözenek hacmi–gözenek çapı dağılım eğrileri elde edilmiştir. Mikrogözenek hacmi (V_{micro}), karbon bazlı adsorbanlarda mikrogözenek dolumunun değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan Dubinin–Radushkevich (DR) yöntemi ile belirlenmiştir. Gözenek boyutu dağılımları ve kümülatif gözenek hacimleri, 77 K’de ölçülen N_2 adsorpsiyon izotermine uygulanan DFT modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Bu kapsamda, V_{DFT} değeri toplam gözenek hacmini değil, DFT analizine dayalı kümülatif gözenek hacmini ifade etmektedir. Toplam gözenek hacmi (V_t) ise, yaklaşık $P/P_0 \approx 0,99$ bağıl basınç değerindeki azot adsorpsiyon miktarından belirlenmiştir (Turhan et al., 2026b).

2.2.4.2 FTIR analizi

Örneklerin FTIR spektrumları, KBr pelet yöntemiyle hazırlanan örnekler üzerinden, 4000–450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında PerkinElmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

2.2.4.3 Raman analizi

Örneklerin Raman spektrumları, 785 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı ile donatılmış Renishaw InVia Raman mikroskobu kullanılarak kaydedilmiştir. Tüm ölçümler ortam koşullarında gerçekleştirilmiş olup, fulleren yapılarının düzenlilik derecesi ve kusur özelliklerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2.2.4.4 TG analizi

Örneklerin termal özellikleri, PerkinElmer Diamond TG cihazı kullanılarak azot atmosferi altında incelenmiştir. Analizler, yaklaşık 30–1100 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TG eğrileri üzerinden, sıcaklığa bağlı kütle değişimleri ve termal bozunma davranışları belirlenmiş; örneklerinin termal kararlılıkları değerlendirilmiştir.

2.2.4.5 XRD analizi

Örneklerin XRD ölçümleri, CuK α radyasyonu kullanılarak PANalytical Empyrean difraktometre cihazında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ aralığında ve 2°/dk tarama hızıyla alınmıştır. Elde edilen kırınım desenleri üzerinden, öğütme işlemi ve Ti-doplama sonrasında fullerenlerin yapısında meydana gelen kristal yapı değişimleri değerlendirilmiştir.

2.2.4.6 SEM/EDX analizi

Örneklerin yüzey morfolojileri, ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. SEM analizleri öncesinde, numunelerin yüzey iletkenliğini artırmak amacıyla 20 mA akım altında 90 saniye süreyle Au–Pd kaplama uygulanmıştır. Numunelerin elementel bileşimleri ise SEM sistemine entegre Bruker EDX dedektörü kullanılarak, 20 kV hızlandırma gerilimi altında belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları birlikte değerlendirilerek örneklerdeki morfolojik ve bileşimsel değişimler ortaya konulmuştur.

2.2.5 Hidrojen Depolama

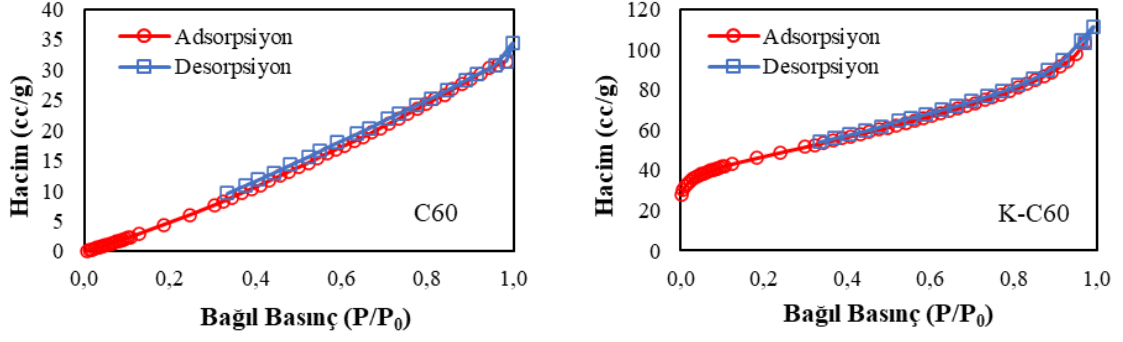
Hidrojen adsorpsiyon ölçümleri, Hiden IMI-PSI yüksek basınçlı gaz adsorpsiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler volumetrik prensibe dayalı olup, elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri aşırı (excess) adsorpsiyon değerleri (mmol/g) olarak ifade edilmiştir. Tüm deneylerde adsorbat olarak %99,999 saflıkta hidrojen gazı kullanılmıştır. Aşırı (excess) adsorpsiyon yaklaşımı, özellikle mikrogözenekli karbon yapılar için, deneysel verilerin doğrudan ve güvenilir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Deneyler öncesinde yaklaşık 75–100 mg numune, yüzeyde tutulmuş gazların uzaklaştırılması amacıyla vakum altında 105 °C’de 20 saat süreyle degaz işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon izotermi 298 K ve 77 K sıcaklıklarında, belirlenen basınç aralığında kaydedilmiştir (Turhan et al., 2026b).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

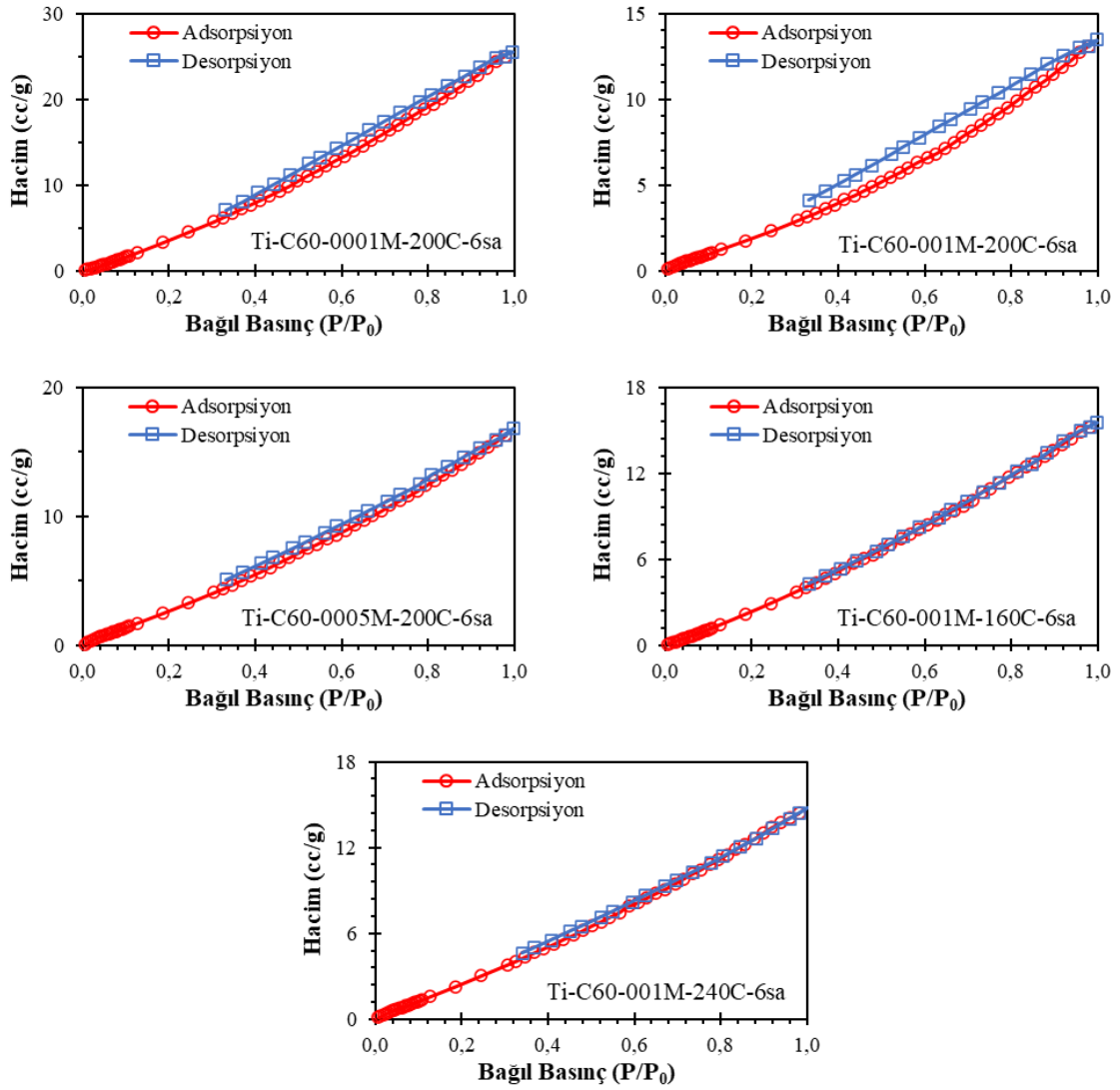
3.1 Ti-Doplanmış Kusurlu ve Kusursuz Fullerenlerin Karakterizasyonu

3.1.1 BET yüzey alanı ve gözenek yapısı analizi

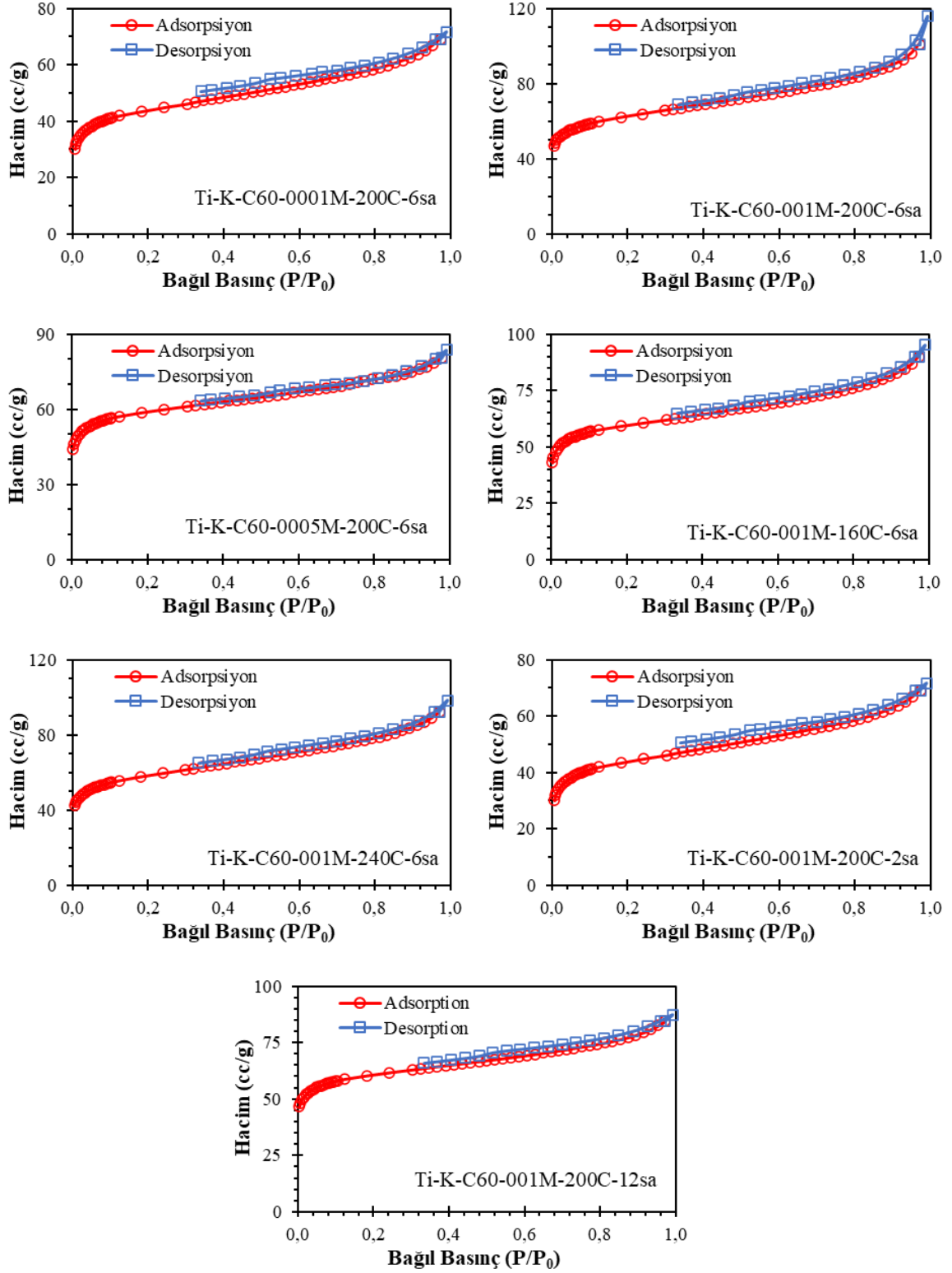
C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren örneklerine ait N₂ adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi (Şekil 3.1 ve Şekil 3.3) ve bu izotermiye elde edilen tekstürel parametreler (Tablo 3.1), malzemelerin gözenek yapısındaki değişimi açık biçimde ortaya koymaktadır. Tüm örneklerde düşük relatif basınç bölgesinde ($P/P_0 < 0,1$) gözlenen belirgin adsorpsiyon artışı, adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak mikrogözenek dolumu ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu davranış, mikrogözenekli sistemler için tipik olup IUPAC sınıflandırması ile uyumludur (Thommes et al., 2015). C60 örneği oldukça sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemekte olup (Şekil 3.1), bu durum düşük özgül yüzey alanı (61,74 m²/g) ve oldukça düşük mikrogözenek hacmi (0,0090 cc/g) ile uyumludur (Tablo 3.1). Bu sonuç, başlangıç fulleren yapısında gelişmiş bir gözenek yapısının bulunmadığını göstermektedir. Buna karşılık, kusur oluşturma işlemi sonrasında elde edilen K-C60 örneğinde adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Özellikle düşük basınç bölgesindeki hızlı adsorpsiyon artışı, mikrogözenek oluşumunu işaret etmekte olup, BET yüzey alanının 168,9 m²/g'ye ve mikrogözenek hacminin 0,0720 cc/g'ye yükselmesi bu durumu açıkça desteklemektedir. Buna karşılık, C60 örneğinin doğrudan Ti ile doplanması (Ti-C60 serisi) incelendiğinde, tamamen farklı bir tekstürel davranışın ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 3.2, Tablo 3.1). Ti-C60-0001M-200C-6sa, Ti-C60-0005M-200C-6sa ve özellikle Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerinde BET yüzey alanının sırasıyla 29,8, 20,1 ve 14,3 m²/g seviyelerine kadar düştüğü; mikrogözenek hacminin ise 0,0090 cc/g'den ~0,003–0,007 cc/g aralığına gerilediği açıkça görülmektedir. Adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi (Şekil 3.2) neredeyse doğrusal ve düşük hacimli olması, bu sistemlerde gelişmiş bir gözenek ağının oluşmadığını, aksine mevcut sınırlı gözenek yapısının kısmen bloke edildiğini göstermektedir. Bu durum, Ti türlerinin C60 yüzeyine homojen dağılmak yerine agregasyon eğilimi göstermesi ve mevcut boşluk hacimlerini doldurarak erişilebilir yüzey alanını azaltması ile ilişkilendirilebilir. Ti doplanması ile birlikte bu eğilim kusurlu sistemlerde daha da belirgin hale gelmektedir. Ti-K-C60 serisi incelendiğinde, tekstürel özelliklerin dopant miktarı ve sentez koşullarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Özellikle Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneği en yüksek BET yüzey alanı (233,3 m²/g) ve mikrogözenek hacmi (0,0965 cc/g) ile öne çıkmaktadır (Tablo 3.1).



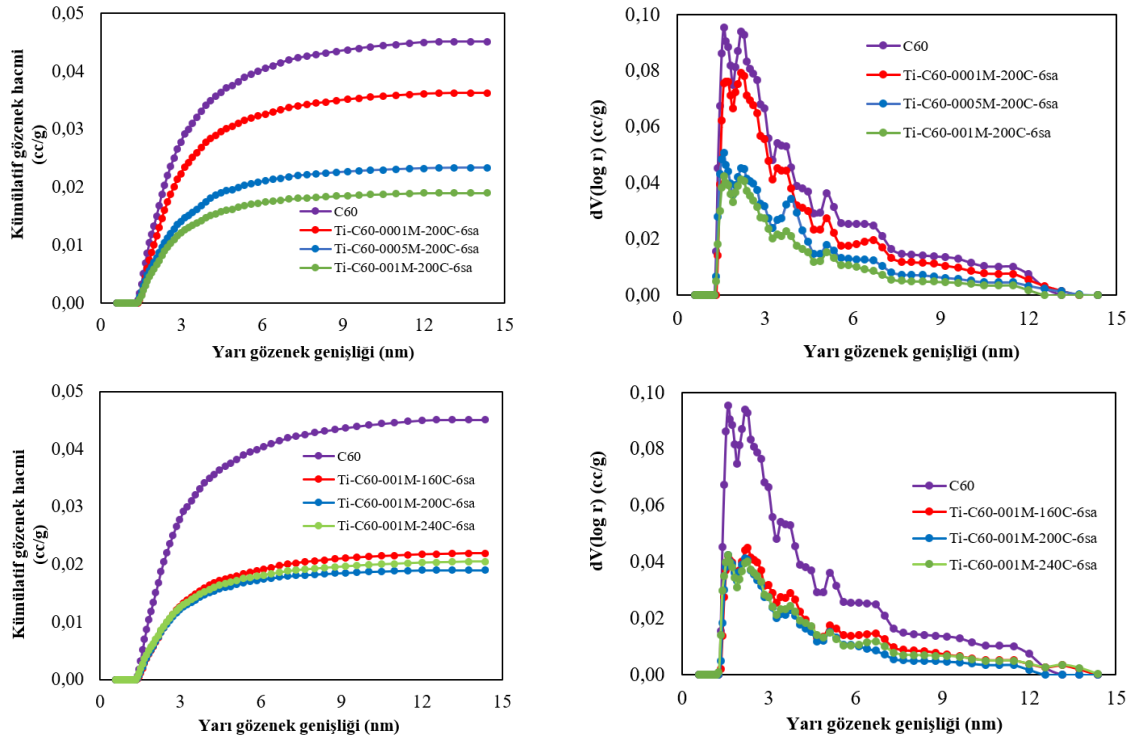
Şekil 3.1: C60, KC60 örneklerinin 77 K’de elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 3.2: Ti-doplanmış kusursuz fulleren örneklerinin 77K’de elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

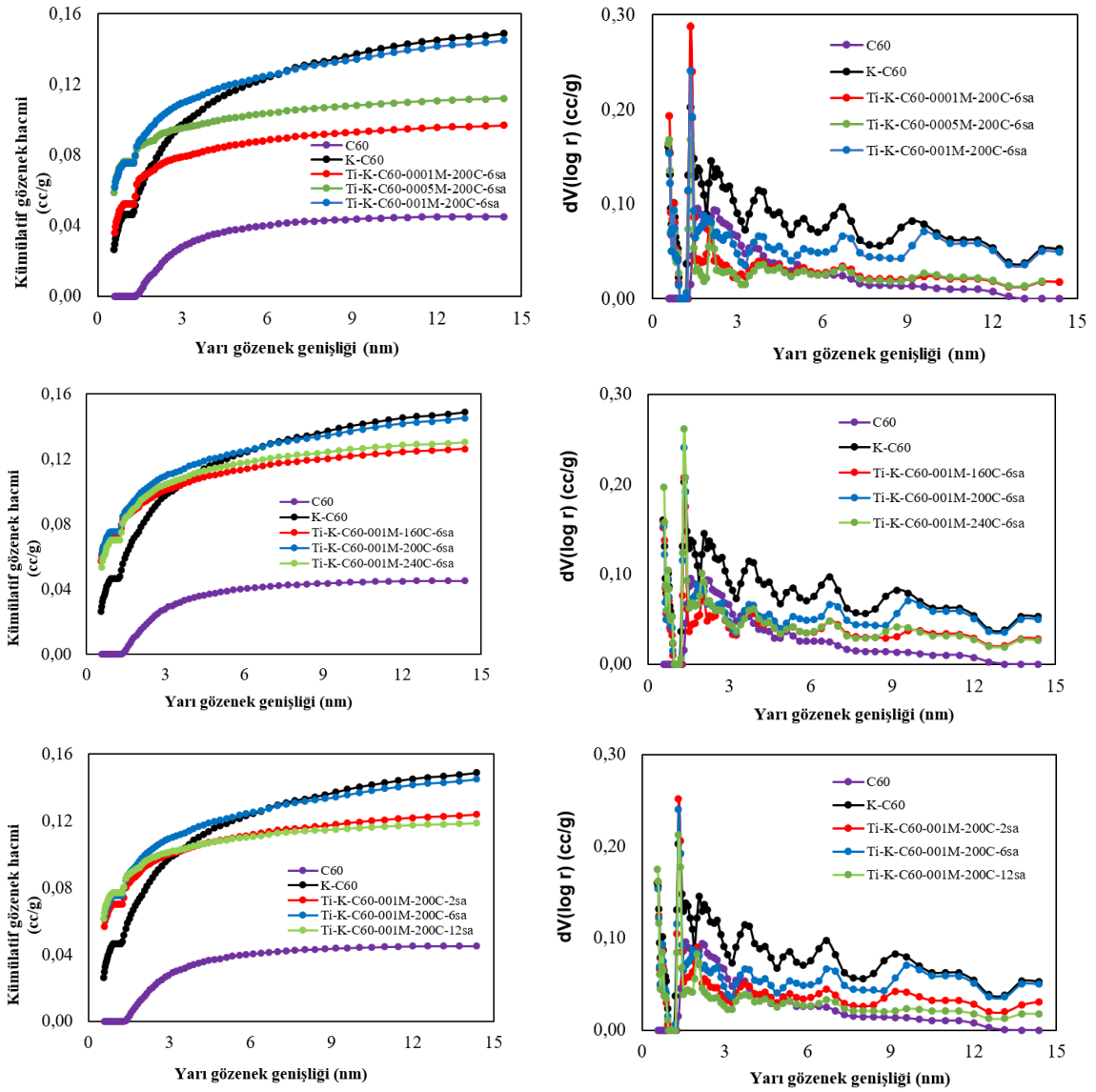


Şekil 3.3: Ti-doplanmış kusurlu fullerene örneklerinin 77K’de elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 3.4: C60 ve Ti katkılı fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmi ve diferansiyel gözenek hacmi [$dV(\log r)$] ile yarı gözenek çapı arasındaki eğriler

C60 sisteminde gözlenen yüzey alanı ve gözenek hacmindeki azalma, Ti doplamanın mevcut sınırlı poroziteyi baskıladığını, buna karşılık kusurlu yapılarda ise yeni gözenek oluşumunu stabilize ettiğini göstermektedir. Bu bağlamda, dopant miktarı ve sentez koşullarındaki değişimlerin yalnızca gözenek oluşumunu değil, aynı zamanda gözenek erişilebilirliğini ve yüzeydeki aktif bölgelerin dağılımını da etkileyebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu durum, tekstürel parametrelerin tek başına yeterli bir performans göstergesi olmadığını düşündürmektedir. Dolayısıyla, Ti doplamanın etkisi sistemin başlangıç yapısal düzensizliğine güçlü biçimde bağlıdır. Bununla birlikte, bu iyileşmenin doğrusal olmadığı dikkat çekmektedir. Düşük Ti konsantrasyonlarında sınırlı bir gelişim gözlenirken, bazı örneklerde toplam gözenek hacmi ve özellikle mezogözenek hacmindeki azalma, yüksek dopant veya uygun olmayan işlem koşullarında gözenek erişilebilirliğinin kısmen sınırlandığını düşündürmektedir. Bu durum, gözenek oluşumu ile gözenek erişilebilirliği arasındaki dengeyi ortaya koymaktadır.



Şekil 3.5: C60, K-C60 ve Ti katkılı kusurlu fulleren örneklerinin kümülatif gözenek hacmi ve diferansiyel gözenek hacmi $[dV(\log r)]$ ile yarı gözenek çapı arasındaki eğriler

Adsorpsiyon–desorpsiyon eğrileri arasında gözlenen histerezis, gözenek yapısının yalnızca ideal mikrogözeneklerden ibaret olmadığını, aynı zamanda gözenek ağ yapısı ve bağlantı etkilerinin de rol oynadığını göstermektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre histerezis genellikle mezogözenekli sistemlerle ilişkilendirilmekle birlikte (Thommes et al., 2015), bu çalışmada mikrogözenek hacminin baskın olması nedeniyle gözlenen histerezisin gözenek ağ yapısı ve difüzyon sınırlamalarından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi eğrileri (Şekil 3.4 ve 3.5), bu yapısal dönüşümü desteklemektedir. Kusurlu ve Ti-doplanmış örneklerde, gözenek hacminin büyük ölçüde mikrogözenek bölgesinde yoğunlaştığı görülmektedir. Kümülatif gözenek hacmindeki artış,

özellikle mikrogözenek oluşumunun sistematik olarak geliştiğini göstermektedir. Buna karşın Ti-C60 serisine ait kümülatif gözenek hacmi eğrileri (Şekil 3.4), düşük hacimli ve sınırlı artış eğilimi sergileyerek gözenek gelişiminin baskılandığını doğrulamaktadır. Gözenek boyutu dağılım eğrilerinde dar mikrogözenek katkısının belirgin şekilde zayıfladığı ve dağılımın daha düşük hacim seviyelerinde kaldığı gözlenmektedir. Bu durum, Ti doplamanın C60 yüzeyinde yeni mikrogözenek oluşumunu teşvik etmek yerine mevcut boşlukları doldurarak erişilebilir poroziteyi azalttığını göstermektedir.

Tablo 3.1’de verilen tekstürel parametreler birlikte değerlendirildiğinde, adsorpsiyon performansındaki artışın yalnızca BET yüzey alanındaki artış ile açıklanamayacağı anlaşılmaktadır. Her ne kadar yüzey alanı önemli bir parametre olsa da, mikrogözenek hacmindeki artışın adsorpsiyon davranışı ile daha güçlü bir ilişki gösterdiği görülmektedir. Ancak özellikle metal katkılı sistemlerde, mikrogözenek hacmi ile adsorpsiyon davranışı arasındaki ilişkinin tek başına belirleyici olmadığı; yüzey kimyası, kusur yoğunluğu, metal dağılımı ve gözenek erişilebilirliği gibi parametrelerle birlikte değiştiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu bağlamda, hidrojen depolama performansının doğrudan tekstürel özelliklere bağımlı olduğu dikkate alındığında, Ti-doplanmış C60 örneklerinin düşük yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi nedeniyle hidrojen depolama kapasitesi ölçümlerine dahil edilmemesi ve ayrıntılı katarakterize edilmemesi metodolojik olarak bilinçli bir tercihtir. Bunun yerine, karşılaştırmalı analiz amacıyla yalnızca simetrik referans niteliği taşıyan Ti-C60-001M-200C-6sa örneğinin hidrojen depolama kapasitesi belirlenmiş ve bu sonuçlar kusurlu sistemlerle kıyaslanmıştır. Bu yaklaşım, tekstürel olarak dezavantajlı sistemlerin performans analizine dahil edilmesinin yorum karmaşıklığını artırmasını önlemekte ve yapısal–performans korelasyonunun daha net ortaya konmasını sağlamaktadır. Genel olarak değerlendirildiğinde, kusur mühendisliği ve Ti doplamanın birlikte uygulanması, fulleren tabanlı malzemelerde gözenek yapısını etkin şekilde modifiye ederek mikrogözenek gelişimini artırmaktadır. En yüksek performansın gözlemlendiği Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneği, yüksek mikrogözenek hacmi ve dengeli gözenek yapısı sayesinde en gelişmiş adsorpsiyon özelliklerini sergilemektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon performansının yalnızca yüzey alanına bağlı olmadığını; mikrogözenek hacmi, gözenek yapısı, erişilebilirlik, kusurlu yapı oluşumu ve metal adsorbent etkileşimi gibi parametrelerin birlikte değerlendirilmesi gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 3.1: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış fulleren tabanlı örneklerin sentez parametreleri, tekstürel özellikleri

Örnekler	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cc/g)	V _{mikro} (cc/g)	V _{DFT} (cc/g)	V _{mezo} (cc/g)	V _{makro} (cc/g)
C60	-	-	-	61,74	0,0533	0,0090	0,0451	0,0361	0,0172
K-C60	-	-	-	168,9	0,1723	0,0720	0,1509	0,0789	0,0214
Ti-K-C60-0001M-200C-6sa	0,001	200	6	162,8	0,1109	0,0697	0,0976	0,0279	0,0133
Ti-K-C60-0005M-200C-6sa	0,005	200	6	225,3	0,1295	0,0925	0,1128	0,0203	0,0167
Ti-K-C60-001M-200C-6sa	0,01	200	6	233,3	0,1791	0,0965	0,1464	0,0499	0,0327
Ti-K-C60-001M-160C-6sa	0,01	160	6	225,2	0,1474	0,0931	0,1275	0,0344	0,0199
Ti-K-C60-001M-240C-6sa	0,01	240	6	217,7	0,1520	0,0906	0,1308	0,0402	0,0212
Ti-K-C60-001M-200C-2sa	0,01	200	2	216,0	0,1462	0,0894	0,1244	0,0350	0,0218
Ti-K-C60-001M-200C-12sa	0,01	200	12	221,9	0,1348	0,0950	0,1194	0,0244	0,0154
Ti-C60-0001M-200C-6sa	0,001	200	6	29,8	0,039	0,007	0,036	0,029	0,003
Ti-C60-0005M-200C-6sa	0,005	200	6	20,1	0,026	0,004	0,023	0,019	0,003
Ti-C60-001M-200C-6sa	0,01	200	6	14,3	0,021	0,003	0,019	0,016	0,002
Ti-C60-001M-160C-6sa	0,01	160	6	18,8	0,024	0,004	0,022	0,018	0,002
Ti-C60-001M-240C-6sa	0,01	240	6	17,6	0,023	0,004	0,020	0,016	0,003
Ti-C60-001M-200C-2sa*	0,01	200	6	-	-	-	-	-	-
Ti-C60-001M-200C-12sa*	0,01	200	12	-	-	-	-	-	-

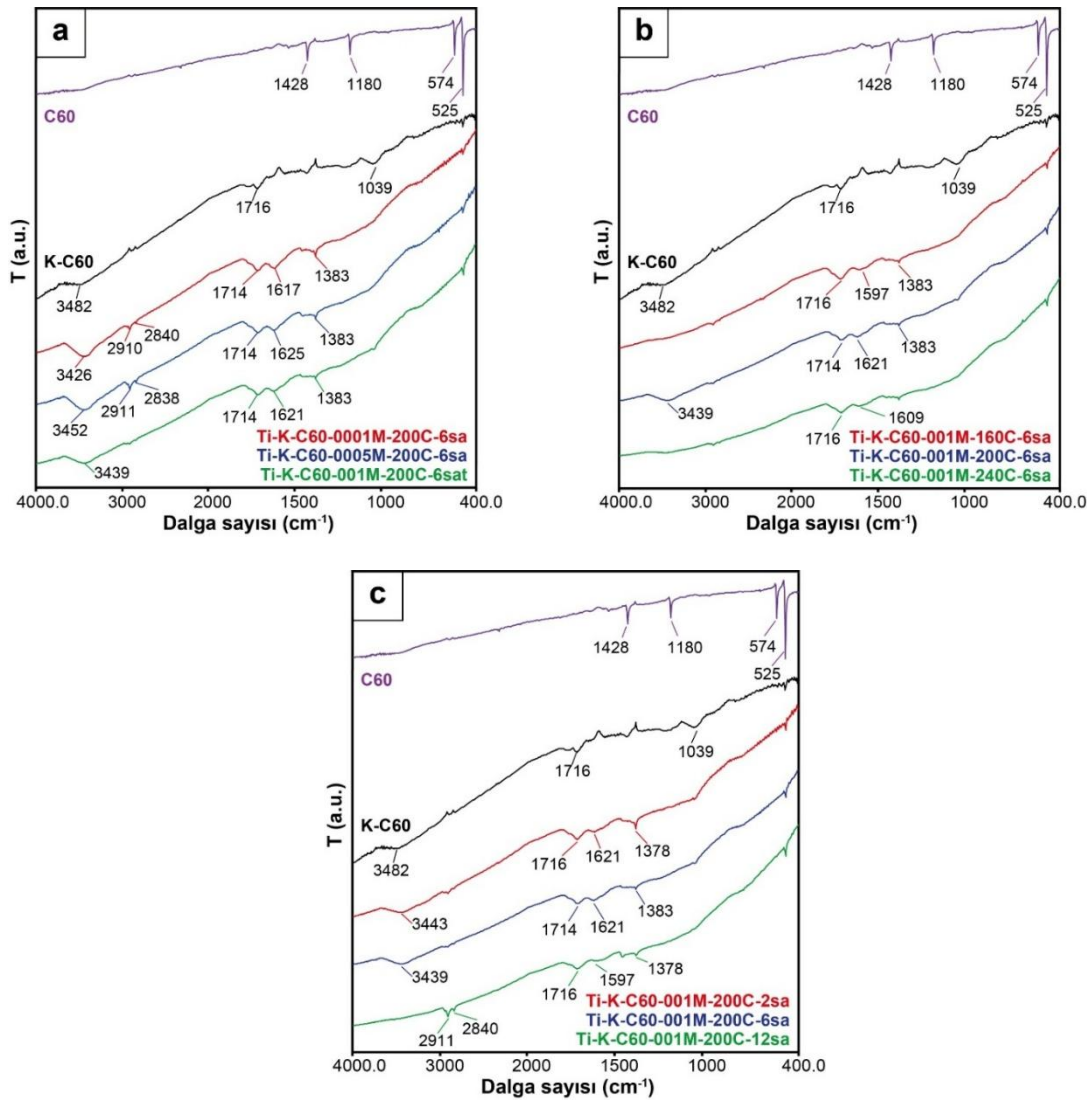
*Tekstürel özellikleri belirlenemedi.

3.1.2 FTIR analizi

C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 3.6'da sunulmaktadır. C60'a özgü karakteristik titreşim bantları 1428, 1180, 574 ve 525 cm^{-1} bölgelerinde açıkça gözlenmekte olup, bu bantlar fulleren kafesinin yüksek simetrisini ve moleküler bütünlüğünü göstermektedir (Schettino et al., 1994). Bu durum, başlangıç yapısının kimyasal olarak inert ve fonksiyonel grup bakımından sınırlı olduğunu doğrulamaktadır. Kusur oluşturma işlemi sonrasında elde edilen K-C60 örneğinde (Şekil 3.6), karakteristik bantların şiddetinde belirgin değişimlerle birlikte yeni fonksiyonel grupların ortaya çıktığı görülmektedir. 3482 cm^{-1} 'deki geniş bant –OH gerilme titreşimlerine, 1716 cm^{-1} 'deki bant karbonil (C=O) gruplarına ve 1039 cm^{-1} 'deki bant ise C–O gerilme modlarına karşılık gelmektedir (Doğan et al., 2025a). Bu bantların ortaya çıkması, yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyalı öğütme ile oluşturulan yapısal kusurların fulleren yüzeyinde yüksek enerjili aktif bölgeler meydana getirdiğini ve bu bölgelerin oksijen içeren türlerle etkileşime girerek yüzey fonksiyonelleşmesini teşvik ettiğini göstermektedir (M. V. Velarde-Salcedo et al., 2018).

Ti katkısının konsantrasyon etkisini gösteren FTIR spektrumları (Şekil 3.6a) incelendiğinde, K-C60 yapısına özgü 1716 cm^{-1} 'deki karbonil bandının tüm örneklerde korunduğu ve Ti konsantrasyonu arttıkça bu bandın şiddetinde sistematik bir artış olduğu görülmektedir. Bu artış, Ti doplamanın doğrudan yeni bir fonksiyonel grup oluşturmaktan ziyade, mevcut oksijenli grupların kimyasal çevresini modifiye ettiğini göstermektedir. Geçiş metali merkezlerinin karbon yüzeylerde elektron yoğunluğu dağılımını yeniden düzenleyerek karbonil türlerinin titreşim davranışını etkileyebildiği bilinmektedir (Wang & Wang, 1996). Bu bağlamda, gözlenen şiddet artışı Ti'nin yüzeyde koordinatif etkileşimler kurarak karbonil gruplarını stabilize etmesi ve bu grupların IR aktifliğini artırması ile ilişkilendirilebilir. Tüm konsantrasyon serilerinde yaklaşık 3482 cm^{-1} civarında gözlenen geniş –OH bandı, hidrotermal süreç sırasında yüzeydeki hidroksil gruplarının korunabildiğini veya yeniden oluşabildiğini göstermektedir. Bu durum, hidrotermal ortamın yalnızca dehidrasyon süreçlerinden ibaret olmadığını, aynı zamanda yüzey fonksiyonelleşmesini yeniden oluşturabilen dinamik bir kimyasal dengeye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Sıcaklık etkisini gösteren FTIR spektrumları (Şekil 3.6b), yüzey fonksiyonel gruplarının oluşumu ve stabilitesinin sıcaklığa güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermektedir. 200 °C'de elde edilen örnekte belirgin bir –OH bandı gözlenirken, 160 °C ve 240 °C'de bu bandın zayıfladığı veya kaybolduğu görülmektedir. Bu davranış, hidrotermal işlem sırasında kinetik ve

termodinamik süreçler arasındaki rekabet ile açıklanabilir. Düşük sıcaklıklarda yüzey reaksiyonlarının sınırlı kalması nedeniyle fonksiyonel grup oluşumu yeterince gerçekleşmezken, yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon ve kondenzasyon reaksiyonları baskın hale gelerek hidroksil gruplarının elimine edilmesine yol açmaktadır. Bu sonuç, yüzey fonksiyonelliğinin yalnızca oluşumunun değil, aynı zamanda korunabilirliğinin de işlem sıcaklığı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermekte ve yüzey kimyasının kontrol edilebilir bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle 200 °C, yüzey fonksiyonelliğinin korunması ve yeniden oluşumu açısından optimum bir denge noktası olarak değerlendirilebilir.



Şekil 3.6: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerinin FTIR spektrumları: (a) konsantrasyon, (b) sıcaklık ve (c) sürenin etkisi

Doplama süresinin etkisini gösteren FTIR spektrumları (Şekil 3.6c) incelendiğinde, 2 ve 6 saatlik örneklerde belirgin bir –OH bandı gözlenirken, 12 saatlik işlem sonrasında bu bandın kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, uzun süreli hidrotermal işlem sırasında yüzeydeki hidroksil gruplarının ilerleyen reaksiyonlar sonucunda elimine edildiğini veya daha yoğun bir yüzey yeniden düzenlenmesi sürecine dahil olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Ti türlerinin zamanla yüzey üzerinde daha homojen dağılırarak fonksiyonel gruplarla etkileşime girmesi ve bu grupların titreşim modlarını baskılaması da olası bir mekanizma olarak değerlendirilebilir (Lapi et al., 2016). Bu gözlem, yüzey kimyasının statik bir yapıdan ziyade zamanla evrilen dinamik bir sistem olduğunu ve doplama süresinin yalnızca yapısal değil, aynı zamanda kimyasal yeniden organizasyon süreçlerini de kontrol ettiğini göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, FTIR analizleri kusur mühendisliği ile oluşturulan yapısal düzensizliklerin fulleren yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumunu teşvik ettiğini ve Ti doplamanın bu grupların kimyasal çevresini ve stabilitesini sistematik olarak modüle ettiğini göstermektedir. Bu çalışma, Ti doplamanın yalnızca yüzeye yeni fonksiyonel gruplar kazandıran bir ajan olmadığını; aksine kusur kaynaklı yüzey kimyasını elektronik ve yapısal açıdan yeniden düzenleyen bir rol üstlendiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bu yüzey fonksiyonelleşmesinin ve metal–fonksiyonel grup etkileşimlerinin, adsorpsiyon davranışını etkileyebilecek potansiyel aktif merkezlerin oluşumuna katkı sağlayabileceği değerlendirilmektedir.

3.1.3 Raman analizi

Raman spektrumları (Şekil 3.7a–c) ve bu spektrumlar üzerinden belirlenen bant konumları ile I_D/I_G oranları (Tablo 3.2), C60 tabanlı sistemlerin yapısal düzeni, kusur yoğunluğu ve karbon kafesinin elektronik yapısında meydana gelen değişimler hakkında kapsamlı ve doğrudan yorumlanabilir bilgiler sunmaktadır. Karbon esaslı malzemelerde D bandı (~ 1350 cm^{-1}) kusur kaynaklı titreşim modlarını temsil ederken, G bandı (~ 1580 cm^{-1}) sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu nedenle I_D/I_G oranı, kusur yoğunluğunun nicel bir göstergesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır (Araujo et al., 2012). C60 örneğinde D ve G bantlarının sırasıyla 1352 ve 1584 cm^{-1} 'de gözlenmesi ve I_D/I_G oranının 0,9256 olması (Tablo 3.2), nispeten düzenli ve düşük kusur yoğunluğuna sahip bir karbon yapısını açık biçimde işaret etmektedir. Fulleren kafesinin kapalı ve simetrik yapısı göz önüne alındığında, bu sonuç düşük kusur yoğunluklu sp^2 karbon sistemleri ile uyumludur. Buna karşılık K-C60 örneğinde D bandının 1389 cm^{-1} 'e kayması

ve I_D/I_G oranının 0,9830'a yükselmesi, karbon kafesinde belirgin bir yapısal düzensizlik ve kusur yoğunluğu artışını açıkça ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, D bandında gözlenen yukarı kaymanın karbon kafesinde oluşan gerilim, bağ uzunluğu değişimleri ve lokal yapısal distorsiyonlar ile doğrudan ilişkili olduğu ifade edilmektedir (Araujo et al., 2012). Bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, K-C60 örneğinde gözlenen spektral değişimlerin yalnızca kusur yoğunluğundaki artışı değil, aynı zamanda kafes yapısındaki lokal deformasyonları da yansıttığı anlaşılmaktadır.

Tablo 3.2: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerine ait Raman bant konumları (D ve G), bant şiddetleri (I_D , I_G) ve kusur oranını gösteren I_D/I_G değerleri

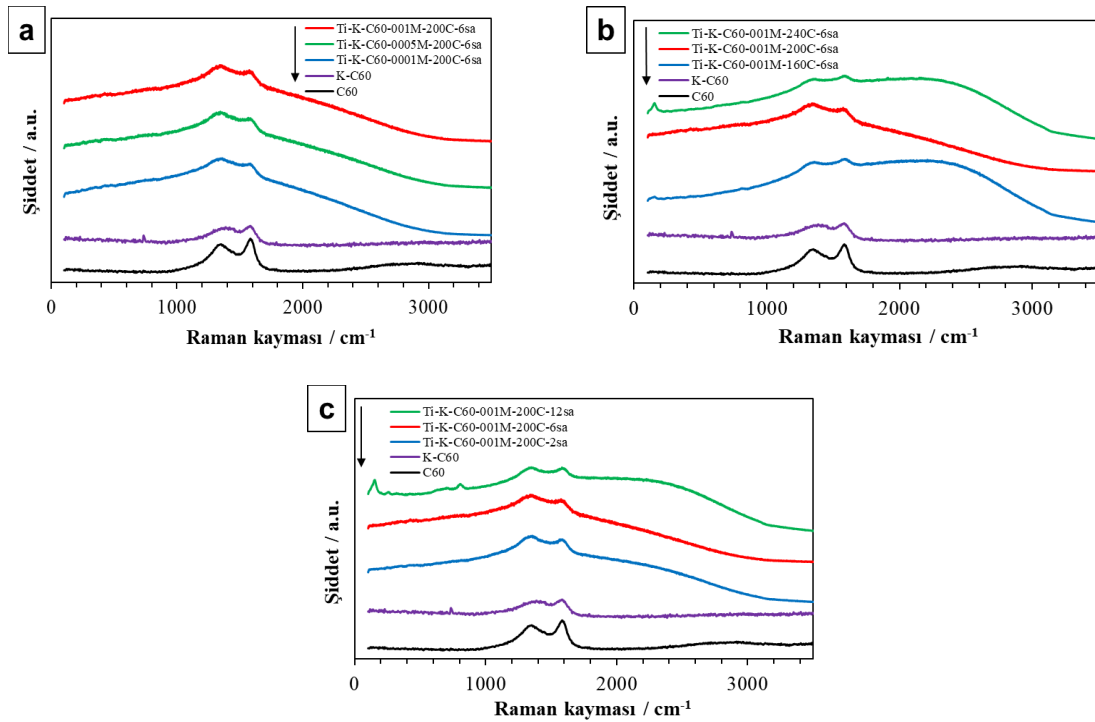
Örnekler	D bandı	I_D	G bandı	I_G	I_D/I_G
C60	1352	20900	1584	22579	0,9256
K-C60	1389	16179	1584	16458	0,9830
Ti-K-C60-0001M-200C-6sa	1360	38883	1583	36212	1,0738
Ti-K-C60-0005M-200C-6sa	1344	19626	1566	18087	1,0851
Ti-K-C60-001M-200C-6sa	1345	13581	1575	12699	1,0694
Ti-K-C60-001M-160C-6sa	1359	51860	1592	54237	0,9562
Ti-K-C60-001M-240C-6sa	1369	73148	1587	76592	0,9550
Ti-K-C60-001M-200C-2sa	1357	33955	1586	32190	1,0548
Ti-K-C60-001M-200C-12sa	1351	46432	1582	46335	1,0021

Ti-doplanmış örneklerde Raman spektrumları daha belirgin ve sistematik değişimler göstermektedir (Şekil 3.7). Özellikle Ti-K-C60-0001M-200C-6sa, Ti-K-C60-0005M-200C-6sa ve Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneklerinde I_D/I_G oranlarının sırasıyla 1,0738, 1,0851 ve 1,0694'e yükselmesi (Tablo 3.2), kusur yoğunluğunun belirgin ve ileri düzeyde arttığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, I_D/I_G oranının sabit bir eşik değere göre yorumlanamayacağı ve bu oranın kusur yoğunluğu ile doğrusal olmayan bir ilişki sergilediği literatürde rapor edilmiştir (Ferrari, 2007). Bu bağlamda, Ti-K-C60-001M-160C-6sa ve Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneklerinde I_D/I_G oranlarının tekrar $\sim 0,95$ seviyelerine gerilemesi, karbon yapısında artan düzensizlik ile birlikte farklı bir yapısal evrim rejimine geçildiğini güçlü biçimde düşündürmektedir. Bu durum özellikle dikkat çekicidir; çünkü I_D/I_G oranındaki azalma her zaman kusur yoğunluğunun azaldığı anlamına gelmemekte, aksine kusur tipinin ve organizasyonunun değiştiğini gösterebilmektedir. Bu bağlamda, Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneğinde gözlenen düşük I_D/I_G oranı, kusur yoğunluğunun azalmasından ziyade kusurların daha düzenli, daha bağlantılı veya daha homojen bir şekilde yeniden organize olduğunu düşündürmektedir. Bant konumlarındaki değişimler de bu yapısal dönüşümleri açık biçimde desteklemektedir. D bandının 1344–1369 cm^{-1} aralığında, G bandının ise 1565–1592 cm^{-1} aralığında değişmesi (Tablo 3.2), karbon kafesinde hem

yapısal hem de elektronik modifikasyonların meydana geldiğini göstermektedir (Ferrari, 2007). Özellikle G bandının daha düşük dalga sayılarına kayması, elektron–fonon etkileşimlerindeki değişim ve taşıyıcı yoğunluğunun yeniden düzenlenmesi ile ilişkilendirilirken (Ferrari, 2007), daha yüksek dalga sayılarına kayma ise doplama etkisi, lokal gerilim (strain) ve daha rijit bağ ortamları ile ilişkilendirilmektedir (Madito, 2025). Bu bağlamda, Ti doplama yalnızca yapısal kusur oluşturmakla kalmayıp, karbon kafesinde elektron yoğunluğu dağılımını yeniden düzenleyen bir elektronik dopant gibi davrandığı anlaşılmaktadır. Bu elektronik yeniden dağılım, yüzeydeki potansiyel enerji alanlarını değiştirerek moleküler etkileşimler açısından farklı aktif bölgelerin oluşmasına neden olabilir. Bu tür bant kaymalarının doplama, kusur oluşumu ve metal–karbon etkileşimleri ile doğrudan ilişkili olduğu literatürde tartışılmıştır (Araujo, 2012; Eckmann, 2012). Raman bant şiddetlerinde gözlenen değişimler de dikkate değerdir (Tablo 3.2). Özellikle bazı Ti-doplanmış örneklerde gözlenen yüksek D ve G bant yoğunlukları, Raman aktif bölgelerin sayısındaki artış ve karbon ağının yeniden organize olması ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte Raman analizinde D bandının yalnızca kusur yoğunluğuna değil, aynı zamanda kenar yapıları, farklı defekt türleri ve genel yapısal düzensizliklere de duyarlı olduğu literatürde rapor edilmiştir (Eckmann et al., 2012). Bu nedenle Raman sonuçlarının tek bir parametre üzerinden değil, bant konumu, şiddeti ve I_D/I_G oranının birlikte ve bütüncül biçimde değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu noktada özellikle vurgulanmalıdır ki, Raman verileri yalnızca “kusur miktarını” değil, kusurların doğasını ve dağılımını da yansıtmaktadır. Bu nedenle benzer I_D/I_G değerlerine sahip örnekler, tamamen farklı elektronik ve yapısal özellikler sergileyebilir.

Tüm Raman bulguları birlikte değerlendirildiğinde, $C60 \rightarrow K-C60 \rightarrow Ti-K-C60$ dönüşümü boyunca karbon yapısında sistematik bir kusur modülasyonu gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Bu modülasyon, artan yapısal düzensizlik, değişen bağ düzeni ve buna bağlı olarak Raman yanıtındaki çoklu parametre değişimleri ile karakterizedir. Özellikle D bandı şiddetindeki artış ve I_D/I_G oranındaki yükselme, kusur yoğunluğunun arttığını açık biçimde ortaya koyarken; bant konumlarında gözlenen kaymalar karbon–karbon bağ ortamındaki değişimlere ve elektronik yapıdaki yeniden düzenlenmelere işaret etmektedir. Bununla birlikte, I_D/I_G oranının kusur yoğunluğu ile doğrusal olmayan bir ilişki sergilediği ve yüksek düzensizlik seviyelerinde farklı bir davranış ortaya koyabileceği bilinmektedir. Bu bağlamda, I_D/I_G oranının belirli bir aralıkta artış göstermesi kusur oluşumunun ilerlediğini yansıtırken, daha ileri düzensizlik seviyelerinde yapısal bütünlüğün kısmen bozulabileceği

anlaşılmaktadır. Daha da önemlisi, bu çalışma kapsamında elde edilen veriler, maksimum kusur yoğunluğunun her zaman en “aktif” yapı anlamına gelmediğini; aksine belirli bir kusur seviyesi ve organizasyonu sonrasında sistemin daha dengeli bir elektronik ve yapısal konfigürasyona ulaşabildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, fulleren tabanlı sistemlerde kusur yoğunluğunun monotonik bir iyileşme sağlamadığını, aksine belirli bir aralıkta maksimum etkinlik gösteren bir yapı sunduğunu ortaya koymaktadır ve literatür ile uyumludur (Ferrari, 2007). Sonuç olarak Raman analizleri, bu çalışmada sentezlenen fulleren tabanlı sistemlerde yalnızca kusur yoğunluğunun arttığını değil, aynı zamanda karbon kafesinin yapısal ve elektronik olarak yeniden düzenlendiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, yüzey kimyası (FTIR) ve gözenek yapısı (BET) ile birlikte değerlendirildiğinde, sistemde oluşan kusurların yalnızca geometrik değil, aynı zamanda elektronik olarak aktif merkezler oluşturduğunu ve bu merkezlerin moleküler etkileşim süreçlerinde belirleyici rol oynayabileceğini düşündürmektedir.

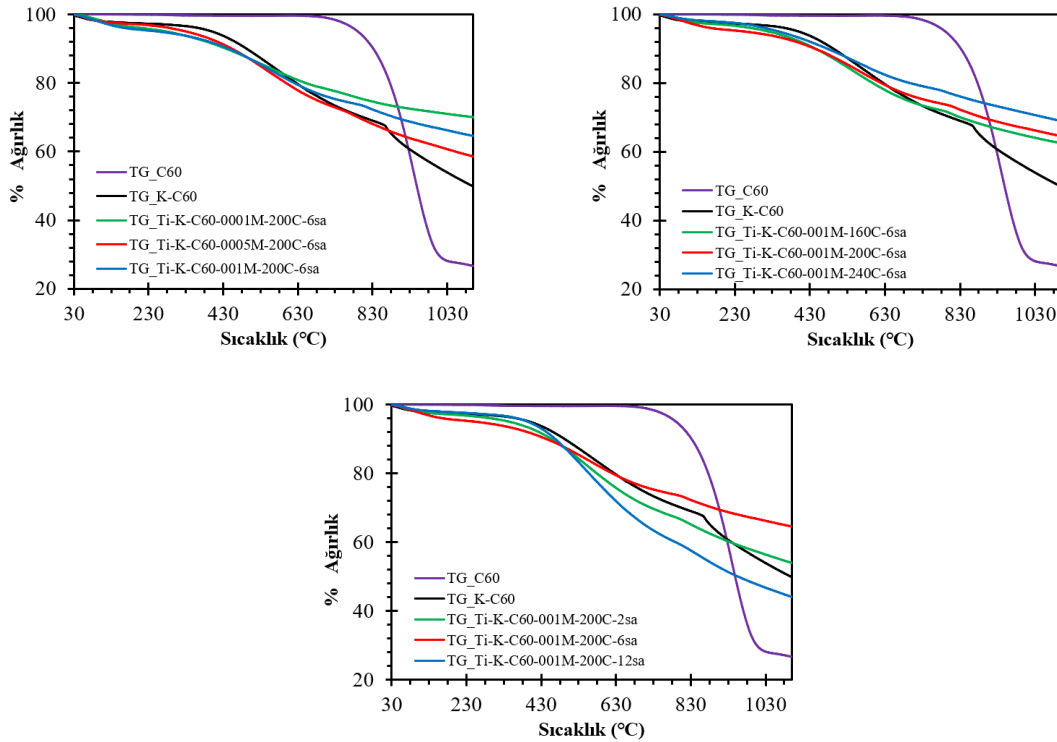


Şekil 3.7: C60, K-C60 ve Ti katkılı kusurlu fullerene örneklerinin Raman spektrumları: (a) konsantrasyonun, (b) sıcaklığın ve (c) zamanın etkileri

3.1.4 Termal Analiz (TG)

Kusur oluşumu ve titanyum doplamanın fulleren esaslı malzemelerin termal bozunma davranışı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla TG analizi gerçekleştirilmiştir. C60, K-C60 ve Ti-K-C60 örneklerine ait termogramlar Şekil 3.8’de, ilgili termal parametreler ise Tablo 3.3’te özetlenmiştir. C60, tek basamaklı bir bozunma profili sergilemekte olup

maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 944,1 °C’de gerçekleşmiş ve %73,1 oranında kütle kaybı göstermiştir. 1100 °C sonunda %26,68 oranında rezidü bırakmıştır. Bu davranış, fulleren kafes yapısının bilinen yüksek termal kararlılığını doğrulamakta ve yapının yüksek sıcaklıklara kadar korunarak daha sonra amorf karbona dönüştüğünü göstermektedir (Doğan et al., 2025a). Buna karşılık K-C60, iki basamaklı belirgin bir bozunma davranışı göstermiştir. 564,3 °C ve 848,1 °C’de gözlenen T_{max} değerleri sırasıyla %26,3 ve %17,8 kütle kaybına karşılık gelmektedir. İlk bozunma basamağının daha düşük sıcaklıklara kayması, kusur oluşumunun C60 kafes yapısının bütünlüğünü zayıflattığını göstermektedir. İkinci bozunma basamağının ortaya çıkması ise yapıda farklı termal kararlılığa sahip heterojen bölgelerin oluştuğunu ve bunların farklı bozunma yolları izlediğini düşündürmektedir. Bu çok basamaklı bozunma davranışı, farklı bağ enerjilerine sahip karbon bölgelerinin varlığı ile açıklanmakta olup, heterojen karbon sistemleri için tipik bir termal ayrışma karakteridir. C60’a kıyasla rezidü miktarının artarak %49,85’e ulaşması, bozunma sırasında daha kararlı düzensiz karbon yapılarının oluşması ile ilişkilendirilebilir (Doğan et al., 2025a).



Şekil 3.8: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış K-C60 örneklerinin TG termogramları

Titanyumun kusurlu fulleren yapısına dahil edilmesiyle birlikte tüm Ti-K-C60 örneklerinde daha karmaşık, üç basamaklı bir bozunma profili ortaya çıkmıştır. İlk bozunma basamağı 65–133 °C aralığında gerçekleşmiş ve %2,1–4,7 arasında düşük kütle kaybı göstermiştir. Bu olay, fiziksel olarak adsorplanmış nemin ve hidrotermal sentez süreci ile titanyum prekürsörü kaynaklı kalıntı türlerin uzaklaşmasıyla ilişkilendirilebilir (Turhan et al., 2026a). Bu düşük sıcaklık bozunmaları, FTIR analizlerinde gözlenen yüzey fonksiyonel grupları ve hidroksil/organik kalıntı türlerinin varlığı ile de desteklenmektedir. İkinci bozunma basamağı 481–611 °C aralığında gözlenmiş olup kusur bakımından zengin karbon bölgelerinin bozunmasına karşılık gelmektedir (Sadovska et al., 2023). K-C60 örneği ile karşılaştırıldığında, bu basamağın sıcaklığının Ti derişimi ve sentez koşullarına bağlı olarak değişmesi, titanyum varlığının karbon iskeletinin termal davranışını etkilediğini düşündürmektedir (Konkhunthot et al., 2019). Bu etki, Ti atomlarının karbon kafesi ile oluşturduğu metal–destek etkileşimlerinin karbon yapısının elektronik dağılımını ve bağ karakterini modifiye etmesi ile açıklanabilir. Nitekim DFT tabanlı çalışmalar, Ti–C etkileşimlerinde belirgin yük transferi ve orbital hibritleşmesinin meydana geldiğini ve bu durumun sistemin elektronik yapısını doğrudan değiştirdiğini göstermektedir (Canales et al., 2022). Ayrıca literatürde, geçiş metallerinin karbon nanoyapılar ile etkileşiminin elektronik yapı üzerinde belirleyici olduğu, yük transferi ve hibritleşme mekanizmaları aracılığıyla adsorpsiyon davranışı ve yüzey reaktivitesini önemli ölçüde modifiye ettiği rapor edilmiştir (Ramirez-de-Arellano et al., 2021). Bu bağlamda, metal katkısının karbon–karbon bağlarının lokal kararlılığı ve reaktivitesi üzerinde dolaylı etkiler oluşturabileceği değerlendirilmektedir. Bazı örneklerde bu sıcaklığın daha düşük değerlere kayması, titanyumun bozunma sürecini hızlandırıcı bir etkide bulunabileceğini düşündürürken; bazı örneklerde gözlenen sınırlı sıcaklık artışları ise Ti içeriğine bağlı olarak yapıda kısmi bir kararlılık değişiminin ortaya çıkabileceğine işaret etmektedir (Biedunkiewicz et al., 2007). Üçüncü bozunma basamağı ise 780–874 °C aralığında gerçekleşmiş olup daha kararlı karbon bölgelerinin, kısmen korunmuş fulleren benzeri yapıların veya daha düzenli karbon fazlarının bozunması ile ilişkilendirilebilir (Nikonova et al., 2023). Bu yüksek sıcaklık basamağının varlığını sürdürmesi, kusur oluşumu ve Ti doplanmasına rağmen karbon yapısının bir bölümünün yüksek termal kararlılığını koruduğunu göstermektedir (Mortazavi, 2023). Ti-K-C60 örneklerinde 1100 °C’de kalan rezidü miktarı %44,08–70,03 aralığında değişmektedir. Bu değerler çoğu Ti doplanmış örnekte C60’a göre daha yüksek olup, K-C60 ile karşılaştırıldığında ise örneğe bağlı değişken bir görünüm sergilemektedir. Rezidü miktarındaki bu farklılık, titanyumun yapıya katılım derecesi ile sentez koşullarına bağlı

olarak oluşan yapısal farklılıkların termal bozunma sonunda kalan rezidü miktarını etkileyebildiğini düşündürmektedir (Zhang et al., 2013).

Tablo 3.3: C60, K-C60 ve Ti-K-C60 örneklerinin TG analizlerinden elde edilen karakteristik bozunma sıcaklıkları (T_{max}), kütle kayıpları (ΔY) ve 1100 °C'deki rezidü miktarları

Örnekler	T_{max1} (°C)	ΔY (%)	T_{max2} (°C)	ΔY (%)	T_{max3} (°C)	ΔY (%)	Rezidü 1100 °C (%)
C60	944,1	73,10	---	---	---	---	26,68
K-C60	564,3	26,27	848,1	17,75	---	---	49,85
Ti-K-C60-0001M-200C-6sa	110,9	4,0	610,9	17,6	780,4	6,3	70,03
Ti-K-C60-0005M-200C-6sa	65,1	2,7	548,4	23,9	787,5	11,1	58,57
Ti-K-C60-001M-200C-6sa	133,1	4,7	481,7	20,7	863,6	7,4	64,57
Ti-K-C60-001M-160C-6sa	73,4	2,8	528,8	24,9	819,5	7,7	62,48
Ti-K-C60-001M-240C-6sa	67,9	2,1	585,8	19,1	797,9	6,4	68,95
Ti-K-C60-001M-200C-2sa	65,4	2,8	543,3	29,1	820,8	10,9	53,97
Ti-K-C60-001M-200C-12sa	67,4	2,3	539,5	37,1	874,3	12,1	44,08

Ti derişiminin termal davranış üzerindeki etkisi incelendiğinde, prekürsör derişiminin artmasının özellikle ikinci bozunma basamağının sıcaklığında belirgin değışimlere yol açtığı, ancak üçüncü bozunma basamağı ve rezidü miktarında düzenli bir eğilim oluşturmadığı görülmektedir. Sentez sıcaklığı değıştirildiğinde ise termal bozunma profili genel olarak benzer kalmakta ve sıcaklığın sınırlı bir etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Buna karşılık reaksiyon süresindeki değışimlerin özellikle ikinci ve üçüncü bozunma basamaklarının konumu ile rezidü miktarı üzerinde daha belirgin farklılıklar oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçlar birlikte değılendirildiğinde, termal bozunma davranışının özellikle Ti derişimi ve reaksiyon süresi tarafından daha belirgin şekilde kontrol edildiğı anlaşılmaktadır (Turhan et al., 2026a).

Genel olarak TG sonuçları, kusur oluşumunun fulleren yapısında zayıf noktalar oluşturarak termal kararlılığı azalttığını; titanyum doplamanın ise ek düşük sıcaklık olayları oluşturarak bozunma yolunu değıştirdiğini göstermektedir (Turhan et al., 2026a). Bununla birlikte, elde edilen bulgular titanyum doplamanın yalnızca yeni bozunma basamakları oluşturmakla sınırlı olmadığını, aynı zamanda karbon yapısının elektronik ve kimyasal ortamını değıştirerek bozunma mekanizmasını yeniden şekillendirdiğini ortaya koymaktadır. Bu kapsamda, Ti varlığının karbon kafesinde bağ kırılma ve yeniden düzenlenme süreçlerini etkileyerek termal ayrışma mekanizmasını katalitik olarak modifiye ettiği değılendirilmektedir. Bu bağlamda termal bozunma davranışının; kusur yoğunluğu, gözenek mimarisi, yüzey fonksiyonel grupları ve metal–destek etkileşimlerinin birlikte

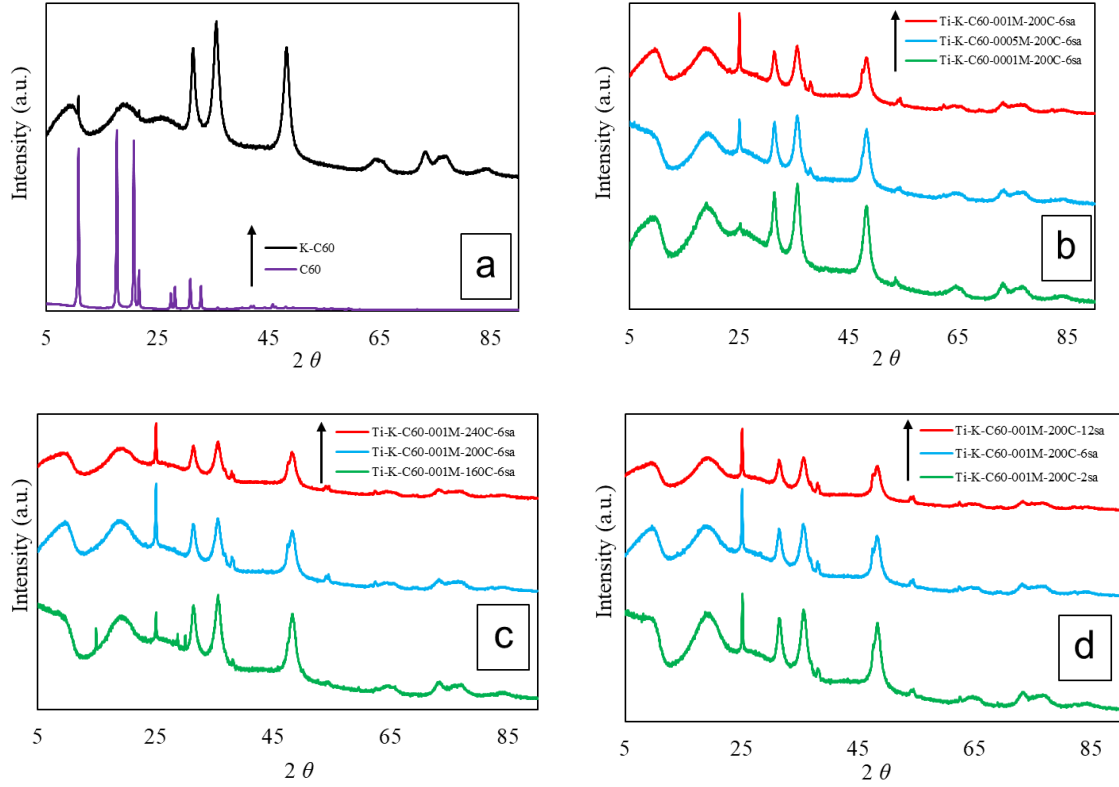
belirlediği çok parametrelili bir süreç olduğu anlaşılmaktadır. Bu bulgular, titanyum varlığının kusurlu fulleren yapılarının termal bozunma davranışı üzerinde etkili olduğunu ve bu etkinin sentez koşullarına bağlı olarak farklı şekillerde ortaya çıkabildiğini göstermektedir (Konkhunthot et al., 2019).

3.1.5 XRD Analizi

Ti-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin sentez koşullarını optimize etmek amacıyla farklı deneysel parametreler altında elde edilen X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 3.9'da sunulmaktadır. Karşılaştırma amacıyla C60 ve K-C60 örneklerine ait XRD desenleri de Şekil 3.9 a'da verilmiştir. K-C60 örneğinin XRD deseni, C60 ile karşılaştırıldığında belirgin yapısal dönüşümlere işaret etmektedir (Şekil 3.7 a). C60'da $2\theta = 10,79^\circ$ ve $20,77^\circ$ konumlarında gözlenen karakteristik kırınım piklerinin K-C60'ta sırasıyla yaklaşık $9,03^\circ$ ve $18,51^\circ$ değerlerine kaydığı görülmektedir. Bu kayma, Bragg yasasına göre kafes aralığında (d-spacing) artışa işaret etmekte olup, kusur oluşumu sonrası fulleren kafesinde gevşeme ve yapısal genişleme meydana geldiğini göstermektedir (Zygouri et al., 2020). Bu durum, bilyalı öğütme ile oluşturulan kusurların yalnızca lokal bağ kırılmaları oluşturmakla kalmayıp, aynı zamanda uzun menzilli kristalin düzeni de etkilediğini ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, C60'a ait karakteristik Bragg piklerinin şiddetinde belirgin azalma ve pik genişlemesi gözlenmiştir (Şekil 3.9a). Bu davranış, kristalin düzenin kısmen bozulduğunu ve yapının kristalin–amorfl geçiş bölgesine yöneldiğini göstermektedir. Ancak piklerin tamamen kaybolmaması, yapının tamamen amorf hale geçmediğini, aksine kristalin ve düzensiz bölgelerin birlikte bulunduğu heterojen bir yapı oluştuğunu göstermektedir. K-C60 örneğinde gözlenen $2\theta \approx 31,30^\circ$, $35,50^\circ$ ve $48,11^\circ$ civarındaki yeni kırınım pikleri, kusur kaynaklı lokal düzenlenmelerin veya ikincil karbon/oksijen içeren fazların oluşumuna işaret edebilir (Doğan et al., 2025a). Bu pikler doğrudan belirli bir kristalin faza atfedilememekle birlikte, yapısal yeniden düzenlenmenin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

Ti doplamanın konsantrasyon etkisini gösteren XRD desenleri (Şekil 3.9 b) incelendiğinde, özellikle $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ aralığında C60'a özgü kırınım özelliklerinin genel olarak korunduğu, ancak Ti konsantrasyonu arttıkça pik şiddetlerinde azalma ve pik genişliklerinde artış olduğu gözlenmektedir. Pik genişlemesi, kristalit boyutunun azalması ve/veya kafes içi mikrogerilmelerin artması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum, Ti doplamanın fulleren kafesine substitüsyonel olarak tam entegrasyonundan ziyade, yüzey ve ara konumlarda yer alarak yapısal düzensizliği artırdığını düşündürmektedir. Nitekim metal katkılı karbon

sistemlerinde benzer şekilde pik genişlemesi ve şiddet azalmasının iç gerilme ve yapısal düzensizlik ile ilişkili olduğu literatürde rapor edilmiştir (Zhang et al., 2021). Bu bağlamda Ti doplama, fulleren yapısında doğrudan yeni kristalin fazlar oluşturmaktan çok, mevcut yapıda mikrogerilme ve kafes distorsiyonu oluşturan bir modifikatör olarak davranmaktadır. Bu sonuç aynı zamanda, Ti doplamanın etkisinin yalnızca daha fazla kusur oluşturmak şeklinde değil, mevcut kristalin örgü üzerinde gerilim, yeniden düzenlenme ve yerel koordinasyon değişimleri oluşturmak şeklinde değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Sıcaklık parametresinin etkisini gösteren XRD desenleri (Şekil 3.9 c) incelendiğinde, sentez sıcaklığının 160 °C'den 240 °C'ye çıkarılmasıyla birlikte kırınım piklerinin giderek zayıfladığı ve genişlediği görülmektedir. Bu durum, artan sıcaklıkla birlikte Ti ile karbon atomları arasındaki etkileşimin güçlenmesi ve buna bağlı olarak yapısal düzensizliğin artması ile açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda fulleren yapısının polimerizasyon, yeniden düzenlenme ve kısmi kafes çökmesi eğilimi gösterdiği literatürde rapor edilmiştir (Horikawa et al., 2001). Bu çalışmada 200 °C'de kristalin düzen ile yapısal düzensizlik arasında daha dengeli bir yapı gözlenirken, 240 °C'de pik genişlemesinin ve şiddet azalmasının daha belirgin hale gelmesi, uzun menzilli kristalin bütünlüğün daha fazla etkilendiğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, bu durumun doğrudan yapısal bozulmanın olumsuzluğu şeklinde yorumlanması yerine, yapının farklı bir yeniden düzenlenme rejimine geçtiği şeklinde değerlendirilmesi daha uygundur. Bu çalışmada 200 °C'de kristalin düzen ile yapısal düzensizlik arasında daha dengeli bir yapı gözlenirken, 240 °C'de aşırı düzensizlik nedeniyle kristalin bütünlüğün belirgin şekilde zayıfladığı anlaşılmaktadır. Bu durum, sıcaklığın yalnızca reaksiyon kinetiğini değil, aynı zamanda yapısal stabiliteyi belirleyen kritik bir parametre olduğunu göstermektedir. Doplama süresinin etkisini gösteren XRD desenleri (Şekil 3.9 d), süre arttıkça kırınım piklerinin belirgin şekilde genişlediğini ve kristalinliğin azaldığını ortaya koymaktadır. 2 saatten 12 saate uzayan işlem süresi, Ti türlerinin karbon matrisi içerisinde daha fazla difüze olmasına olanak tanırken, aynı zamanda yeni kusurların oluşmasına ve kristalit boyutunun küçülmesine neden olmaktadır. Bu durum, uzun süreli hidrotermal işlemlerin dopant dağılımını artırırken yapısal bütünlüğü zayıflattığını göstermektedir. Pik genişlemesindeki artış, difüzyon kontrollü kusur oluşumu ve mikrogerilme birikimi ile uyumlu olup, zamanın yapısal düzensizlik üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymaktadır. Dolayısıyla proses süresi yalnızca dopant miktarının yapıya dahil olmasını değil, aynı zamanda bu dopantın hangi yapısal rejimde yerleşeceğini de belirleyen önemli bir parametre olarak görünmektedir.



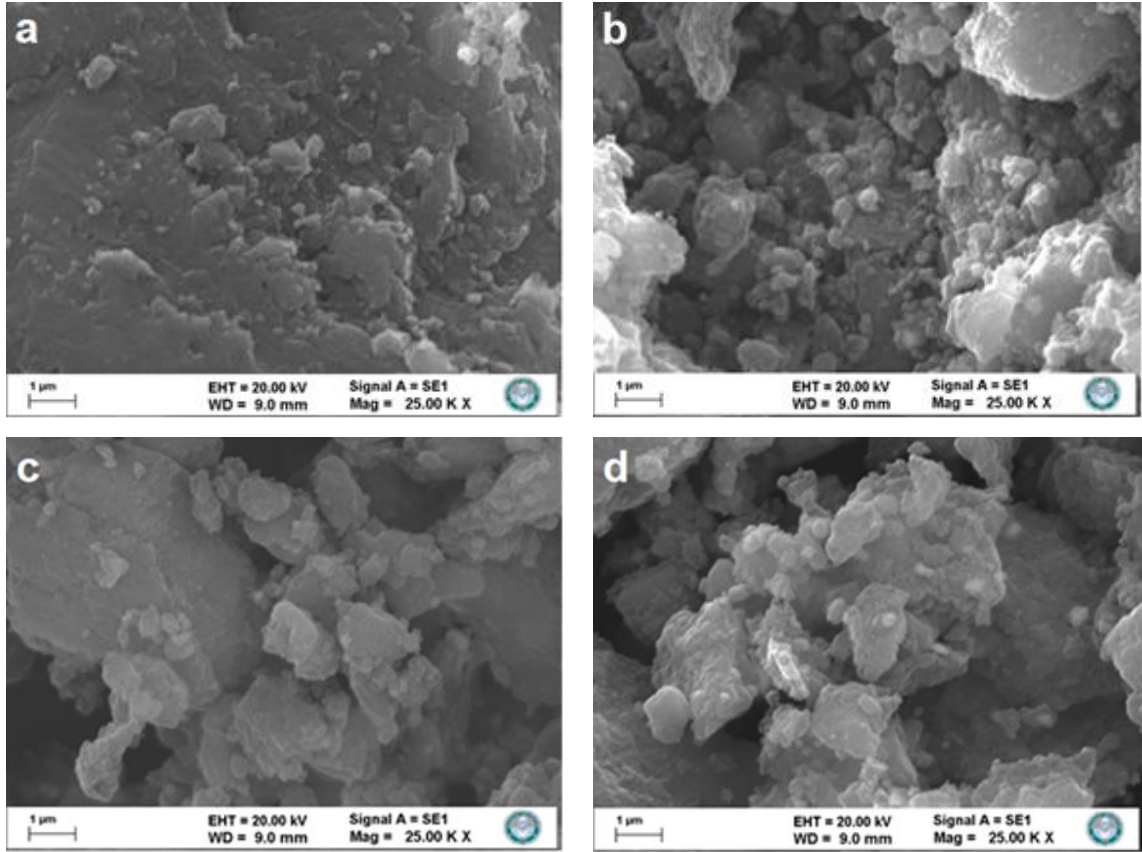
Şekil 3.9: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu/kusursuz fulleren örneklerinin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri: (a) C60 ve K-C60 karşılaştırması, (b) Ti derişiminin, (c) sentez sıcaklığının ve (d) reaksiyon süresinin yapısal özellikler üzerindeki etkisi

3.1.6 SEM/EDX

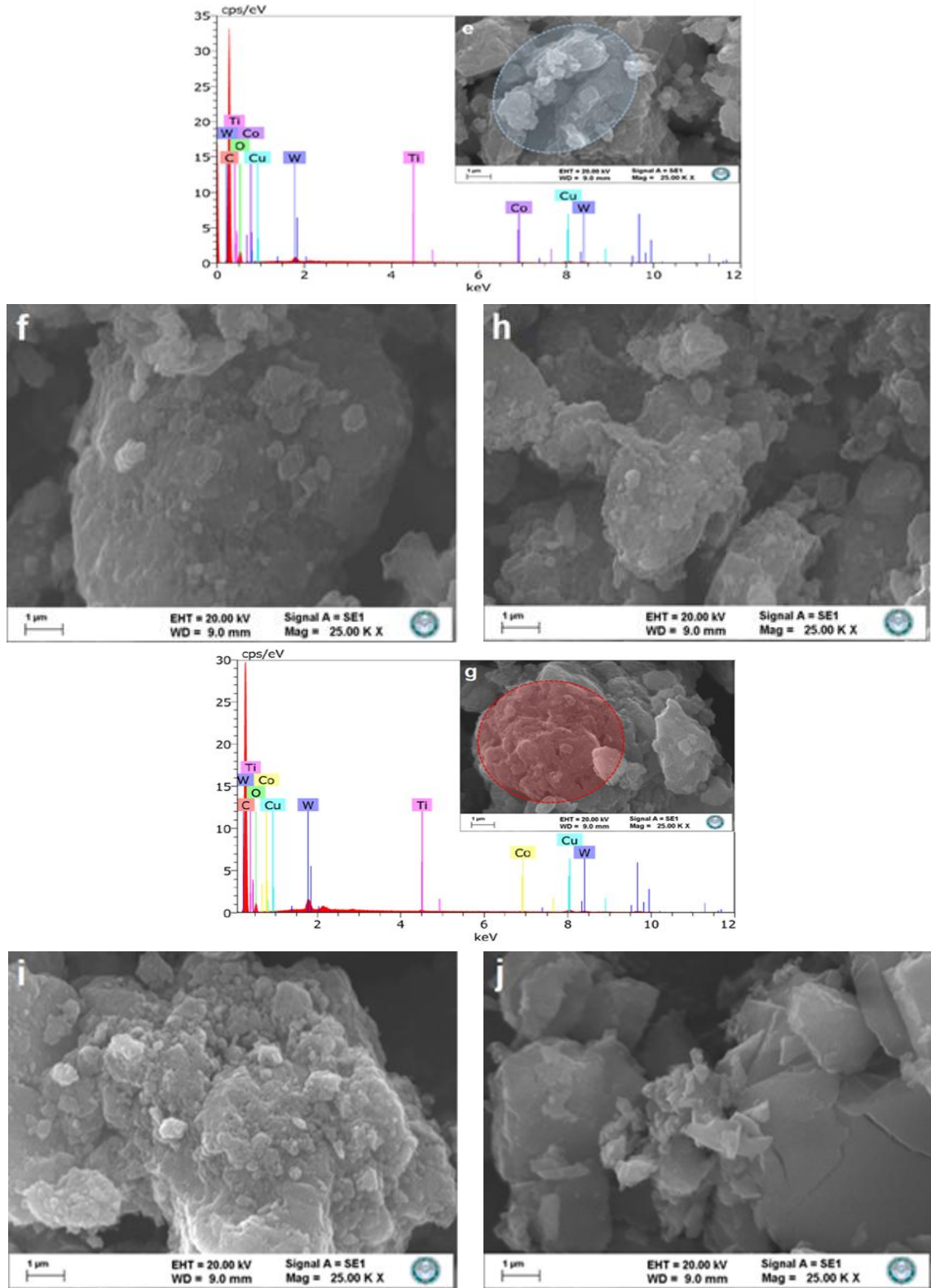
C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin yüzey morfolojisi 20 kV hızlandırma voltajı ve SE1 detektörü ile 25000X büyütme oranında 1 μm ölçeklendirilmiştir ve elde edilen tüm görüntüler Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10a'da verilen C60, daha önceki çalışmalarımız ile benzer olarak düzgün yüzeylere sahip kompakt ve düzenli aglomeratlar ile karakterize edilirken, belirgin bir yüzey pürüzlülüğü gözlenmemektedir. Bu durum, C60'ın yapısal olarak düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğunu ve sınırlı yüzey heterojenliği sunduğunu göstermektedir. Buna karşılık, K-C60 yapısında (Şekil 3.10b) yüzeyin daha düzensiz ve pürüzlü hale geldiği, ayrıca granüler ve çıkıntılı yapıların oluştuğu gözlenmektedir. Bu morfolojik değişim, kusurların yüzey enerjisini artırarak daha heterojen bir yapı oluşumuna neden olabileceğini düşündürmektedir (Doğan et al., 2025a; Turhan et al., 2026a; Turhan et al., 2026b). Şekil 3.10c-'de verilen görüntüler, kusurlu fullerenin hidrotermal yöntem ile Ti doplanmasına titanyum konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin etkisini açıkça göstermektedir. Hidrotermal koşullar 200 °C ve 6 saat süresince sabit

tutularak konsantrasyon etkisinin incelendiği örneklerde; 0.001 M oldukça düşük Ti konsantrasyonu (Şekil 3.10c) ile kusurlu fulleren yüzeyinin nispeten düzgün ve kompakt bir yapıda olduğu, belirgin partiküler oluşumların sınırlı olduğu gözlenmektedir. Bu durum, yüzey modifikasyonunun düşük seviyede gerçekleştiğini veya titanyumun yüzeye sınırlı miktarda tutunduğunu ve K-C60 yüzeyi üzerinde yeterli düzeyde çekirdeklenemediğini düşündürmektedir. Derişimin 0.005 M'e çıkarılması (Şekil 3.10d), yüzey pürüzlülüğünde hafif bir artış ve küçük, dağınık yapıların oluşumu dikkat çekmektedir. Bu durum, yüzeyde çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinin başladığını işaret etmekle birlikte, bu büyütme ölçeğinde tamamen homojen bir dağılımın net olarak ayırt edilemediğini göstermektedir. 0.01 M Ti derişiminde elde edilen örnekte (Şekil 3.10e), daha düşük derişimlere kıyasla daha gelişmiş ve belirgin bir yüzey morfolojisi gözlenmektedir. Yüzeye dağılmış yapıların ve gevşek agregatların varlığı ve yüzeyin oldukça pürüzlü oluşu, yüzey heterojenliğinin arttığını göstermekte olup, bu durum erişilebilir yüzey alanındaki artış ile ilişkili olabilir. Hidrotermal sıcaklığın etkisi de morfolojik değişimlerde açıkça görülmektedir. Şekil 3.10f'de verilen 160 °C'de elde edilen yapıda daha yoğun ve yeterince gelişmemiş bir morfoloji gözlenmiş olup, bu durum Ti öncül türlerinin yetersiz aktivasyonu veya yetersiz tutunma ile ilişkilendirilebilir. Sıcaklığın 240 °C'ye çıkarılması ile elde edilen ve Şekil 3.10g'de verilen örnekte daha iri ve kompakt agregatlar oluştuğu gözlenmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda parçacık büyümesinin arttığını veya kısmi birleşme gerçekleştiğini düşündürmektedir. Her ne kadar bu durum toplam yüzey alanını azaltabilse de, olası belirgin Ti açısından zengin bölgeler spesifik adsorpsiyon etkileşimlerini artırabilmektedir. Benzer şekilde, reaksiyon süresi de yapı üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. 2 saat süresince hidrotermal reaksiyona maruz bırakılan örnekte (Şekil 3.10h), yapı düzensiz ve zayıf bağlı nanoyapılar ile karakterize edilmekte olup, bu durum eksik büyüme ve zayıf parçacık etkileşimlerine işaret etmektedir. Sürenin 6 saate çıkarılmasıyla (Şekil 3.10e) daha kararlı ve belirgin bir morfoloji elde edilirken, 12 saatlik süreçte (Şekil 3.10i) uzun süreli işlemler aşırı aglomerasyona neden olmaktadır. Bu durum, gözeneklerin kısmen tıkanmasına ve aktif bölgelerin erişilebilirliğinin azalmasına yol açarak BET yüzey alanındaki düşüşü açıklamaktadır. Ayrıca C60'ın Ti doplanmasına ait Ti-C60-001M-200C-6sa örneğinin Şekil 3.10j'de verilen SEM görüntüsünde, fulleren yüzeyinde düzensiz aglomerasyonlar ve kısmi yüzey pürüzlülüğü dikkat çekmektedir; bu durum hidrotermal işlem sonrası yüzeyin yeniden yapılandığını göstermektedir. Bununla birlikte, konvansiyonel SEM çözünürlüğü nedeniyle Ti dağılımı doğrudan ayırt edilememekle birlikte, gözlenen heterojen yüzey özelliklerinin Ti doplanması ve yüzey fonksiyonelleşmesi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir.

Genel olarak, SEM analizleri optimum hidrotermal koşullarda kusurlu fulleren yüzeyinde titanyumun kontrollü çekirdeklenmesini ve homojen dağılımını ortaya koyan belirgin bir yapı-özellik ilişkisi göstermektedir. Bu koşullardan sapmalar ise ya yetersiz Ti doplanmasına ya da yapısal yoğunlaşma ve gözenek tıkanmasına yol açabilir. Elde edilen bu bulgular, BET ve hidrojen adsorpsiyon sonuçları ile yüksek derecede uyumlu olup, sentez parametrelerinin hassas bir şekilde optimize edilmesinin Ti-doplanmış fulleren tabanlı malzemelerin performansını açıklamak açısından kritik olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.10: (a) C60, (b) K-C60, (c) Ti-K-C60-0001M-200C-6sa, (d) Ti-K-C60-0005M-200C-6sa, (e) Ti-K-C60-001M-200C-6sa (f) Ti-K-C60-001M-160C-6sa, (g) Ti-K-C60-001M-240C-6sa, (h) Ti-K-C60-001M-200C-2sa, (i) Ti-K-C60-001M-200C-12sa ve (j) Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 3.10 (Devam): (a) C60, (b) K-C60, (c) Ti-K-C60-0001M-200C-6sa, (d) Ti-K-C60-0005M-200C-6sa, (e) Ti-K-C60-001M-200C-6sa (f) Ti-K-C60-001M-160C-6sa, (g) Ti-K-C60-001M-240C-6sa, (h) Ti-K-C60-001M-200C-2sa, (i) Ti-K-C60-001M-200C-12sa ve (j) Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerine ait SEM görüntüleri

C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin EDX dedektörü ile belirlenen kütlece % elementel bileşimleri ise Tablo 3.4’te verilmiştir. EDX analizi, C60’ın yüksek oranda (%97,10) karbon (C) ve düşük miktarda (%2,90) oksijen (O) içerdiğini göstermektedir. Kusur oluşturma işlemi sonrasında K-C60’ın, karbon içeriğinde belirgin bir azalma (%81,90) ve buna eşlik eden anlamlı bir oksijen artışı (%11,35) gözlenmiştir. Bu değişim, kusurların yüzey reaktivitesini artırarak oksijenli türlerin bağlanmasını kolaylaştırdığını açıkça ortaya koymaktadır (Doğan et al., 2025a). Ti-doplanmış örneklerde, karbon içeriklerinin ~%80–82 aralığında kalması, hidrotermal işlemin karbon iskeletini büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir. Buna karşılık, oksijen içeriğinde gözlenen değişim sentez koşullarının yüzey fonksiyonelleşmesi üzerinde daha belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır. EDX sonuçları, Ti’nin kusurlu C60 yapısına başarıyla dahil edildiğini ve miktarının hidrotermal sentez koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Derişim etkisi incelendiğinde, düşük Ti konsantrasyonunda (0,001 M) elde edilen örnekte oksijen içeriğinin en yüksek değere (%14,04) ulaştığı görülmektedir. Derişimin artmasıyla birlikte (0,005 ve 0,01 M), oksijen içeriğinde belirli bir azalma (%12,82–13,31) gözlenmesi, artan metal türlerinin yüzey aktif bölgelerini kısmen kaplayarak oksijen bağlanmasını sınırlayabileceğine işaret etmektedir. Ti içeriğinin 0,001 M’den 0,01 M’ye artan öncül derişimi ile birlikte düzenli bir şekilde yükseldiği (0,07 → 0,13 → 0,25 wt%) görülmektedir. Bu trend, artan Ti öncül konsantrasyonunun yüzeyde daha fazla çekirdeklenme veya bağlanma olasılığı yarattığını, dolayısıyla daha yüksek Ti doplanmasına olanak sağladığını göstermektedir. Sıcaklık etkisi değerlendirildiğinde, 0,01 M derişimde 160 °C’de elde edilen örnekte oksijen içeriği (%13,49) nispeten yüksek kalırken, 240 °C’de belirgin bir azalma (%9,97) gözlenmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta oksijenli yüzey gruplarının parçalanması, uzaklaşması veya yeniden düzenlenmesi ile açıklanabilir. Ti içeriği 160 °C’de %0,14 iken, 200 °C’de %0,25’e ve 240 °C’de %0,51’e yükselmesi, artan sıcaklığın Ti’nin yüzeyle etkileşimini artırarak daha etkin bir bağlanma sağladığını göstermektedir. Süre etkisi incelendiğinde, 2 saatlik işlemde oksijen içeriğinin (%12,62) orta seviyede olduğu, 6 saatlik optimum sürede daha dengeli bir yapı oluştuğu ve 12 saatlik işlemde (%13,08) tekrar hafif bir artışın gözlemlendiği belirlenmiştir. Bu durum, reaksiyon süresinin yüzeydeki fonksiyonel grupların oluşumunu arttırdığını göstermektedir. Doplama işlemine ait inceleme yapıldığında, Ti miktarının 2 saatten 12 saate doğru arttığı (0,11 → 0,25 → 0,39 wt%) görülmektedir. Bu durum, hidrotermal sürecin uzamasıyla birlikte Ti dopantının yüzeyde daha fazla tutunma veya yeniden dağılım fırsatı bulduğunu göstermektedir. Kusurlu fulleren ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren örneklerinin elementel bileşimlerinde gözlenen tungsten

(W), bakır (Cu) ve kobalt (Co) varlığı, mekanik öğütme ile gerçekleştirilen kusurlandırma işlemi sırasında kullanılan ekipman kaynaklı yüzeysel kontaminasyona işaret etmektedir ve bu durum bir önceki çalışmamızda da rapor edilmiştir (Doğan et al., 2025a). Ayrıca, C60 üzerinde gerçekleştirilen Ti doplama sonrası fullerenin yapısında %78,75 C, %17.01 O ve %0.28 Ti belirlenlenmiştir. Gözlenen yüksek oksijen içeriği (%17.01), yüzeyde belirgin bir oksidasyon ve fonksiyonelleşmeye işaret etmektedir. Bu durum, Ti türlerinin doğrudan karbon yüzeye değil, büyük ölçüde oksijenli fonksiyonel gruplar aracılığıyla bağlanabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 3.4: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren ve Ti-C60-0.01M-200C-6sa örneklerinin % elementel bileşimleri

Örnekler	C (wt%)	O (wt%)	W (wt%)	Cu (wt%)	Co (wt%)	Ti (wt%)
C60	97,10	2,90	---	---	---	---
K-C60	81,90	11,35	4,80	1,55	0,40	---
Ti-K-C60-0,001M-200C-6sa	80,56	14,04	3,68	1,49	0,16	0,07
Ti-K-C60-0,005M-200C-6sa	81,14	12,82	3,28	2,33	0,30	0,13
Ti-K-C60-0,01M-200C-6sa	81,86	13,31	2,44	2,02	0,12	0,25
Ti-K-C60-0,01M-160C-6sa	81,70	13,49	3,28	1,23	0,16	0,14
Ti-K-C60-0,01M-240C-6sa	82,06	9,97	4,27	2,93	0,26	0,51
Ti-K-C60-0,01M-200C-2sa	81,77	12,62	3,65	1,73	0,13	0,11
Ti-K-C60-0,01M-200C-12sa	81,96	13,08	3,07	1,26	0,24	0,39
Ti-C60-0,01M-200C-6sa	78,75	17,01	---	---	---	0,28

3.2 Grafen-Ti Doplanmış Kusurlu ve Kusursuz Fulleren Nanokompozitlerinin

Karakterizasyonu

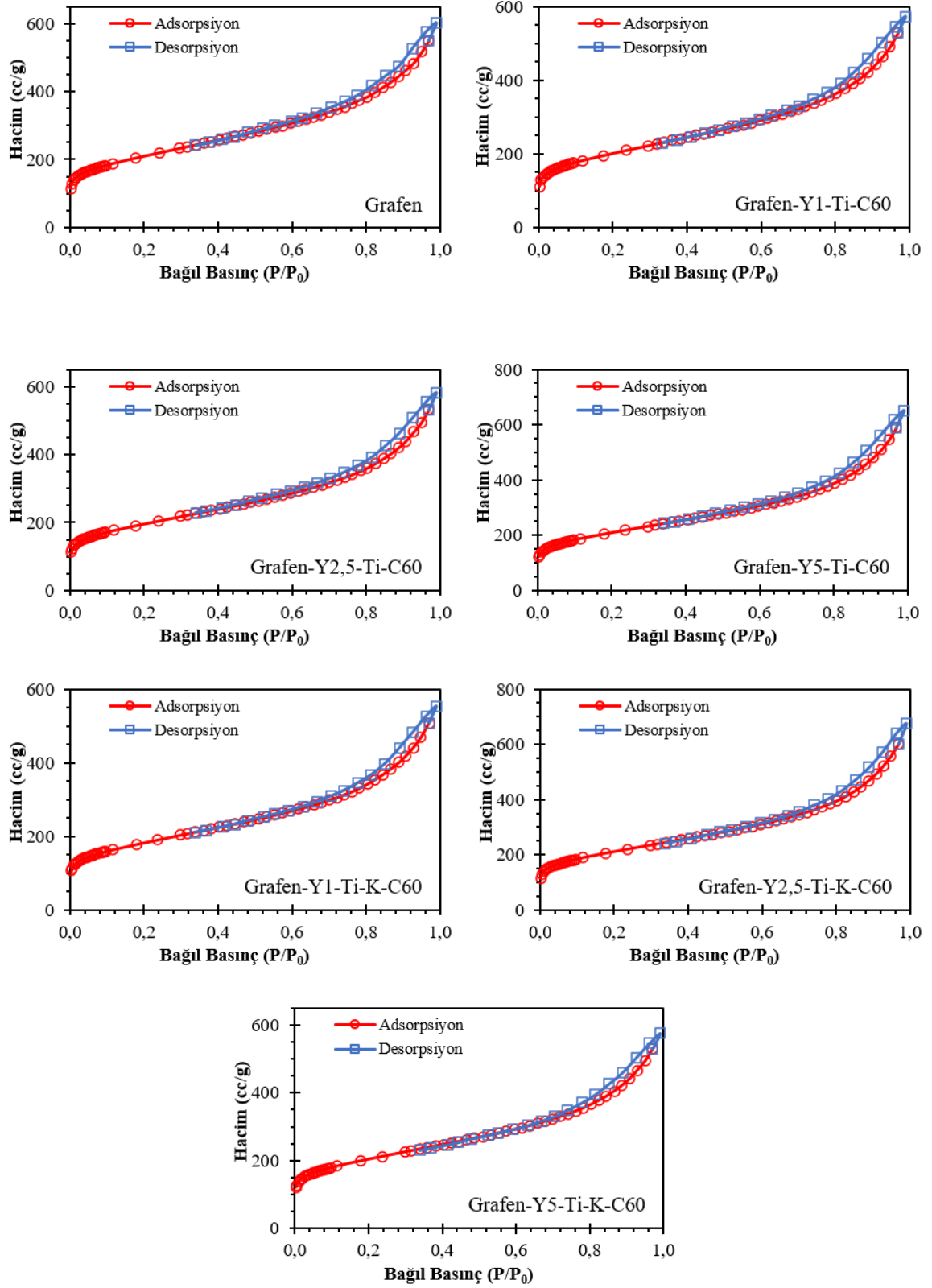
3.2.1 BET yüzey alanı ve gözenek yapısı analizi

Grafen, ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin N₂ adsorpsiyon–desorpsiyon izotermeleri ile gözenek boyutu dağılım eğrileri Şekil 3.11 ve 3.12’de, hesaplanan tekstürel parametreler ise Tablo 3,5’de verilmiştir, Elde edilen sonuçlar, kusur oluşturma ve grafen tabanlı hibritleşme işlemlerinin fulleren sistemlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek mimarisi üzerinde belirgin değişimlere neden olduğunu göstermektedir, Özellikle mikrogözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ve DFT gözenek dağılımlarındaki değişimler, yapısal modifikasyonların yalnızca fiziksel bir karışım etkisi oluşturmadığını; aynı zamanda erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri ve gözenek bağlantılılığı üzerinde de etkili olduğunu ortaya koymaktadır (Thommes et al., 2015; Rouquerol et al., 2014).

Grafen örneği yüksek BET yüzey alanı (743,8 m²/g), yüksek toplam gözenek hacmi (0,929 cc/g) ve belirgin mikrogözenek hacmi (0,310 cc/g) sergilemiştir, Adsorpsiyon

izotermelerinde düşük relatif basınç bölgesinde gözlenen hızlı adsorpsiyon artışı, mikrogözenek dolun mekanizmasının baskın katkısını göstermektedir, Buna karşılık orta ve yüksek relatif basınç bölgelerinde gözlenen sürekli adsorpsiyon artışı ile histerezis davranışı, sistemde mezogözenek katkısının da bulunduğunu düşündürmektedir (Thommes et al., 2015), Bu durum, grafen yapısının yalnızca ideal iki boyutlu yüzeylerden oluşmadığını; tabakalar arası boşluklar ve yeniden istiflenmiş bölgeler nedeniyle hiyerarşik gözenek mimarisi geliştirdiğini göstermektedir.

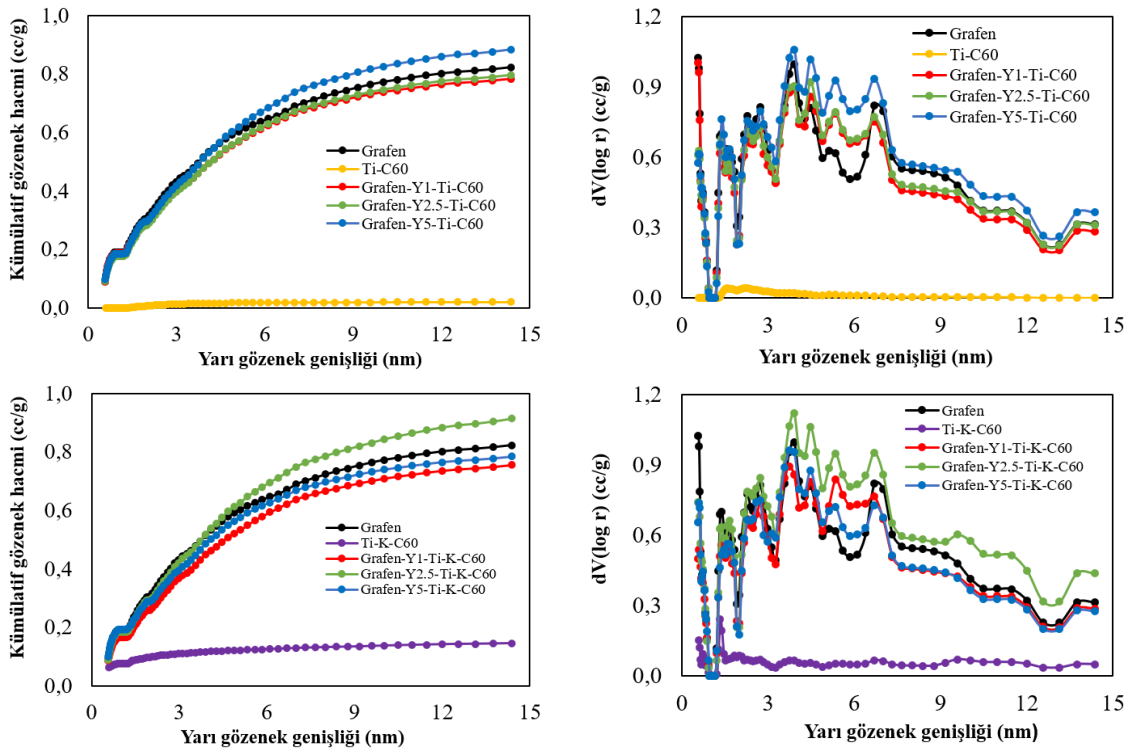
Grafen tabanlı hibrit sistemlerde tekstürel özelliklerin belirgin biçimde geliştiği görülmektedir, Özellikle grafen/Ti-C60 ve grafen/Ti-K-C60 serilerinde BET yüzey alanlarının yaklaşık 650–750 m²/g aralığında değişmesi, grafen matrisinin yüksek yüzey alanlı bir adsorpsiyon platformu oluşturduğunu göstermektedir (Tablo 3.5), Bununla birlikte yalnızca yüzey alanı değil, toplam gözenek hacmi, DFT gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımlarında da sistematik değişimler gözlenmiştir, Hibrit nanokompozit örneklerde genel olarak daha gelişmiş toplam gözenek hacmi ve daha belirgin hiyerarşik gözenek dağılımı olduğu dikkat çekmektedir, Gözenek boyutu dağılım eğrileri incelendiğinde tüm grafen tabanlı hibrit sistemlerde mikro ve mezogözenek bölgelerinin birlikte bulunduğu görülmektedir (Şekil 3.12), Mikrogözeneklerin adsorpsiyon davranışı açısından önemli rol oynadığı bilinmekle birlikte, mezogözeneklerin gaz difüzyonunu kolaylaştırdığı ve erişilebilir adsorpsiyon bölgelerine ulaşımı artırdığı kabul edilmektedir (Rouquerol et al., 2014), Bu nedenle burada oluşan hiyerarşik gözenek yapısının yalnızca yüksek yüzey alanı oluşturmadığı, aynı zamanda kütle transfer süreçleri açısından da avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir, Genelde hibrit nanokompozit serilerinde gözlenen yüksek DFT gözenek hacimleri ve geniş gözenek dağılımları, kusurlu-grafen-Ti arayüzlerinin daha açık ve erişilebilir bir gözenek ağı oluşturduğunu düşündürmektedir, Bu durum, hibritleşme ve kusur oluşumunun yalnızca yapısal düzensizlik meydana getirmediğini; aynı zamanda yüzey heterojenliği ve erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri üzerinde de etkili olabileceğini göstermektedir, Ayrıca Ti katkısı ile birlikte ortaya çıkan yapısal yeniden organizasyonun karbon yüzeyindeki lokal elektronik dağılımı değiştirebileceği değerlendirilmektedir (Guo et al., 2011).



Şekil 3.11: Grafen ve Ti-doplanmış kusursuz fullerenler ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin azot adsorpsiyon–desorpsiyon izotermeleri

Tablo 3.5: Grafen, Ti-doplanmış fullerenler ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin tekstürel özellikleri ve hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri

Örnekler	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)	V_{makro} (cc/g)
Grafen	743,80	0,929	0,310	0,837	0,527	0,092
Grafen-P1-Ti-C60	712,4	0,885	0,301	0,795	0,494	0,090
Grafen-P2,5-Ti-C60	697,2	0,901	0,293	0,808	0,515	0,093
Grafen-P5-Ti-C60	739,2	1,007	0,311	0,901	0,590	0,106
Grafen-P1-Ti-K-C60	651,1	0,855	0,274	0,768	0,494	0,087
Grafen-P2,5-Ti-K-C60	748,3	1,045	0,311	0,933	0,622	0,112
Grafen-P5-Ti-K-C60	720,9	0,890	0,303	0,798	0,495	0,092



Şekil 3.12: Grafen ve kompozit örneklerinin kümülatif gözenek hacmi ve diferansiyel gözenek hacmi $[dV(\log r)]$ ile yarı gözenek çapı arasındaki eğriler

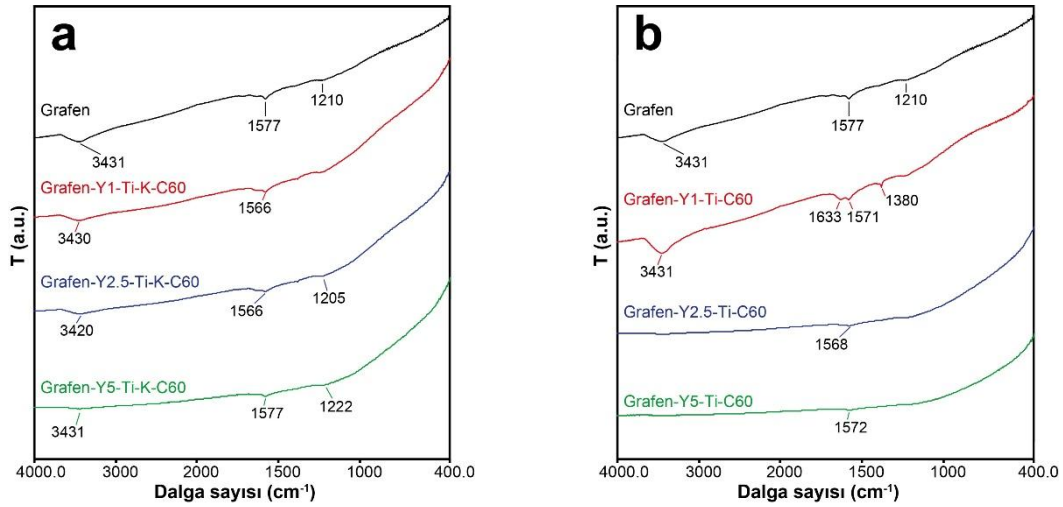
3.2.2 FTIR analizi

Grafen, grafen tabanlı hibrit nanokompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 3,13'de verilmiştir, FTIR sonuçları, Ti doplama, kusur oluşturma ve grafen ile hibritleşme işlemlerinin karbon yüzey kimyası ve lokal bağ ortamı üzerinde belirgin değişimlere neden olduğunu göstermektedir. Özellikle bant kaymaları, bant genişlemeleri ve yeni titreşim bantlarının ortaya çıkması, hibrit sistemlerde gelişen arayüz etkileşimleri ve yapısal

düzensizliklerin önemli göstergeleri olarak değerlendirilebilir. Saf grafen örneğinde yaklaşık 3431 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bant yüzeye adsorplanmış --OH grupları veya nem kaynaklı hidroksil titreşimlerine karşılık gelirken, yaklaşık 1577 cm^{-1} 'deki bant grafitik yapıdaki aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Yaklaşık 1210 cm^{-1} civarında gözlenen bant ise C--O veya epoksi benzeri oksijenli yüzey grupları ile ilişkilendirilmektedir. Bu bantlar grafen yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel bölgelerin bulunduğunu göstermektedir (Hong et al., 2022).

Grafen/Ti-C60 hibrit sistemlerinde yaklaşık 3431 cm^{-1} bölgesinde gözlenen --OH bandının korunduğu görülmektedir (Şekil 3,13a). Bununla birlikte özellikle Grafen-Y1-Ti-C60 örneğinde yaklaşık 1633 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} 'de yeni bantların ortaya çıkması dikkat çekmektedir. 1633 cm^{-1} bandı aromatik $\text{C}=\text{C}$ titreşimleri ile birlikte Ti-fulleren etkileşimlerinden kaynaklanan lokal bağ deformasyonları ile ilişkilendirilebilirken, 1380 cm^{-1} bandı C--O , C--OH veya yapısal düzensizliklerle ilişkili olabilir. Ayrıca grafen örneğinde 1577 cm^{-1} 'de gözlenen bandın hibrit sistemlerde yaklaşık $1568\text{--}1572\text{ cm}^{-1}$ bölgesine kayması, grafen ile Ti-doplanmış fulleren yapıları arasında gelişen arayüz etkileşimlerine işaret etmektedir. Bu sonuçlar, Ti doplamasının fulleren yapısındaki lokal elektronik yoğunluk dağılımını etkileyebileceğini düşündürmektedir. Özellikle Ti atomlarının elektron verici/alıcı merkezler gibi davranması nedeniyle, grafen ile fulleren arasındaki π -elektron sisteminde yeniden düzenlenmeler meydana gelmiş olabilir (Enyashin and Seifert, 2007; Wang and Wang, 1996). FTIR spektrumlarında gözlenen bant kaymaları ve yeni titreşim bantlarının oluşumu da bu yorumla uyumludur. Benzer şekilde grafen/Ti-K-C60 hibrit sistemlerinde de --OH bandının yaklaşık $3430\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde korunduğu görülmektedir (Şekil 3,13b). Bununla birlikte grafen örneğinde 1577 cm^{-1} 'de gözlenen bandın bazı hibrit örneklerde yaklaşık 1566 cm^{-1} 'ye kayması dikkat çekicidir. Bu kayma, Ti-doplanmış kusurlu fulleren yapıları ile grafen tabakaları arasında gelişen güçlü arayüz etkileşimleri ve $\pi\text{--}\pi$ istiflenmesi ile ilişkili olabilir. Ayrıca $1205\text{--}1222\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki bant kaymaları, oksijenli fonksiyonel grupların çevresindeki lokal kimyasal ortamın değiştiğini düşündürmektedir. Kusurlu fulleren yapılarında oluşan vakans kusurları ve düzensiz karbon bölgeleri, yüksek enerjili aktif bağlanma merkezleri oluşturarak Ti atomlarının koordinasyonunu kolaylaştırabilir ve lokal yük transferini artırabilir (Sozykin and Beskachko, 2024). Bu nedenle FTIR bantlarındaki değişimlerin, kusurlu-Ti-grafen arayüzlerinde meydana gelen lokal elektronik pertürbasyonların dolaylı göstergeleri olduğu düşünülmektedir.

Nanokompozit sistemlerde fulleren miktarı arttıkça (Y1→Y2,5→Y5), FTIR bantlarının konumlarında ve şiddetlerinde sistematik değişimler gözlenmiştir. Özellikle yüksek fulleren oranlarında bantların genişlemesi ve daha düşük dalga sayılarına kayması, grafen ile Ti-fulleren yapıları arasındaki arayüz etkileşimlerinin güçlendiğini düşündürmektedir. Bu davranışın kusurlu fulleren sistemlerinde daha belirgin olması, kusurların aktif bağlanma bölgeleri olarak davranarak hem Ti koordinasyonunu hem de grafen–fulleren etkileşimlerini artırabileceğini göstermektedir. Ayrıca kusurca zengin bölgelerde oluşan lokal yapısal düzensizliklerin karbon ağındaki π -elektron dağılımını değiştirerek daha heterojen bir yüzey kimyası oluşturduğu düşünülmektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde FTIR sonuçları, Ti-doplanmış fulleren yapılarının grafen matrisi ile başarılı şekilde hibritleştiğini ve özellikle kusurlu fulleren sistemlerinde daha güçlü arayüz etkileşimlerinin geliştiğini göstermektedir. Gözlenen bant kaymaları ve bant genişlemeleri; kusurlu–Ti–grafen etkileşimleri, lokal elektronik pertürbasyonlar ve artan yüzey heterojenliği ile ilişkilendirilebilir. Bu yapısal ve elektronik değişimlerin, karbon yüzeyindeki lokal adsorpsiyon potansiyelini etkileyerek hidrojen–yüzey etkileşimlerine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.13: (a) Grafen ve grafen/Ti-C60 ve (b) grafen ve grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

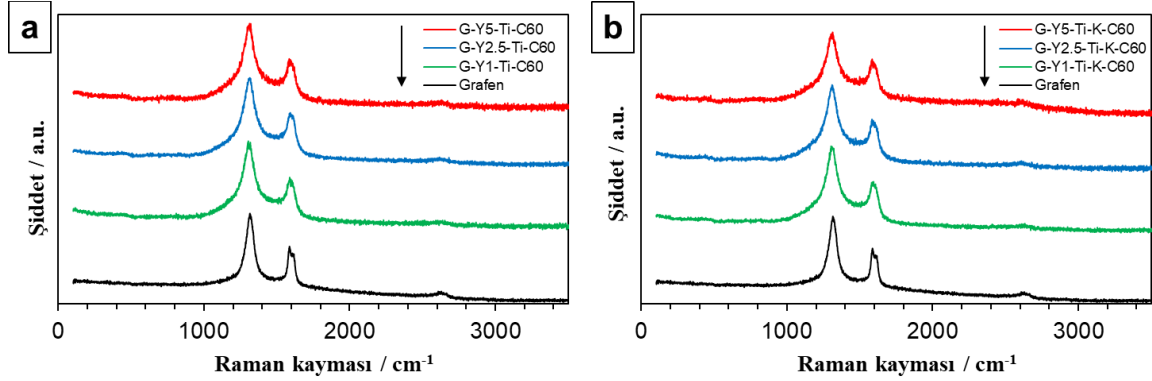
3.2.3 Raman analizi

Raman spektrumları ve elde edilen bant parametreleri, grafen–fulleren tabanlı hibrit nanokompozitlerde kusur yoğunluğu, sp^2 karbon ağının düzen derecesi ve Ti katkısının neden olduğu elektronik yeniden yapılanmalar hakkında kritik bilgiler sunmaktadır. Bu çalışmada Raman analizleri yalnızca karbon yapısındaki kusur yoğunluğunu belirlemek amacıyla kullanılmamış, aynı zamanda hidrojen adsorpsiyon davranışını yönlendiren kusur temelli adsorpsiyon yaklaşımının deneysel olarak değerlendirilmesinde temel bir araç olarak

ele alınmıştır. Karbon esaslı sistemlerde Raman spektrumları; bağ düzeni, sp^2/sp^3 hibritleşme dengesi, elektron delokalizasyonu ve kusur organizasyonuna karşı son derece hassastır. Özellikle fulleren ve grafen tabanlı yapılarda D ve G bantlarının evrimi, yalnızca toplam kusur miktarını değil, aynı zamanda kusurların elektronik erişilebilirliğini ve karbon ağındaki yeniden organizasyon süreçlerini de yansıtmaktadır (Ferrari & Robertson, 2000; Ferrari, 2007). Raman spektrumları Şekil 3,14'de, bant konumları ve yoğunluk oranları ise Tablo 3,6'da verilmiştir. Saf grafen örneğinde yaklaşık 1315 cm^{-1} 'de gözlenen D bandı, kenar bölgeleri ve yapısal düzensizliklerle ilişkilendirilirken, yaklaşık 1587 cm^{-1} 'deki G bandı sp^2 karbon ağıının karakteristik E2g titreşim modunu temsil etmektedir. Grafen için hesaplanan I_D/I_G oranının 1,5737 olması, yapıda belirli düzeyde kusur ve kenar etkilerinin bulunduğunu göstermektedir (Tablo 3,6).

Grafen/Ti-C60 hibrit serisinde fulleren miktarının artışıyla birlikte Raman bantlarında sistematik değişimler gözlenmiştir (Şekil 3,14a). Grafen-Y1-Ti-C60, Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y5-Ti-C60 örneklerinde I_D/I_G oranları sırasıyla 1,6736, 1,6490 ve 1,6385 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3,6). Bu sonuçlar, fulleren katkısının grafen yapısında yeni düzensizlik merkezleri oluşturduğunu ancak yapının tamamen amorf hale dönüşmediğini göstermektedir. Özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneğinde yüksek D bandı yoğunluğu ile korunmuş G bandının birlikte bulunması, kusur yoğunluğu ile sp^2 ağ sürekliliği arasında daha dengeli bir yapı oluştuğunu düşündürmektedir. Bu durum yalnızca yapısal düzensizlik artışı olarak değil, aynı zamanda elektron transferine açık heterojen karbon bölgelerinin oluşumu olarak da değerlendirilebilir. Son yıllarda karbon tabanlı adsorpsiyon sistemlerinde hidrojen bağlanmasının yalnızca yüzey alanına değil, lokal elektronik potansiyel dağılımına da bağlı olduğu gösterilmiştir (Dai et al., 2016). Bu nedenle Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneğinde gözlenen dengeli Raman davranışının, hidrojen adsorpsiyonu açısından erişilebilir aktif bölgeler ile korunmuş iletken karbon yollarının birlikte varlığını yansıttığı düşünülmektedir. Benzer şekilde grafen/Ti-K-C60 hibrit serisinde de fulleren miktarına bağlı olarak önemli Raman değişimleri gözlenmiştir (Şekil 3,14b). Grafen-Y1-Ti-K-C60 örneğinde en yüksek I_D/I_G oranı (1,6808) elde edilirken, bu değer Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 ve Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneklerinde sırasıyla 1,6484 ve 1,4416'ya düşmüştür (Tablo 3,6). Bu eğilim, başlangıçta kusurlu fulleren katkısının aktif kusur bölgeleri oluşturduğunu; ancak fulleren oranı arttıkça karbon ağında yeniden düzenlenmiş sp^2 bölgelerinin gelişmeye başladığını düşündürmektedir. Özellikle Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneğinde gözlenen belirgin I_D/I_G düşüşü, yapısal düzensizliğin tamamen rastgele olmadığını, yeniden organize olmuş kusur

temelli iletken bölgeler biçiminde geliştiğini göstermektedir. Bu durum, yüksek kusur yoğunluğu ile korunmuş iletken karbon ağının birlikte var olabildiğini ve adsorpsiyon için gerekli elektronik sürekliliğin korunabildiğini göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca bu sonuçlar, hidrojen adsorpsiyon performansının yalnızca toplam kusur miktarına değil; elektronik olarak erişilebilir aktif kusur bölgelerinin doğasına, arayüz erişilebilirliğine ve korunmuş sp^2 iletken yolların sürekliliğine de bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.14: (a) grafen/Ti-C60 hibrit nanokompozitlerinin ve (b) grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin Raman spektrumları

Raman bant konumlarındaki kaymalar da arayüz etkileşimlerinin doğası hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Özellikle bazı hibrit örneklerde G bandının daha düşük dalga sayılarına kayması, grafen ile Ti–fulleren fazları arasında elektron transferi ve π – π etkileşimleri gerçekleştiğini düşündürmektedir (Şekil 3,14). Fulleren–grafen arayüzlerinde meydana gelen bu elektronik yeniden dağılım, karbon kafesindeki bağ kuvvetlerini değiştirerek Raman titreşim modlarını doğrudan etkileyebilir (Kim et al., 2013; Lo et al., 2015). Bu nedenle Raman sonuçları yalnızca yapısal düzensizliği değil, aynı zamanda kusurca zengin bölgelerde gelişen elektronik heterojenliği de ortaya koymaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde Raman sonuçları, Ti doplama, kusur mühendisliği ve grafen destekleme stratejilerinin karbon kafesinde kontrollü bir elektronik ve yapısal yeniden organizasyon oluşturduğunu açıkça göstermektedir. Özellikle hibrit sistemlerde gözlenen I_D/I_G değişimleri, hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca toplam kusur yoğunluğu ile değil; elektronik olarak erişilebilir kusurca zengin sp^2 bölgelerinin organizasyonu ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir. Bu sonuçlar, karbon tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde yalnızca yüzey alanı veya mikrogözenek hacmine dayanan klasik yaklaşımın ötesine

geçilmesi gerektiğini ve kusur temelli adsorpsiyon yaklaşımının daha açıklayıcı bir model sunduğunu göstermektedir.

Tablo 3.6: Grafen, ve grafen tabanlı hibrit nanokompozitlerin Raman bant konumları, D ve G bant yoğunlukları ile I_D/I_G oranları

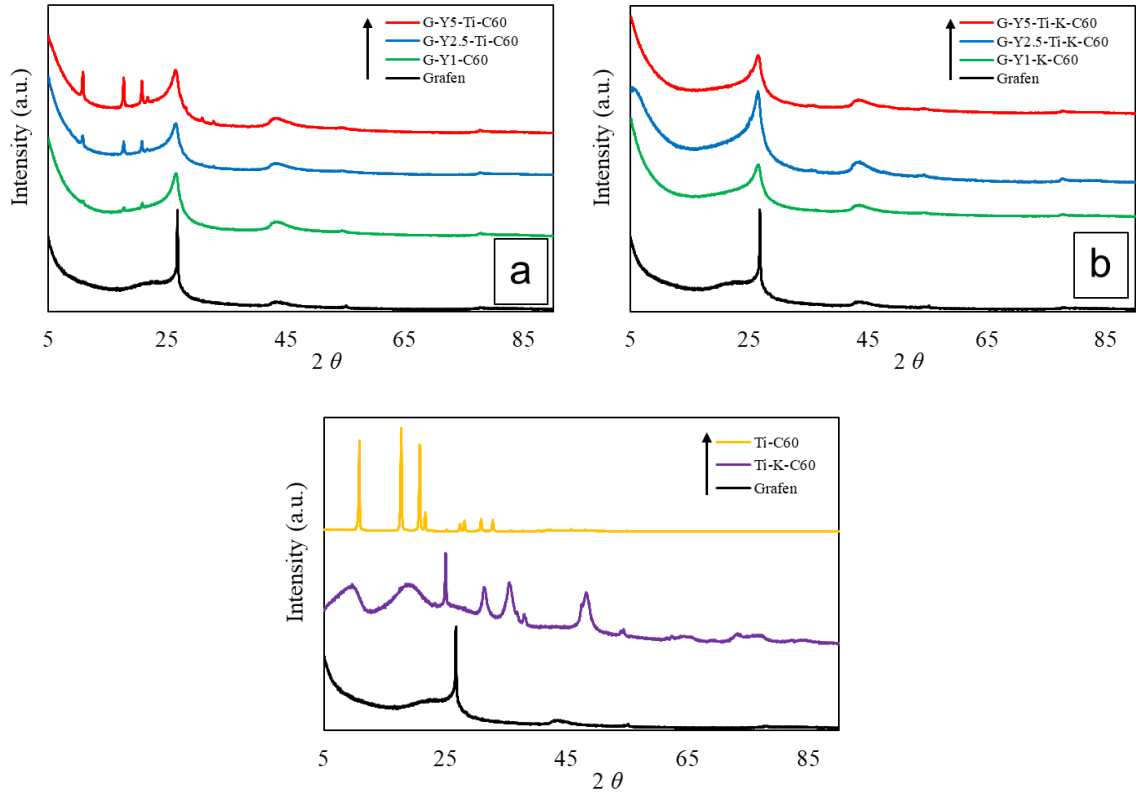
Örnekler	D bandı	I_D	G bandı	I_G	I_D/I_G
Grafen	1315	4289	1587	2726	1,5737
Grafen-Y1-Ti-C60	1304	2275	1588	1359	1,6736
Grafen-Y2,5-Ti-C60	1315	2968	1586	1800	1,6490
Grafen-Y5-Ti-C60	1313	1739	1585	1061	1,6385
Grafen-Y1-Ti-K-C60	1303	2905	1594	1729	1,6808
Grafen-Y2,5-Ti-K-C60	1309	2402	1583	1457	1,6484
Grafen-Y5-Ti-K-C60	1314	1997	1584	1386	1,4416

3.2.4 XRD analizi

Grafen ve hibrit nanokompozitlerin kristal yapıları XRD analizleri ile incelenmiş olup elde edilen difraksiyon desenleri Şekil 3,15'te verilmiştir. XRD sonuçları, Ti doplama, kusur mühendisliği ve grafen hibritleşmesinin karbon kafesinde oluşturduğu kristalografik yeniden organizasyonları ortaya koymaktadır. Grafen örneğinde yaklaşık $2\theta \approx 26^\circ$ civarında gözlenen belirgin pik, grafitik karbon yapısının karakteristik (002) düzlemine karşılık gelmektedir (Şekil 3,15a). Yaklaşık $43-45^\circ$ civarında gözlenen geniş bant ise grafitik karbon yapılarındaki (100)/(101) düzlemleri ile ilişkilendirilebilir. Piklerin belirli ölçüde geniş olması, grafen tabakalarının tamamen ideal kristalin grafit yapısından ziyade kısmen düzensizleşmiş ve eksfoliye olmuş karakter sergilediğini düşündürmektedir (Turhan et al., 2026b; Trömel, 2009; Srivastava et al., 2023), Raman analizlerinde gözlenen yüksek I_D/I_G oranı ile birlikte değerlendirildiğinde, bu durum grafen yapısında belirli düzeyde yapısal heterojenlik ve pertürbe olmuş sp^2 karbon bölgeleri bulunduğunu göstermektedir.

Grafen/Ti-C60 hibrit serilerinde fulleren miktarının artmasıyla birlikte grafenin karakteristik (002) pikinin genişlediği ve şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3,15a). Bu durum, Ti-fulleren yapılarının grafen tabakaları arasına yerleşerek interlayer düzeni bozduğunu göstermektedir. Pik genişlemesi genellikle kristalit boyutunun azalması, tabakalar arası düzensizliğin artması ve türbostratik yeniden organizasyon ile ilişkilendirilmektedir (Tang et al., 2020; Zagler et al., 2023). Fulleren oranı arttıkça düşük açılı bölgelerde yeni difraksiyon sinyallerinin belirginleşmesi, hibrit nanokompozit yapının geliştiğini göstermektedir. Yaklaşık $24-26^\circ$ bölgesindeki pik davranışındaki değişimler ise grafen ile Ti-fulleren fazları arasında güçlü arayüz etkileşimleri geliştiğini düşündürmektedir (Han et

al., 2024; Zagler et al., 2023). Grafen/Ti-K-C60 hibrit serilerinde daha belirgin yapısal pertürbasyonlar gözlenmiştir (Şekil 3,15b). Özellikle (002) pikindeki belirgin genişleme, vacancy kusurları içeren Ti-K-C60 yapılarının grafen tabakalanmasını daha güçlü şekilde bozduğunu göstermektedir. Fulleren miktarının artmasıyla birlikte pik genişliklerinin artması ve taban çizgisinin yükselmesi, sistemde yüksek yapısal heterojenlik ve düşük kristalinlik geliştiğini göstermektedir. Özellikle Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneğinde gözlenen belirgin pik genişlemesi ve yüksek arka plan sinyali, yoğun kusur temelli yapısal pertürbasyon oluştuğunu düşündürmektedir. Raman analizleriyle birlikte değerlendirildiğinde bu sonuçlar, kusur oluşumunun karbon yapısını tamamen amorfleştirmedikçe; aksine yeniden organize olmuş ancak kısmen korunmuş iletken sp^2 karbon yolları geliştirdiğini göstermektedir (Han et al., 2024; Zagler et al., 2023).



Şekil 3.15: (a) grafen/Ti-C60 hibrit nanokompozitlerinin ve (b) grafen/Ti-D-C60 hibrit nanokompozitlerinin XRD desenleri

Genel olarak değerlendirildiğinde XRD sonuçları; (i) Ti katkılı fulleren yapılarının grafen matrisi ile başarılı şekilde hibritleştiğini, (ii) fulleren oranı arttıkça yapısal heterojenliğin belirgin şekilde arttığını ve (iii) kusurlu fulleren kullanımının grafen tabakalanmasını daha

güçlü şekilde pertürbe ettiğini göstermektedir. Bununla birlikte bu yapısal bozulma tamamen amorf bir karbon yapısından ziyade, yeniden organize olmuş ve kısmen korunmuş sp^2 karbon ağlarının oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Bu sonuçlar, hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca yüksek yüzey alanı veya mikrogözenek hacmi ile değil; elektronik olarak aktif kusur bölgeleri, yeniden organize olmuş karbon domenleri ve güçlü arayüz etkileşimleri ile de ilişkili olabileceğini göstermektedir.

3.2.5 TG analizi

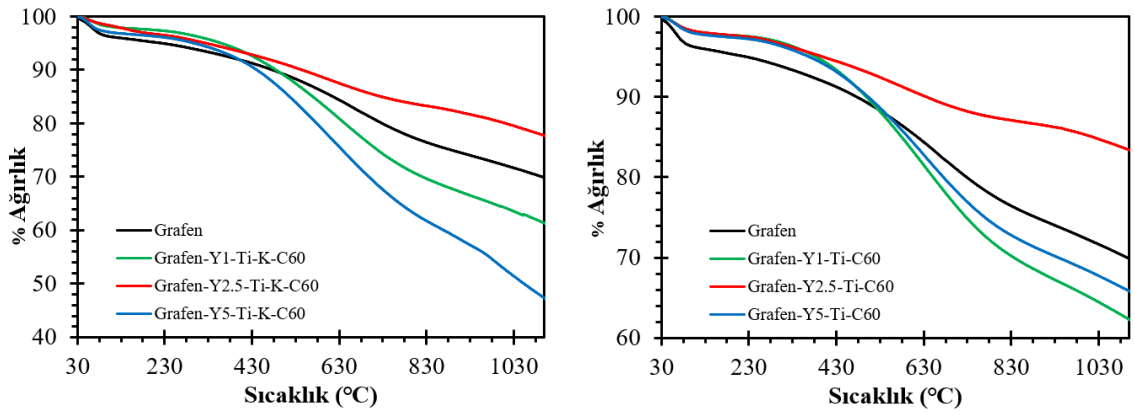
Grafen, Grafen/Ti-C60 ve grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin termal davranışları TG analizleri ile incelenmiş olup sonuçlar Şekil 3,16 ve Tablo 3,7’de verilmiştir. Tüm örneklerde çok aşamalı bir bozunma mekanizması gözlenmiş ve ilk kütle kaybı düşük sıcaklık bölgesinde ($\sim 60-70$ °C) meydana gelmiştir. Bu aşama, yüzeye fiziksel olarak adsorplanmış su moleküllerinin ve düşük sıcaklıkta uzaklaşabilen uçucu bileşenlerin desorpsiyonu ile ilişkilendirilmektedir. Saf grafen örneğinde ilk bozunma sıcaklığı (T_{max1}) $64,8$ °C olarak belirlenmiş ve bu aşamadaki kütle kaybı %3,8 olmuştur. Ayrıca yaklaşık $173,9$ °C’de gözlenen ikinci bozunma basamağı (%0,9), yüzeydeki oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrışması ile ilişkilendirilebilir. Bu sonuç, FTIR analizlerinde gözlenen oksijenli fonksiyonel grupların varlığını da desteklemektedir.

Nanokompozit sistemlerde ana bozunma bölgesinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi, Ti doplanmış fulleren yapılarının grafen matrisi ile güçlü arayüz etkileşimleri geliştirdiğini göstermektedir. Ti-C60 içeren hibrit sistemlerde ana bozunma sıcaklıkları $583,4-679,9$ °C aralığında değişmiştir (Şekil 3.16 a). Özellikle Grafen-Y1-Ti-C60 örneğinin $679,9$ °C ile en yüksek T_{max3} değerini göstermesi, düşük fulleren yüklemesinde Ti-fulleren yapılarının grafen yüzeyine daha homojen dağıldığını ve böylece karbon ağının termal olarak stabilize olduğunu düşündürmektedir. Fulleren oranı arttıkça bazı örneklerde bozunma sıcaklığının kısmen azalması ise yüksek doplama oranlarında ortaya çıkabilecek aglomerasyon, arayüz düzensizlikleri ve heterojen karbon bölgeleri ile ilişkilendirilebilir (Ginzburg et al., 2004). Dikkat çekici biçimde Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneği, nispeten daha düşük T_{max3} değerine rağmen 1100 °C’de en yüksek kalıntı miktarını (%83,38) göstermiştir. Bu durum, termal kararlılığın yalnızca maksimum bozunma sıcaklığı ile değerlendirilmemesi gerektiğini; aynı zamanda yüksek sıcaklıkta oluşan stabil karbonlu fazların ve Ti kaynaklı inorganik kalıntıların da dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Yüksek kalıntı miktarı, Ti doplanmış fulleren yapılarının yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonu stabilize ettiğini ve daha

dirençli karbon iskeletlerinin oluşumunu desteklediğini düşündürmektedir. Bu davranış, Ti doplanmış fulleren fazlarının yalnızca fiziksel dolgu maddesi olarak davranmadığını; aksine karbon ağında termal olarak stabilize olmuş heterojen sp^2 domenlerinin oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Ayrıca bu sonuç, hibrit yapı içerisinde daha dengeli bir grafen–Ti–fulleren arayüz organizasyonu geliştiğini de göstermektedir.

Kusurlu fulleren içeren grafen/Ti-K-C60 hibrit sistemlerinde termal bozunma davranışının daha belirgin biçimde değiştiği görülmektedir (Şekil 3,16 b). Grafen-Y1-Ti-K-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örnekleri için T_{max3} değerleri sırasıyla 621,5 °C ve 580,5 °C olarak belirlenmiştir. Karbon örgüsündeki boşluk kusurlarının (vacancy) oluşturduğu aktif merkezler nedeniyle karbon ağındaki yapısal düzensizliğin artması, bazı sistemlerde termal bozunmanın daha erken başlamasına neden olmuştur. Bununla birlikte kusurlu fulleren yapıları, Ti atomlarının bağlanması için daha fazla aktif bölge sağlayarak grafen–fulleren arayüz etkileşimlerini güçlendirmiştir. Bu durum, FTIR analizlerinde gözlenen artmış yapısal pertürbasyonlar ve Raman analizlerinde belirlenen kusur temelli elektronik yeniden düzenlenme ile uyumludur. Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneği, %36,6 toplam kütle kaybı ve %47,32 kalıntı miktarı ile en düşük termal kararlılığı göstermiştir. Yüksek fulleren içeriği ile birlikte artan boşluk (vacancy) kusurlarının karbon ağında daha fazla deformasyona ve heterojenliğe yol açtığı düşünülmektedir. Bu durum, kusurca zengin karbon bölgelerinde bağ enerjisi dağılımının heterojenleşmesine ve termal bozunmanın daha geniş sıcaklık aralıklarında gerçekleşmesine neden olmuş olabilir.

Genel olarak değerlendirildiğinde Ti doplanmış fulleren-grafen hibrit sistemleri saf grafene kıyasla belirgin biçimde farklı ve geliştirilmiş termal davranış sergilemektedir. Bununla birlikte bu davranış doğrusal değildir; termal kararlılık yalnızca fulleren miktarına değil, fulleren türüne, kusur yoğunluğuna, grafen–fulleren arayüz organizasyonuna ve yeniden düzenlenmiş sp^2 karbon ağlarının bütünlüğüne bağlıdır. Özellikle orta fulleren katkılama oranlarında daha dengeli arayüz etkileşimleri ve daha stabil karbonlu fazlar oluşurken, yüksek kusur yoğunluğu ve yüksek fulleren içeriği yapısal aktiviteyi artırmasına rağmen termal dayanımı kısmen azaltmıştır. Bu sonuçlar, hidrojen adsorpsiyon performansının yalnızca tekstürel özelliklerle değil; termal olarak stabilize olmuş, elektronik olarak pertürbe edilmiş ve yeniden organize olmuş kusurca zengin sp^2 karbon ağları ile de yakından ilişkili olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.16: (a) Grafen/Ti-C60 ve (b) Grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerinin TG termogramları

Tablo 3.7: Grafen, grafen/Ti-C60 ve grafen/Ti-D-C60 hibrit nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde edilen karakteristik bozunma sıcaklıkları (T_{max}), kütle kayıpları (ΔY) ve 1100 °C’deki kalıntı miktarları

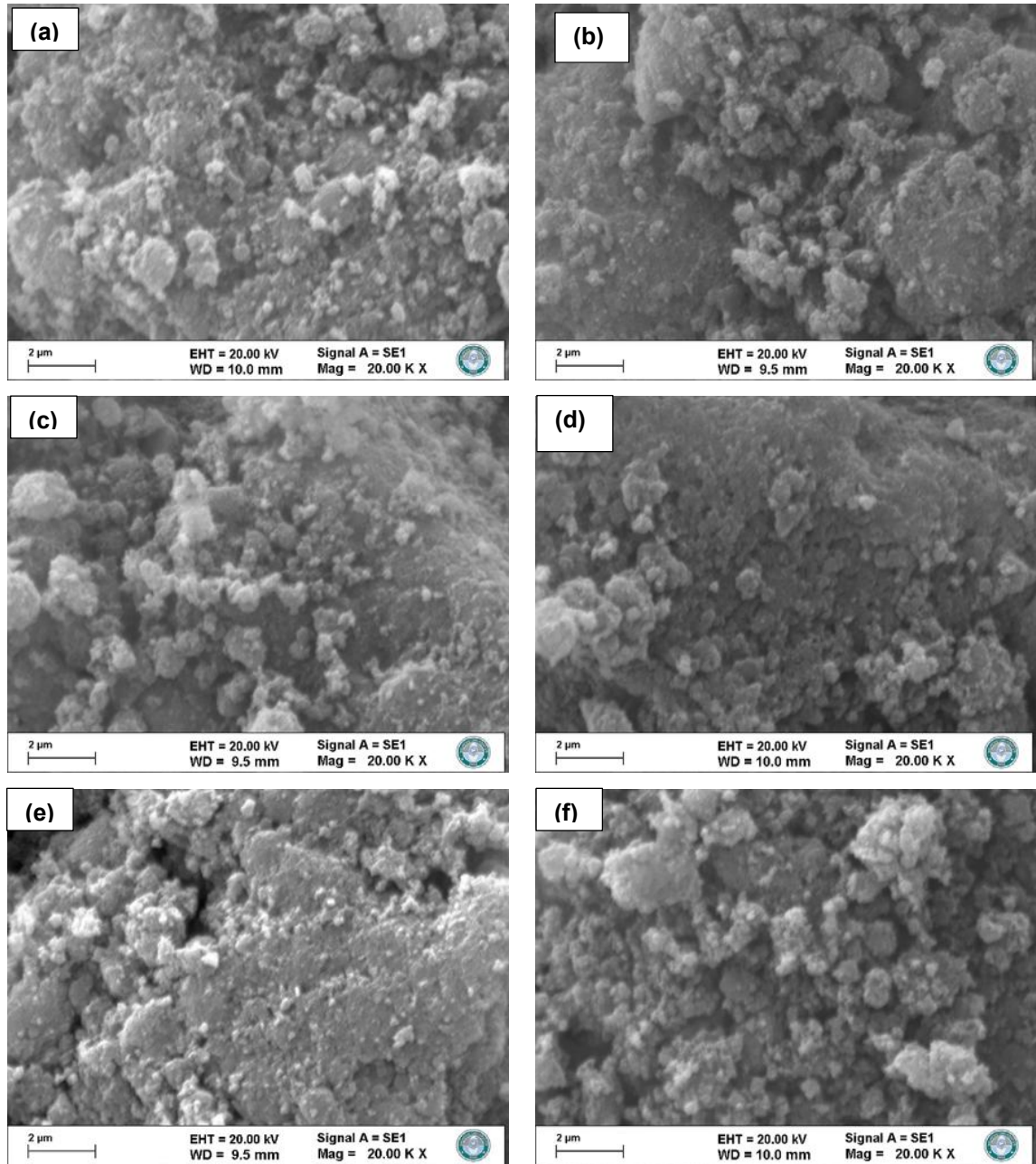
Örnekler	T_{max1} (°C)	ΔY (%)	T_{max2} (°C)	ΔY (%)	T_{max3} (°C)	ΔY (%)	Rezidü 1100 °C (%)
Grafen	64,8	3,8	173,9	0,9	662,1	20,8	69,86
Grafen-Y1-Ti-C60	64,4	2,3	---	---	679,9	30,9	62,30
Grafen-Y2,5-Ti-C60	63,2	2,4	---	---	583,4	10,8	83,38
Grafen-Y5-Ti-C60	65,5	2,5	---	---	638,9	27,5	65,83
Grafen-Y1-Ti-K-C60	65,8	2,3	---	---	621,5	31,4	61,33
Grafen-Y2,5-Ti-K-C60	64,5	3,4	---	---	580,5	13,3	77,71
Grafen-Y5-Ti-K-C60	59,6	3,5	---	---	649,0	36,6	47,32

3.2.6 SEM/EDX analizleri

Grafen, grafen/Ti-C60 ve grafen/Ti-K-C60 hibrit nanokompozitlerin elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3,17 a-f’de verilmiştir. Literatürde yaygın olarak bildirildiği üzere saf grafen, iki boyutlu grafen tabakaları arasındaki güçlü π - π etkileşimleri ve van der Waals çekimleri nedeniyle yeniden istiflenme eğilimi göstermekte ve bunun sonucunda düzensiz aglomerasyon bölgeleri oluşabilmektedir (Turhan et al., 2026b). Şekil 3,17 a-c ’de verilen Ti-C60 katkılı nanokompozitlerde grafen yüzeyi boyunca dağılmış granüler yapılar gözlenmiştir. Düşük katkı oranında (Grafen-Y1-Ti-C60) daha küçük ve nispeten homojen aglomeraların oluştuğu görülmüş olup, fulleren türevlerinin grafen tabakalarının yeniden istiflenmesini kısmen baskıladığı anlaşılmaktadır. Fulleren oranının %2,5’e çıkarılmasıyla birlikte daha bağlantılı granüler ağ yapıları ve daha belirgin yüzey pürüzlülüğü gelişmiştir. Bu örnekte gözlenen daha dengeli yüzey dağılımı, Ti içeren fulleren yapılarının grafen matrisi içerisinde daha etkin disperse olduğunu ve büyük ölçekli izole kümeler oluşturmadığını göstermektedir. Bu daha bağlantılı morfolojinin, grafen–fulleren arayüz alanını artırarak yapısal olarak daha erişilebilir heterojen yüzey bölgeleri oluşturduğu

düşünülmektedir. Buna karşılık yüksek katkı oranında (Grafen-Y5-Ti-C60) daha kompakt lokal kümelenmelerin geliştiği görülmüş olup, bu durum yüksek fulleren yüklemelerinde dispersiyon-etkileşim dengesinin kısmen bozulduğunu göstermektedir. Ti-K-C60 katkılı nanokompozitlerde de benzer genel eğilim gözlenmiş, ancak kusurlu fulleren yapılarının yüzey pürüzlülüğünü ve çok seviyeli granüler ağ oluşumunu daha belirgin biçimde artırdığı görülmüştür (Şekil 3,17 e-f). Bu çok seviyeli morfolojik organizasyonun, kusurca zengin arayüzey bölgelerin oluşumunu desteklediği düşünülmektedir. Özellikle Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örneği, daha dengeli ve homojen yüzey morfolojisi sergilemiş, büyük izole aglomeraların baskın hale gelmediği görülmüştür. Bu davranış, Raman ve XRD analizlerinde tartışılan yeniden organize olmuş heterojen sp^2 karbon domenleri ile uyumludur. Buna karşılık Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneğinde lokal partikül yoğunlaşmalarının arttığı ve daha kompakt kümelenme bölgelerinin oluştuğu gözlenmiştir. Genel olarak SEM sonuçları, Ti-doplanmış fulleren ve kusurlu fulleren katkısının grafen matrisi içerisinde yeniden organize olmuş hiyerarşik arayüz mimarileri geliştirdiğini göstermektedir.

Grafen matrisli Ti-C60 ve Ti-K-C60 katkılı nanokompozitlerin EDX elementel bileşim sonuçları Tablo 3,8’de özetlenmiştir. Tüm örneklerde karbonun baskın element olduğu ve C içeriğinin yaklaşık %80,97–85,86 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, grafen bazlı karbon ağ yapısının hibrit sistemlerde korunduğunu göstermektedir. Oksijen miktarlarının %7,96–13,76 aralığında değişmesi, özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneğinde gözlenen yüksek oksijen içeriğinin fulleren türevleri ile grafen yüzeyi arasındaki arayüz etkileşimleri ve yüzey fonksiyonelliği ile ilişkili olabileceğini düşündürmektedir. Ti-C60 katkılı örneklerde Ti içeriği %0,09–0,14 aralığında değişmiş olup, özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneğinde daha dengeli Ti dağılımı dikkat çekmiştir. SEM bulguları ile birlikte değerlendirildiğinde bu durum, Ti içeren fulleren yapılarının grafen matrisi içerisinde daha etkin disperse olduğunu ve büyük ölçekli faz ayrımının sınırlı kaldığını göstermektedir. Ti-K-C60 katkılı nanokompozitlerde Özellikle Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneğinde Ti içeriği %0,17 ile en yüksek değere ulaşmıştır. Bazı örneklerde düşük miktarlarda gözlenen W, Cu ve Co sinyallerinin ise kusurlandırma işlemi sırasında kullanılan öğütme ekipmanından kaynaklandığı bilinmektedir (Doğan et al., 2025a; Turhan et al,2026b). Bununla birlikte bu elementlerin düşük miktarlarda bulunması, temel morfolojik ve elementel değerlendirmeleri etkileyecek düzeyde değildir.



Şekil 3.17: (a) Grafen-Y1-Ti-C60, (b) Grafen-Y25-Ti-C60, (c) Grafen-Y5-Ti-C60, (d) Grafen-Y1-Ti-K-C60, (e) Grafen-Y25-Ti-K-C60, (f) Grafen-Y5-Ti-K-C60 nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri

Genel olarak SEM/EDX sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, Ti içeren fulleren ve kusurlu fulleren yapılarının grafen matrisi içerisine başarıyla dahil edildiği ve özellikle %2,5 katkı oranında daha dengeli dispersiyon davranışı sergilediği anlaşılmaktadır. Bu dengeli dispersiyon davranışının, hibrit nanokompozitlerde daha kararlı arayüz organizasyonu ve daha erişilebilir heterojen yüzey bölgeleri oluşturabileceği düşünülmektedir. Buna karşılık yüksek katkı oranlarında lokalize Ti yoğunlaşmalarının artması, yüzey heterojenliğinin ve partikül kümelenmesinin daha belirgin hale geldiğini göstermektedir,

Tablo 3.8: Grafen, Ti-C60, Ti-D-C60, Ti-doplanmış fulleren ve kusurlu fulleren ile katkılanmış grafen nanokompozitlerinin % elementel bileşimleri

Örnekler	C (wt%)	O (wt%)	W (wt%)	Cu (wt%)	Co (wt%)	Ti (wt%)
Grafen-Y1-Ti-C60	85,49	11,31	---	3,11	---	0,09
Grafen-Y25-Ti-C60	81,61	13,76	---	4,48	---	0,14
Grafen-Y5-Ti-C60	85,86	9,92	---	4,10	---	0,12
Grafen-Y1-Ti-K-C60	80,97	7,96	6,18	4,68	0,13	0,08
Grafen-Y25-Ti-K-C60	81,28	8,54	5,68	4,41	---	0,10
Grafen-Y5-Ti-K-C60	82,45	8,73	4,97	3,67	---	0,17

3.3 Hidrojen Depolama Analizleri

3.3.1 Ti-doplanmış kusurlu ve kusursuz fullerenlerin analizi

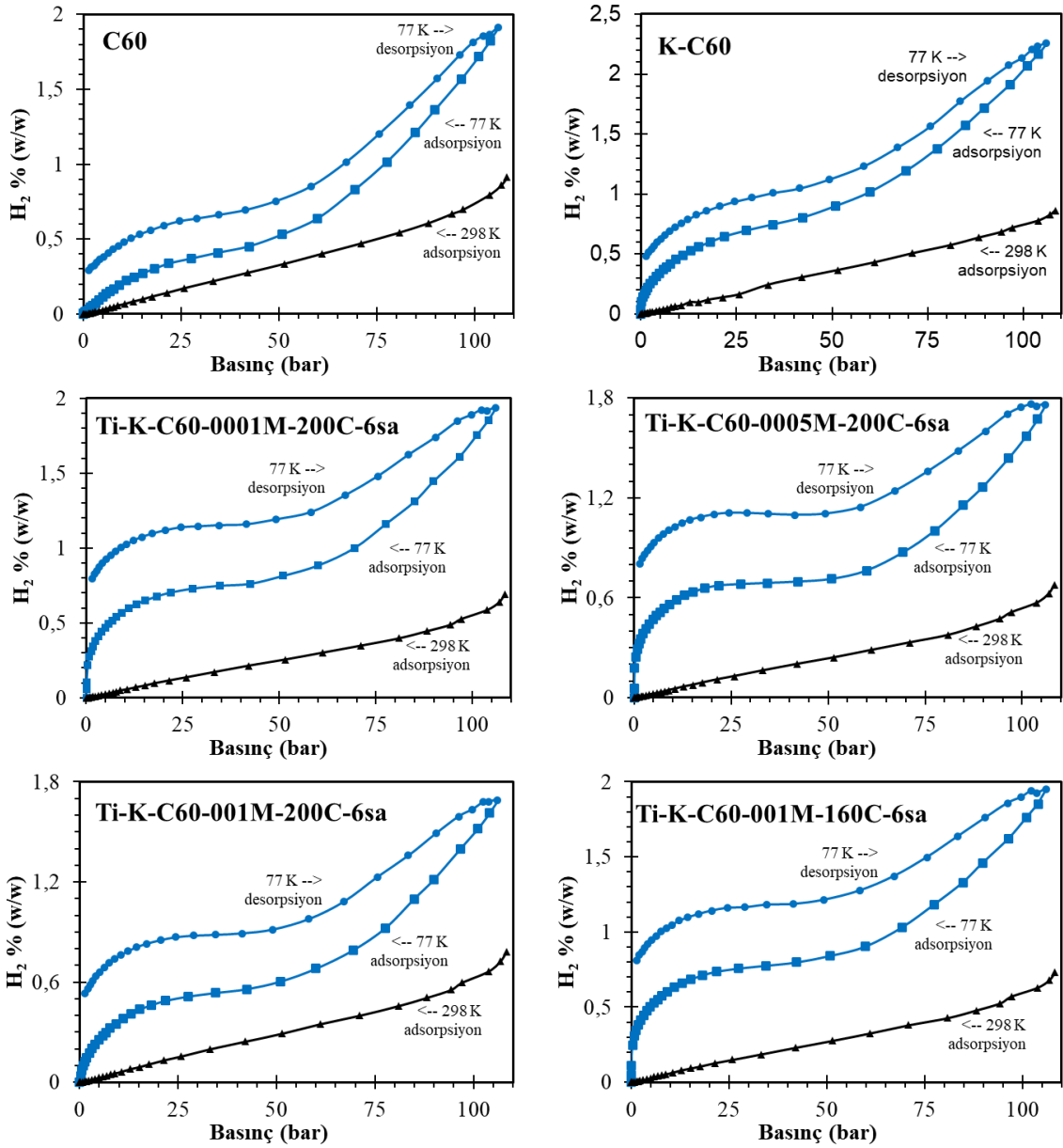
Bu çalışmada, fulleren tabanlı karbon nanoyapıların hidrojen depolama davranışı sistematik bir yaklaşımla incelenmiş; öncelikle C60 yapısından K-C60 yapısına geçişin etkisi, ardından ise Ti doplamanın bu kusurlu yapı üzerindeki rolü değerlendirilmiştir. Bu yaklaşım özellikle önem taşımaktadır; çünkü Ti doplamanın hidrojen depolama performansına olan gerçek katkısı, ancak kusur mühendisliğinin tek başına sağladığı iyileşme açık biçimde ortaya konulduğunda sağlıklı şekilde yorumlanabilir. Bu nedenle tartışma, ilk olarak C60 ve K-C60 örnekleri arasındaki yapısal ve adsorptif farklılıklar üzerinden kurgulanmış, daha sonra Ti doplanmış sistemlerin davranışı bu temel çerçeve içerisinde ele alınmıştır. Bu bağlamda, örneklerin hidrojen depolama performansları ayrıntılı olarak incelendiğinde, tüm örneklerle ait adsorpsiyon izotermelerinin Şekil 3,18’de sunulduğu, oda sıcaklığı (298 K) ve kriyojenik sıcaklık (77 K) koşullarında 27 ve 104 bar basınçlardaki depolama kapasitelerinin ise Tablo 3,9’de karşılaştırmalı olarak verildiği görülmektedir. Bu görseller ve sayısal veriler birlikte değerlendirildiğinde hem sıcaklık hem de basınç etkisinin yanı sıra malzemenin yapısal özelliklerinin hidrojen depolama performansı üzerindeki belirleyici rolü açık biçimde ortaya konulmaktadır. Özellikle kriyojenik koşullarda belirginleşen kapasite artışı ile örnekler arasındaki performans farkları, fulleren yapısının modifikasyonunun adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisini doğrudan yansıtmaktadır. Bu çerçevede, hidrojen depolama davranışının temel referans noktası olarak saf C60 örneğinin performansının değerlendirilmesi kritik önem taşımaktadır.

Tablo 3.9: C60, K-C60 ve Ti- katkılı fulleren örneklerinin farklı basınçlarda ağırlıkça hidrojen depolama grafikleri

Örnekler	% H ₂ w/w (27 bar)	% H ₂ w/w (104 bar)
C60	0,37	1,82
K-C60	0,69	2,16
Ti-K-C60-0001M-200C-6sa	0,73	1,85
Ti-K-C60-0005M-200C-6sa	0,68	1,67
Ti-K-C60-001M-200C-6sa	0,51	1,61
Ti-K-C60-001M-160C-6sa	0,76	1,85
Ti-K-C60-001M-240C-6sa	0,86	2,2
Ti-K-C60-001M-200C-2sa	0,74	1,90
Ti-K-C60-001M-200C-12sa	0,80	1,98
Ti-C60-001M-200C-6sa	0,33	1,60

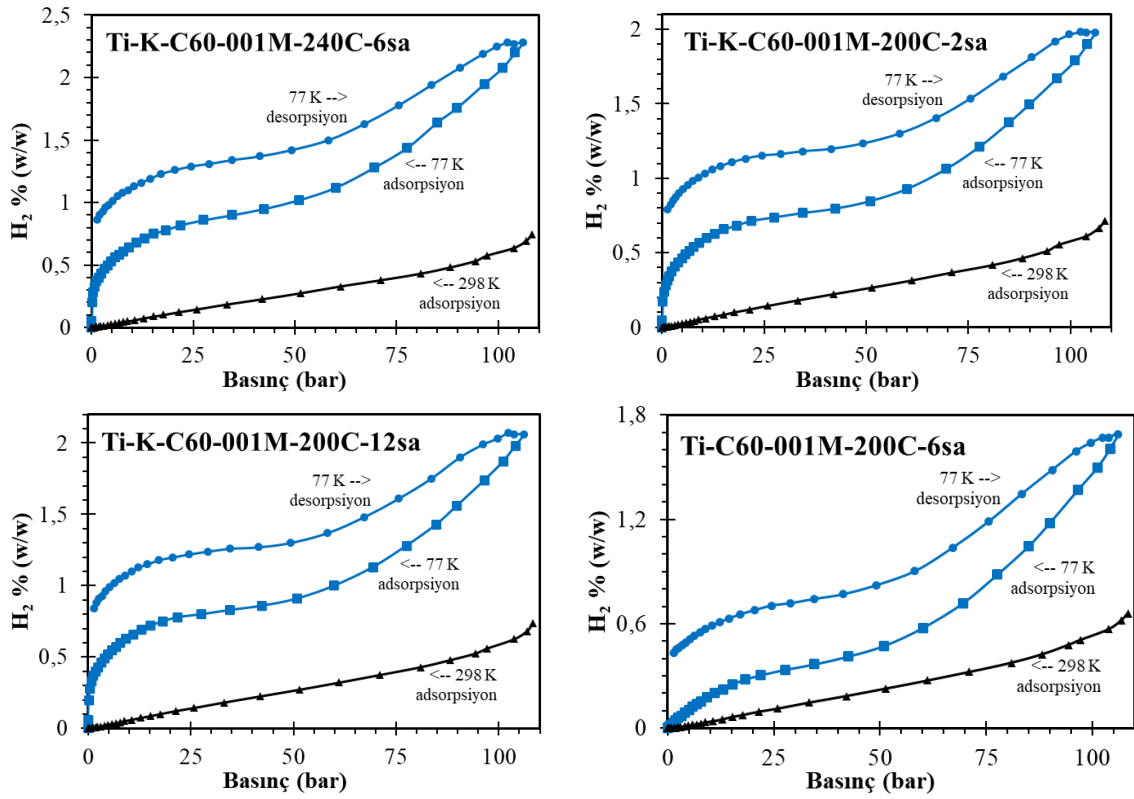
Çalışmanın referans noktası olan C60 örneği, oldukça düşük özgül yüzey alanı ($61,74 \text{ m}^2/\text{g}$), sınırlı toplam gözenek hacmi ($0,0533 \text{ cc/g}$) ve son derece düşük mikrogözenek hacmi ($0,0090 \text{ cc/g}$) ile karakterizedir. Bu yapı, hidrojen adsorpsiyonu açısından son derece sınırlı erişilebilir yüzey sunmaktadır. Fulleren kafesinin düzenli ve kompakt geometrisi, adsorpsiyon için gerekli olan etkin bölgelerin oluşmasını büyük ölçüde sınırlandırmaktadır. Nitekim fulleren yapılarında hidrojen moleküllerinin karbon kafesi içerisine nüfuzunun, karbon halkaları üzerinden gerçekleşmesi gereken geçişlerde karşılaşılan yüksek enerji bariyerleri nedeniyle oldukça zor olduğu teorik çalışmalarla açıkça gösterilmiştir (Dai et al., 2016). Bu nedenle kriyojenik sıcaklıkta 27 bar'da 0,37 wt% ve 104 bar'da 1,82 wt% olarak belirlenen hidrojen depolama kapasitesi, C60 yapısının yüksek basınç altında dahi sınırlı performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuç, metal katkısı veya yapısal modifikasyon içermeyen fulleren benzeri karbon yüzeylerinde hidrojen adsorpsiyonunun büyük ölçüde zayıf dispersif etkileşimlerle sınırlı kaldığını gösteren teorik yaklaşımlarla uyumludur. Saf karbon bazlı nanoyapılarda hidrojen adsorpsiyonunun esas olarak zayıf fiziksel etkileşimler ile gerçekleştiği ve bu nedenle depolama performansının sınırlı kaldığı literatürde açıkça vurgulanmaktadır (Deniz et al., 2021). Bu durum, fulleren yüzeylerinde hidrojen molekülleri ile etkileşimin esas olarak zayıf van der Waals kuvvetleri ile sınırlı kaldığını ve bağlanma enerjisinin tipik olarak düşük değerlerde olduğunu gösteren teorik çalışmalarla doğrudan uyumludur (Chai et al., 2024); bu nedenle doplama olmaksızın fulleren yapılarının pratik hidrojen depolama uygulamaları için yetersiz kaldığı açıkça ortaya konmuştur. Dolayısıyla C60 örneğinde gözlenen sınırlı kapasite, yalnızca düşük BET yüzey

alanının değil, aynı zamanda erişilebilir adsorpsiyon hacminin kısıtlı olmasının ve moleküler giriş bariyerlerinin de ortak sonucudur. Buna karşılık, C60 yapısının kusurlandırılmasıyla elde edilen K-C60 örneğinde hidrojen depolama performansında belirgin ve yapısal olarak anlamlı bir iyileşme gözlenmektedir (Şekil 3,18 ve Tablo 3,9). BET yüzey alanının yaklaşık üç kat artarak 168,9 m²/g'ye yükselmesi, toplam gözenek hacminin 0,1723 cc/g'ye ve mikrogözenek hacminin 0,0720 cc/g'ye artması, hidrojen depolama kapasitesinin kriyojenik sıcaklıkta 27 bar'da 0,69 wt% ve 104 bar'da 2,16 wt% düzeyine yükselmesini sağlamıştır. Bu artış, kusur mühendisliğinin fulleren tabanlı sistemlerde hidrojen depolama performansını anlamlı biçimde iyileştirebildiğini açıkça göstermektedir. Ancak burada kritik olan nokta, bu artışın yalnızca yüzey alanındaki yükselişten kaynaklanmadığını kabul etmektir. Bu bağlamda, kusur mühendisliğinin hidrojen depolama performansı üzerindeki belirleyici rolü açıkça ortaya çıkmaktadır. Özellikle kusurların yüzey aktif merkezlerini artırması, hidrojen moleküllerinin yalnızca yüzeyde değil aynı zamanda yapı içerisindeki erişilebilir bölgelerde de adsorplanabilmesini mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte, kusur etkisi yalnızca yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşturmasıyla sınırlı değildir. Kusurların hidrojen depolama üzerindeki katkısı, birbirini tamamlayan iki temel düzlemde değerlendirilmelidir: ilki yapının geometrik ve tekstürel olarak yeniden düzenlenmesi, ikincisi ise yüzeyin elektronik özelliklerinin değiştirilmesidir. Başka bir ifadeyle, kusurlar hem adsorpsiyon için erişilebilir alanı artırmakta hem de hidrojen molekülleri ile yüzey arasındaki etkileşim ortamını daha elverişli hale getirmektedir. Kusur içeren Ti-fonksiyonelleştirilmiş fulleren sistemlerinde, C-vacancy varlığının Ti'nin adsorpsiyon enerjisini belirgin biçimde artırdığı; buna bağlı olarak metal–destek etkileşiminin güçlenerek sistemin elektronik yapısını ve yük transferini değiştirdiği literatürde açıkça gösterilmiştir. Bu değişim, hidrojen adsorpsiyonunun doğasını da doğrudan etkileyerek adsorpsiyon modlarını yeniden şekillendirmekte ve çoğu durumda H₂ bağlanma enerjisinin zayıflamasına yol açmaktadır (Shalabi et al., 2013). Bu sonuç, kusurların yalnızca yüzey alanını artıran pasif boşluklar olmadığını, aksine elektron dağılımını yeniden şekillendiren aktif yapısal unsurlar olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.18: C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fullerene ve Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerinin 77 ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Dolayısıyla K-C60 yapısı, yalnızca daha poröz bir malzeme değil, aynı zamanda adsorpsiyon açısından elektronik olarak daha duyarlı bir yapı sunmaktadır. Bu aşamada ulaşılan temel sonuç C60 → K-C60 dönüşümü, hidrojen depolama performansını belirgin biçimde artırmaktadır; dolayısıyla fulleren tabanlı sistemlerde ilk ve en kritik iyileştirme basamağı, metal katkısından önce kusur mühendisliğidir. Ti-doplanmış sistemlerin etkisi de bu nedenle, kusurlandırma ile zaten aktive edilmiş bir fulleren yüzeyinin üzerine gelen ikinci bir modifikasyon basamağı olarak değerlendirilmelidir.



Şekil 3,18(Devam): C60, K-C60 ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren ve Ti-C60-001M-200C-6sa örneklerinin 77 ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi

Bu temel çerçeve kurulduktan sonra, Ti-doplanmış sistemlerin hidrojen depolama davranışı daha ayrıntılı biçimde değerlendirildiğinde, performansın yalnızca Titanyum varlığı yaklaşımıyla açıklanamayacağı, aksine doplama parametrelerinin her birinin yapı–özellik–performans ilişkisini farklı yönde etkilediği görülmektedir. Bu nedenle Ti doplamanın etkisi, sırasıyla konsantrasyon, sıcaklık ve süre parametreleri üzerinden ele alınmalıdır. Böyle bir yaklaşım, yalnızca en yüksek kapasiteyi veren örneği belirlemeyi değil, aynı zamanda hangi sentez koşullarının hidrojen depolama açısından neden daha elverişli olduğunu da açıklamayı mümkün kılmaktadır. Metal konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde (Şekil 3,18), hidrojen depolama kapasitesinin metal miktarı ile doğrusal bir artış göstermediği açıkça görülmektedir. Nitekim literatürde, metal yüklemesinin belirli bir optimum değere kadar adsorpsiyonu artırdığı, ancak daha yüksek yüklemelerde aktif bölgelerin örtülmesi ve gözenek erişilebilirliğinin azalması nedeniyle kapasitenin düşebildiği rapor edilmiştir (Karataş and Tekin, 2025). Bu durum, deneysel sistemlerde metal miktarının artırılmasının tek başına daha yüksek hidrojen depolama kapasitesini garanti etmediğini açıkça ortaya koymaktadır. Örneğin, Ti-K-C60-0005M-200C-6sa örneği 225,3 m²/g yüzey alanı ve 0,0925 cc/g mikrogözenek hacmi ile oldukça gelişmiş tekstürel özelliklere sahip görünmesine

rağmen 104 bar'da yalnızca 1,67 wt% kapasite göstermektedir. Buna karşılık Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneği 233,3 m²/g yüzey alanı ve 0,0965 cc/g mikrogözenek hacmi ile serideki en yüksek tekstürel değerlere sahip olmasına rağmen, 27 bar'da yalnızca 0,51 wt% ve 104 bar'da 1,61 wt% hidrojen depolamaktadır. Bu sonuç, yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi artışının belirli bir düzeyden sonra kapasite artışı ile paralel ilerlemediğini ve metal katkısının etkinliğinin büyük ölçüde metal dağılımı, erişilebilir aktif merkez sayısı ve gözenek blokajı ile kontrol edildiğini göstermektedir.

Ti-doplanmış sistemler incelendiğinde, en dikkat çekici bulgulardan biri, özgül yüzey alanı ile hidrojen depolama kapasitesi arasında doğrudan ve tek yönlü bir korelasyonun bulunmamasıdır. Bu durum, hidrojen depolama sistemlerinde “daha yüksek yüzey alanı = daha yüksek kapasite” varsayımının geçerli olmadığını son derece açık biçimde göstermektedir. Raman verileri bu görünürdeki uyumsuzluğu anlamlandırmak açısından kritik öneme sahiptir. Nitekim Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneği yüksek I_D/I_G oranı (1,0694) ile ileri düzey kusurlu bir yapıya işaret ederken, Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneğinde I_D/I_G oranının ~0,9550 seviyesine gerilemesi, kusur yoğunluğunun basitçe azaldığını değil, kusur rejiminin ve yerel sp² karbon organizasyonunun değiştiğini düşündürmektedir. Raman bölümünde tartışıldığı üzere (Tablo 3.6), I_D/I_G oranı kusur yoğunluğu ile her zaman doğrusal ilişki göstermemekte; belirli bir eşik sonrasında sistem daha yeniden düzenlenmiş, daha homojen dağılmış veya farklı tip kusurlardan oluşan bir yapısal rejime geçebilmektedir (Ferrari, 2007). Buna paralel olarak, XRD analizinde 240 °C örneğinde gözlenen daha belirgin pik genişlemesi ve şiddet azalması, uzun menzilli kristalin düzenin daha fazla etkilendiğini göstermektedir. Dolayısıyla 240 °C örneğinde Raman ve XRD sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi, yapının daha az kusurlu değil; yerel ve uzun menzilli düzen açısından farklı biçimde yeniden organize olmuş bir yapıya geçtiğini göstermektedir. Benzer şekilde, kusurlu ve kusursuz Ti katkılı örnekler karşılaştırıldığında da metal katkısının tek başına yeterli olmadığı net biçimde ortaya çıkmaktadır. Ti-C60-001M-200C-6sa örneği yalnızca 14,3 m²/g yüzey alanı ve 0,003 cc/g mikrogözenek hacmi ile son derece zayıf bir tekstürel yapı sergilemekte; 27 bar'da 0,33 wt% ve 104 bar'da 1,60 wt% hidrojen depolamaktadır. Bu sonuç, Ti doplamanın tek başına yeterli olmadığını, kusur veya erişilebilir gözenek ağı olmadan Ti'nin sisteme yüksek performans kazandırmadığını açıkça göstermektedir. Başka bir ifadeyle, Ti doplama ancak uygun bir yapısal zemin üzerinde etkili hale gelmektedir, C60 yüzeyine Ti doplanması, kusurlu fulleren yüzeyine Ti doplanması kadar etkili olmamaktadır. Bu da kusur + Ti birlikteliğinin sinerjik olduğunu,

ancak bu sinerjinin de optimum dağılım ve optimum tekstürel yapı gerektirdiğini göstermektedir.

Sıcaklık parametresine geçildiğinde, hidrojen depolama kapasitesinin 240°C’de Ti doplama ile maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir, 0,01M konsantrasyon ve 6 saat süre sabit tutulduğunda 160°C, 200°C ve 240°C arasında belirgin performans farkları bulunmaktadır. 160°C’de 1,85 wt%, 200°C’de 1,61 wt% ve 240°C’de 2,20 wt% kapasite elde edilmiştir. Bu durum, sıcaklığın yalnızca gözenek gelişimini değil, aynı zamanda Ti türlerinin dağılımını, bağlanma modunu ve muhtemelen yüzeydeki kimyasal durumunu da etkilediğini düşündürmektedir. Düşük sıcaklıklarda yeterli aktivasyon gerçekleşmediğinden, metal–destek etkileşimi optimum düzeye ulaşmayabilir, Orta sıcaklıklarda ise gözenek oluşumu artsa bile Ti türlerinin kümelenme veya gözenek erişimini engelleme riski yükselir. Buna karşılık 240°C’de, tekstürel parametreler yüzey alanı açısından maksimum olmasa bile, muhtemelen adsorpsiyon açısından en elverişli Ti dağılımı ve gözenek erişilebilirliği sağlanmıştır. Raman verileri bu yorumu desteklemektedir. Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneğinde *ID/IG* oranının Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneğine göre daha düşük olması, ilk bakışta daha düşük kusur yoğunluğu izlenimi verse de, Raman bölümünde tartışıldığı üzere bu durum daha ileri bir yeniden düzenlenme rejimine geçişi yansıtmaktadır. Başka bir ifadeyle, Ti-K-C60-001M-200C-6sa örneğinde daha yüksek kusur yoğunluğu ve daha yüksek yüzey alanı elde edilmiş olsa da, Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneğinde kusurların doğası, yerel sp^2 organizasyonu ve olası Ti merkezlerinin çevresi adsorpsiyon açısından daha elverişli bir yapısal–elektronik denge oluşturmuş olabilir. XRD’de gözlenen daha belirgin uzun menzilli düzensizlik ile Raman’daki kusur rejimi değişimi birlikte değerlendirildiğinde, Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneğinin en fazla kusurlu değil, adsorpsiyon açısından en uygun yeniden organize olmuş yapı olduğu anlaşılmaktadır. Bu, yüksek yüzey alanlı ama düşük performanslı örnekler ile daha dengeli tekstüre sahip yüksek performanslı örnekler arasındaki farkı açıklayan anahtar noktalardan biridir.

Süre parametresi de benzer biçimde hidrojen depolama performansını belirleyen önemli bir değişken olarak öne çıkmaktadır, 001M ve 200°C koşullarında 2 saat, 6 saat ve 12 saat sürelerde hazırlanan örnekler kriyojenik sıcaklıkta sırasıyla 1,90, 1,61 ve 1,98 wt% kapasite göstermektedir, Burada 6 saatlik örneğin en yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen en düşük kapasiteyi vermesi, sistemin “tekstürel optimum” ile “adsorptif optimum” arasında fark bulunduğunu göstermektedir. 2 saatlik örnekte yüzey alanı daha düşük olsa da metal

dağılımının daha homojen kalmış olması mümkündür, 12 saatlik örnekte ise yeniden yapılanma, kısmi olgunlaşma veya daha kararlı Ti bağlanma modları gelişmiş olabilir, Raman verileri bu yoruma yine destek sunmaktadır: Ti-K-C60-001M-200C-2sa örnekte $ID/IG = 1,0548$, Ti-K-C60-001M-200C-6sa örnekte 1,0694 ve Ti-K-C60-001M-200C-12sa örnekte 1,0021 değerleri elde edilmiştir, Bu eğilim, kusur yoğunluğunun 6 saate kadar arttığını, ancak 12 saatte sistemin farklı bir yeniden düzenlenme rejimine geçtiğini göstermektedir, Dolayısıyla Ti-K-C60-001M-200C-12sa örnekte yüzey alanı Ti-K-C60-001M-200C-6sa örnek kadar yüksek olmasa bile, kusur organizasyonunun ve Ti merkezlerinin yapısal çevresinin adsorpsiyon açısından daha uygun hale gelmiş olması mümkündür. Bu tür davranışlar, metal katkılı karbon sistemlerinde kinetik ve termodinamik etkilerin birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Yani yüzey alanını maksimize eden koşul, adsorpsiyon kapasitesini maksimize eden koşul olmak zorunda değildir. Fulleren tabanlı sistemlerde hidrojen depolama performansının BET yüzey alanı ile tek başına açıklanamayacağı ve mikrogözenek hacmi ile birlikte yüzeyin elektronik özelliklerinin de belirleyici olduğu, özellikle doplama sonrası oluşan yüzey modifikasyonlarının kritik rol oynadığı literatürde açıkça rapor edilmiştir. Bu durum, doplama ile oluşturulan metal merkezlerinin yalnızca yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşturmakla kalmayıp, aynı zamanda yüzeyde lokal polarizasyon alanları yaratarak hidrojen molekülleri ile etkileşimi güçlendirdiğini ortaya koyan çalışmalarla da desteklenmektedir (Turhan et al., 20206a).

Ayrıca metal-dekore fulleren sistemlerinde hidrojen bağlanmasının yalnızca klasik fiziksel adsorpsiyonla sınırlı olmadığı, fizisorpsiyon ile kemisorpsiyon arasında yer alan ara bağlanma etkileşimlerinin sürece katkı sağlayabildiği teorik olarak öngörülmektedir. Özellikle geçiş metali katkılı fulleren komplekslerinde, bir metal atomu başına birden fazla H_2 molekülünün bağlanabileceği ve bu sayede hidrojen depolama kapasitesinin teorik olarak yüksek değerlere ulaşabileceği rapor edilmiştir (Dillon et al., 2007), Bu tür sistemlerde bağlanma enerjisinin orta seviyelerde olması, tersinir hidrojen depolama açısından kritik bir avantaj sağlamaktadır, Bununla birlikte, mevcut deneysel bulgular dikkate alındığında, Ti katkısının burada baskın bir kimyasal adsorpsiyon mekanizması oluşturduğunu ileri sürmekten ziyade, yapısal ve elektronik ortamı modifiye ederek fiziksel adsorpsiyonun etkinliğini artırdığı bir çerçevede değerlendirilmesi daha uygundur. Başka bir ifadeyle, Ti merkezleri teorik olarak Kubas tipi etkileşimler için uygun platformlar sunabilse de, bu çalışmada gözlenen performans farklarının doğrudan tek bir metal-hidrojen bağlanma

mekanizması ile değil, gözenek mimarisi, kusur yoğunluğu, aktif merkez erişilebilirliği ve metal dağılımının ortak etkisiyle şekillendiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, Ti doplamanın hidrojen adsorpsiyonu üzerindeki etkisi iki temel mekanizma ile değerlendirilebilir. Birinci mekanizma fiziksel adsorpsiyondur, Özellikle 77 K’de baskın hale gelen bu süreç, van der Waals etkileşimlerine dayanır ve dar gözeneklerde adsorpsiyon potansiyellerinin örtüşmesiyle güçlenir. Literatürde, mikrogözenekli karbonlarda adsorpsiyon kapasitesinin esas olarak dar gözeneklerdeki potansiyel örtüşmesinden kaynaklandığı, bu nedenle yüzey alanından daha kritik parametrenin gözenek yapısı ve doldurma davranışı olduğu vurgulanmaktadır (Yang, 2003; Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006). İkinci mekanizma ise Ti merkezleri etrafında olası zayıf metal–hidrojen etkileşimlerinin adsorpsiyon ortamını yerel olarak modifiye etmesidir. Ti-dekore heterofulleren sistemlerinde her Ti atomunun birden fazla H₂ molekülünü adsorplayabildiği ve bu adsorpsiyon enerjisinin pratik depolama açısından uygun kabul edilen aralıkta olduğu teorik olarak gösterilmiştir (Guo et al., 2011). Ti-doplanmış fulleren sistemlerinde hidrojen depolama kapasitesinin teorik olarak ~7,7 wt% seviyesine ulaşabildiğini rapor etmiş ve bu yüksek kapasitenin, Ti merkezleri etrafında oluşan uygun bağlanma enerjileri ile doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymuştur (Guo et al., 2011). Bu durum, metal–metal etkileşimlerinin baskılanmasına ve her bir metal merkezinin bağımsız bir adsorpsiyon bölgesi olarak işlev görmesine olanak tanımaktadır. Sonuç olarak, H₂ molekülleri için termodinamik olarak elverişli adsorpsiyon enerjilerinin oluşması ve çoklu bağlanma imkânının sağlanması, geçiş metali dekorasyonunun fulleren tabanlı sistemlerde hidrojen depolama kapasitesini artırmada kritik bir rol oynadığını açıkça ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, adsorplanan H₂ molekülleri ile sistem arasında orbital etkileşimler ve yük transferine dayalı bir etkileşim mekanizması gelişmekte olup, bu durum çoklu hidrojen adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır. Bu bulgular, yüksek hidrojen depolama kapasitesinin yalnızca yüzey alanı veya gözenek hacmi ile değil, aynı zamanda elektronik yapı modifikasyonları ve metal kaynaklı aktif merkezlerin doğası ile de yakından ilişkili olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Thodupunoori et al., 2025).

Oda sıcaklığında (298 K) elde edilen izotermeler daha ayrıntılı incelendiğinde, tüm örneklerde hidrojen depolama kapasitesinin artan basınçla birlikte sürekli yükseldiği, ancak bu artışın belirgin biçimde düşük eğimli olduğu görülmektedir. Bu davranış, hidrojen molekülleri ile karbon yüzeyi arasındaki etkileşim enerjisinin oda sıcaklığında zayıf olmasıyla doğrudan ilişkilidir. Basınç arttıkça gaz fazı yoğunluğu yükselmekte, adsorban yüzeyine ulaşan hidrojen molekülü sayısı artmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon

kapasitesi de artmaktadır. Ancak bu artış, sistemin fiziksel adsorpsiyon karakteri nedeniyle sınırlı kalmaktadır. Başka bir ifadeyle, oda sıcaklığında yüzey–hidrojen etkileşimi molekülleri kuvvetle tutacak kadar yüksek değildir; bu yüzden yüksek basınç artışı bile yalnızca kademeli bir kapasite artışı sağlamaktadır. Sonuç olarak 298 K izotermi, klasik Langmuir tipi belirgin doygunluk eğrilerinden çok, lineere yakın (Henry yasası) ve düşük eğimli bir karakter sergilemektedir. Bu davranış, karbon bazlı fiziksel adsorpsiyon sistemleri için literatürde yaygın olarak rapor edilen bir özelliktir (Bicil and Doğan, 2021; Doğan et al., 2021; Yalçınkaya et al., 2024) ve bu çalışmada elde edilen verilerle tamamen uyumludur.

77 K ve 298 K izotermi birlikte değerlendirildiğinde, tüm örneklerde düşük sıcaklıkta belirgin biçimde daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi elde edildiği görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının büyük ölçüde fiziksel karakterde olduğunu net biçimde göstermektedir. Eğer sistemde güçlü kimyasal adsorpsiyon baskın olsaydı, oda sıcaklığında da daha yüksek kapasite değerleri beklenirdi. Bunun yerine, 77 K’de kapasitenin artması; adsorpsiyon potansiyelinin kriyojenik sıcaklıkta daha etkin hale geldiğini, mikrogözenek dolumunun güçlendiğini ve zayıf metal–hidrojen etkileşimlerinin daha kararlı hale geldiğini göstermektedir. Bu gözlem, fulleren tabanlı bu sistemlerde depolamanın esasen fiziksel adsorpsiyon ve zayıf metal destekli moleküler bağlanmaların birleşimi ile gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Bu çalışmanın en önemli bilimsel katkılarından biri, hidrojen depolama kapasitesinin çok parametreliliği bir fonksiyon olduğunu deneysel olarak göstermesidir. Elde edilen veriler hidrojen depolama kapasitesinin yalnızca yüzey alanı ile değil, mikrogözenek hacmi ve erişilebilirliği, kusur yoğunluğu, Ti doplanmanın miktarı ve dağılımı, elektronik yapı değişimleri ve sentez sıcaklığı ile süresi gibi parametrelerin birlikte etkisiyle belirlendiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, hidrojen depolama sistemlerinin tasarımında yalnızca daha yüksek yüzey alanı üretmeye odaklanmanın yeterli olmadığını, bunun yerine gözenek mühendisliği, kusur mühendisliği ve metal–destek etkileşiminin birlikte optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir. K-C60’ın BET yüzey alanı aktif karbonlara göre düşük olmasına rağmen depolama kapasitesi bazı durumlarda onlara yakın bir seviyededir (Doğan et al., 2018). Bu durum, hidrojen depolamada yalnızca yüksek BET yüzey alanının yeterli olmadığını ön plana çıkarmaktadır. Aynı şekilde, C60 örneğinin çok düşük yüzey alanı ve son derece sınırlı mikrogözenek hacmi ile düşük performans sergilemesi de, yüzey alanı ile

birlikte erişilebilir aktif hacim ve uygun adsorpsiyon ortamının belirleyici olduğunu göstermektedir,

Sonuç olarak, bu çalışma fulleren tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde kusur mühendisliği ile Ti doplamanın sinerjik etkisini açık biçimde ortaya koymaktadır. K-C60 yapısı kusur mühendisliği sayesinde hidrojen depolama kapasitesini anlamlı şekilde artırırken, Ti doplama uygun koşullarda uygulandığında bu performansı daha da yükseltmektedir. Ancak aşırı metal yüklemesi, uygun olmayan sıcaklık-süre kombinasyonları veya metal dağılımındaki bozulmalar performansın düşmesine yol açabilmektedir. En yüksek hidrojen depolama kapasitesi 2,20 wt% ile Ti-K-C60-001M-240C-6sa örneğinde elde edilmiş olup, bu sonuç optimum gözenek yapısı ile dengeli metal dağılımının birleşimi ile açıklanmaktadır, Daha açık bir ifadeyle, bu örnekte gözlenen yüksek performans; yalnızca gözenek yapısının nicel büyüklüğünden değil, Raman ve XRD ile izlenen daha dengeli kusur organizasyonu, FTIR ile işaret edilen uygun yüzey kimyası ve Ti merkezlerinin erişilebilir aktif bölgeler oluşturacak şekilde yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışma, fulleren tabanlı adsorbanlarda hidrojen depolama kapasitesinin yüzey alanı ile değil, yapı–tekstür–metal etkileşimi dengesinin toplam sonucu ile belirlendiğini ve bu nedenle tasarım stratejisinin çok parametrelili bir optimizasyon yaklaşımı gerektirdiğini açıkça göstermektedir.

3.3.1.1 İzoterm analizi

İzoterm modelleri, adsorpsiyon mekanizmasının doğasını ve yüzey heterojenliğini ortaya koymak açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada kullanılan izoterm denklemlerinin doğrusal formları Tablo 3,10’da sunulmuş olup, söz konusu denklemlere ait regresyon katsayıları (R^2) ve izoterm parametreleri Tablo 3,11’de ayrıntılı olarak verilmiştir (Langmuir, 1918; Wang and Guo, 2020), Langmuir modeli homojen yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyonu tanımlarken, Freundlich ve Temkin modelleri yüzey heterojenliği ve adsorpsiyon enerjisindeki değişimleri dikkate almaktadır. Toth modeli heterojen sistemlerde Langmuir sapmalarını düzeltirken, Dual-Langmuir modeli farklı enerjilere sahip iki ayrı adsorpsiyon bölgesinin varlığını temsil ederek daha gerçekçi bir tanım sunmaktadır (Karadaş et al., 2026; Wang and Guo, 2020). Tablo 3,10’daki regresyon katsayıları incelendiğinde, tüm örnekler için Dual-Langmuir modelinin en yüksek uyumu sergilediği ($R^2 \approx 0,998–0,9995$) açıkça görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun tek tip yüzey modeli ile açıklanamayacağını ve sistemin doğası gereği farklı bağlanma enerjilerine sahip en az iki

aktif merkez tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Bu sonuç, sistemdeki adsorpsiyon bölgelerinin enerjetik olarak heterojen olduğunu ve tek enerjili bir adsorpsiyon modeli ile temsil edilemeyeceğini ortaya koyan temel bulgudur. Benzer şekilde, çoklu aktif merkezlerin varlığı ve Dual-Langmuir modelinin üstün uyumu, heterojen karbon ve hibrit adsorbent sistemleri için literatürde de rapor edilmiştir (Turhan et al., 2026b). Bununla birlikte, bu çalışmada incelenen sistemin belirgin mikrogözenekli karakteri dikkate alındığında, hidrojen adsorpsiyonunun özellikle kriyojenik koşullarda klasik yüzey örtüsü mekanizmasından ziyade mikrogözenek dolumu ile kontrol edildiği bilinmektedir (Dubinin, 1960; Rouquerol et al., 2014). Bu nedenle Langmuir ve türevi izoterm modellerinin kullanımı, sistemin gerçek fiziksel mekanizmasını doğrudan temsil etmekten ziyade, deneysel verilerin karşılaştırmalı ve temsil edici bir matematiksel çerçevede değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda Dual-Langmuir modelinin üstün uyumu, yüzey homojenliğinden ziyade, farklı enerji seviyelerine sahip adsorpsiyon bölgeleri ile mikrogözenek dolumu katkısının birlikte etkili olduğunu göstermektedir. Langmuir modelinin bazı örneklerde yüksek R^2 değerleri göstermesi, belirli basınç aralıklarında tek katmanlı adsorpsiyon davranışının baskın olabileceğini düşündürmektedir. Ancak bu durum, yüzeyin homojen olduğu şeklinde yorumlanmamalıdır. Aksine, bu uyum, sistemin sınırlı bir basınç aralığında Langmuir benzeri davranış sergileyebildiğini, ancak genel adsorpsiyon sürecinin daha geniş bir enerji dağılımına sahip aktif merkezler tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Deneysel (q_e , deneysel) ve hesaplanan (q_e , hesapsal) kapasite değerleri arasındaki uyum değerlendirildiğinde, özellikle Dual-Langmuir ve Toth modellerinin deneysel verileri yüksek doğrulukla temsil ettiği görülmektedir (Tablo 3,11). Özellikle optimize Ti-K-C60 örneklerinde q_e , cal değerlerinin deneysel sonuçlara oldukça yakın olması, bu modellerin yalnızca istatistiksel olarak değil, aynı zamanda fiziksel açıdan da anlamlı parametreler sunduğunu göstermektedir. Bu uyum, adsorpsiyon sürecinde farklı enerjilere sahip aktif merkezlerin katkısının doğru şekilde yakalandığını ortaya koymaktadır (Bicil, 2026). Buna karşılık, Freundlich ve Temkin modellerinin görece daha düşük uyum göstermesi, adsorpsiyonun yalnızca yüzey heterojenliği veya lineer enerji değişimi varsayımı ile açıklanamayacağını göstermektedir. Özellikle Temkin modelinin düşük R^2 değerleri, adsorpsiyon enerjisinin sabit bir değişim eğilimi izlemediğini, aksine geniş bir enerji dağılımına sahip aktif merkezler tarafından belirlendiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuç, önceki karakterizasyon bulguları ile birlikte değerlendirildiğinde özellikle önem kazanmaktadır; çünkü BET analizleri mikrogözenekli yapının baskınlığını, Raman ve XRD analizleri ise kusur yoğunluğunun ve yapısal düzensizliğin tekdüze olmadığını göstermiştir.

Dolayısıyla izoterm analizinde ortaya çıkan çift enerjili adsorpsiyon davranışı, yalnızca geometrik gözenek yapısı ile değil, aynı zamanda kusur bölgeleri, metal merkezleri ve bunların oluşturduğu farklı yerel enerji ortamları ile de ilişkilendirilmelidir.

Sonuç olarak, izoterm analizleri bu sistemde adsorpsiyonun yalnızca yüzey alanına bağlı basit bir süreç olmadığını; aksine farklı bağlanma enerjilerine sahip aktif merkezler, mikrogözenek dolumu ve metal katkısının birlikte belirlediği çok bileşenli bir adsorpsiyon mekanizması ile kontrol edildiğini açık biçimde ortaya koymaktadır. Bu bulgular, hidrojen depolama performansının yalnızca tekstürel parametrelerle değil, aynı zamanda aktif merkezlerin enerji dağılımı ve yüzey elektronik yapısı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Tablo 3.10: Hidrojen adsorpsiyon analizinde kullanılan izoterm modelleri

İzoterm	Denklemler	Açıklamalar	Referanslar
1 Langmuir	$n = \frac{n_{m1}K_1P}{1 + K_1P}$	n, adsorpsiyon yoğunluğu; nm1, doymuş adsorpsiyon değeri; K1, denge katsayısı	Alkan et al., 2004
2 Dual-Langmuir	$n = \frac{n_{m1}K_1P}{1 + K_1P} + \frac{n_{m2}K_2P}{1 + K_2P}$	n, adsorpsiyon yoğunluğu; nm2, doymuş adsorpsiyon değeri; K2, denge katsayısı	Turhan et al., 2026b
3 Freundlich	$n = K_F P^{1/n_F}$	KF, adsorpsiyon kapasitesi; nF, adsorpsiyon yoğunluğu	Alkan et al., 2004
4 Temkin	$n = A \ln(K_T P)$	KT, Temkin denge sabiti ve A, Temkin sabiti,	Turhan et al., 2026b
5 Toth	$n = \frac{n_m K_T P}{(1 + (K_T P)^t)^{1/t}}$	nm maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mmol/g), Kt Toth denge sabitini (1/bar) ve t ise heterojenlik parametresini temsil etmektedir.	Turhan et al., 2026b

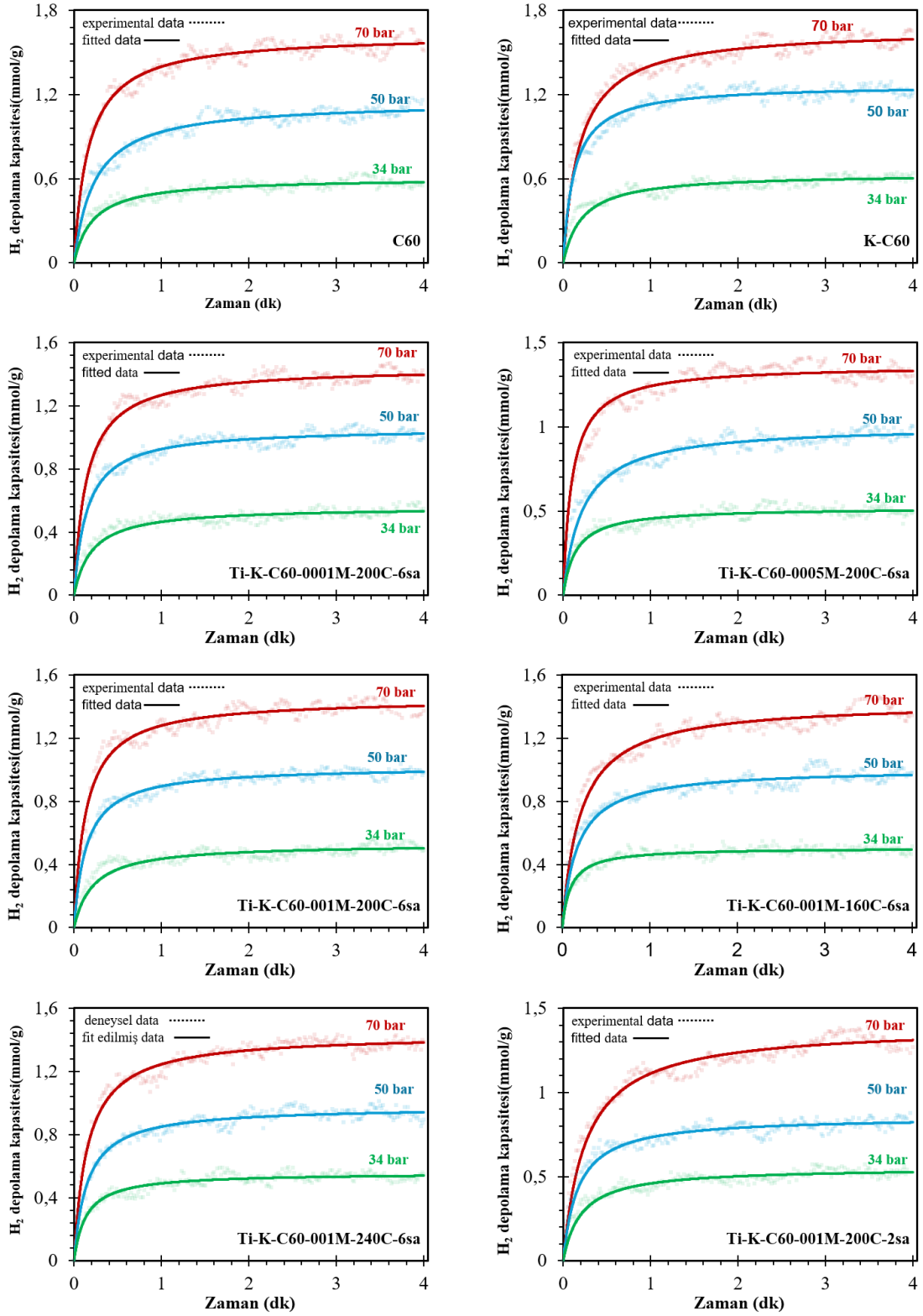
Tablo 3.11: Farklı fulleren tabanlı adsorbentler için hidrojen adsorpsiyon izoterm modellerinin parametreleri ve model uyum karşılaştırması

Örnekler	$q_{e,exp}$ (mmol/g)	Langmuir			Freundlich	Temkin	$q_m=q_{e,cal}$ (mmol/g)	Toth			Dual-Langmuir				
		$q_m=q_{e,cal}$ (mmol/g)	K_L (1/bar)	R^2	R^2	R^2		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
C60	2,240	3,574	0,04	0,9994	0,9871	0,6387	7,880	0,03	0,55	0,9968	0,00	2,00	3,57	0,04	0,9994
K-C60	3,989	4,310	0,14	0,9666	0,9982	0,7147	34,383	0,91	0,19	0,9975	0,75	7,48	4,64	0,05	0,9993
Ti-K-C60-0001M-200C-6sa	3,773	3,722	0,43	0,9518	0,9885	0,9124	17,500	139,84	0,15	0,9959	1,11	28,86	3,18	0,13	0,9989
Ti-K-C60-0005M-200C-6sa	3,459	3,419	0,60	0,9495	0,9807	0,8595	7,419	25,47	0,24	0,9935	1,04	39,39	2,79	0,19	0,9982
Ti-K-C60-001M-200C-6sa	2,875	3,203	0,16	0,9891	0,9790	0,8983	5,093	0,28	0,48	0,9976	0,44	3,28	3,08	0,09	0,9995
Ti-K-C60-001M-160C-6sa	3,960	3,814	0,53	0,9465	0,9900	0,9057	19,329	634,19	0,14	0,9970	1,27	33,32	3,15	0,13	0,9991
Ti-K-C60-001M-240C-6sa	4,691	4,416	0,39	0,9298	0,9931	0,9135	48,002	578,17	0,12	0,9971	1,58	10,17	4,04	0,07	0,9992
Ti-K-C60-001M-200C-2sa	3,955	3,811	0,41	0,9414	0,9940	0,8437	36,477	671,75	0,12	0,9977	1,23	13,77	3,35	0,10	0,9989
Ti-K-C60-001M-200C-12sa	4,284	4,045	0,50	0,9319	0,9934	0,8760	31,809	1679,21	0,12	0,9976	1,45	16,15	3,43	0,11	0,9987
Ti-C60-001M-200C-6sa	2,039	3,173	0,04	0,9995	0,9871	0,5323	46,136	0,02	0,23	0,9908	0,00	15,52	3,17	0,04	0,9995

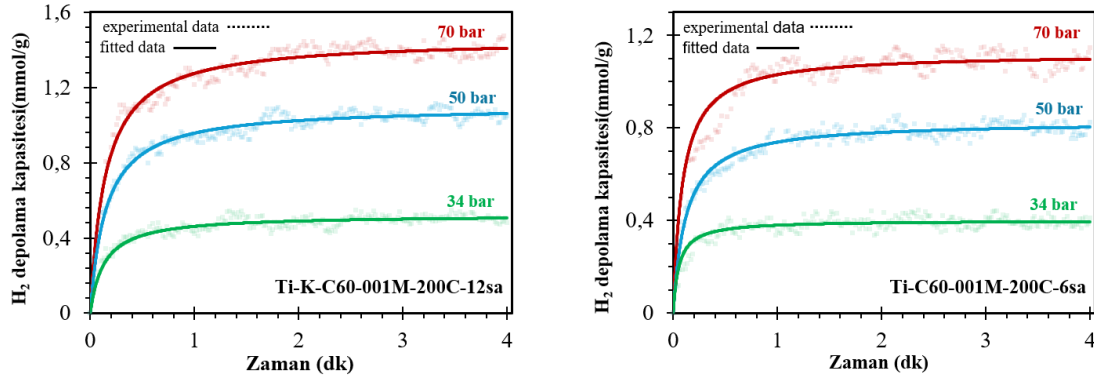
3.3.1.2 Kinetik analiz

Farklı basınçlarda elde edilen zamana bağlı hidrojen adsorpsiyon eğrileri (Şekil 3.19). tüm örneklerde adsorpsiyonun oldukça hızlı bir başlangıç evresi ile karakterize olduğunu ve sistemin kısa sürede dengeye ulaştığını açık biçimde göstermektedir, Tüm numunelerde özellikle ilk dakika içerisinde keskin bir kapasite artışı gözlenmekte, bunu daha yavaş ilerleyen ve dengeye yaklaşımı temsil eden ikinci bir aşama izlemektedir. Bu davranış, hidrojen adsorpsiyonunun başlangıçta yüzey kontrollü gerçekleştiğini, ardından gözenek içi difüzyon ile sınırlanan bir rejime geçtiğini göstermektedir. Bu iki aşamalı kinetik davranış, karbon esaslı adsorbentlerde yaygın olarak rapor edilen ve özellikle mikrogözenekli yapılarda intrapartikül difüzyonun belirleyici olduğu mekanizma ile uyumludur (Beyli et al., 2025). Bu sonuç aynı zamanda BET analizlerinde belirlenen belirgin mikrogözenek katkısı ile de doğrudan uyumludur; çünkü dar gözeneklerde adsorpsiyon potansiyelinin örtüşmesi başlangıçta hızlı adsorpsiyonu desteklerken, dengeye yaklaşım aşamasında difüzyon dirençleri daha belirgin hale gelmektedir.

C60 örneğinde adsorpsiyon hızının diğer tüm örneklerle kıyasla daha sınırlı olduğu görülmektedir. Bu durum, fulleren yapısının düşük gözenek hacmi ve son derece sınırlı mikrogözenek yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Nitekim bu çalışmada elde edilen izoterm ve tekstürel analiz sonuçları, C60'ın oldukça düşük erişilebilir yüzey alanına sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Bu nedenle hidrojen molekülleri için difüzyon yolları sınırlı kalmakta ve adsorpsiyon büyük ölçüde dış yüzey ile sınırlı gerçekleşmektedir. Buna karşılık K-C60 örneğinde adsorpsiyon hızının belirgin biçimde arttığı gözlenmektedir. Bu artış, kusur mühendisliği ile oluşan yeni aktif merkezler ve artan mikrogözenek hacmi ile doğrudan ilişkilidir. İzoterm analizlerinde de gösterildiği üzere, K-C60 yapısında artan mikrogözenek hacmi hidrojenin daha hızlı ve daha etkin şekilde adsorplanmasına olanak sağlamaktadır. Raman analizlerinde K-C60 örneğinde gözlenen artmış I_D/I_G oranı ve bant kaymaları da bu yorumu desteklemekte; kusur oluşumunun yalnızca gözenek gelişimine değil, aynı zamanda yüzeyin elektronik olarak daha etkileşime açık hale gelmesine katkı sağladığını düşündürmektedir. Dolayısıyla K-C60'ta gözlenen kinetik iyileşme, yalnızca daha büyük yüzey alanının değil, aynı zamanda daha elverişli yapısal–elektronik ortamın ortak sonucudur.



Şekil 3.19: Kinetik fit grafikleri



Şekil 3.19(Devam)

Ti-doplanmış sistemlerde adsorpsiyon kinetiğinin daha karmaşık bir karakter kazandığı görülmektedir. Özellikle Ti-K-C60 serisinde başlangıç adsorpsiyon hızının oldukça yüksek olması, yüzeyde bulunan metal merkezlerinin hidrojen molekülleri için ek etkileşim bölgeleri oluşturduğunu göstermektedir, Bununla birlikte, bazı örneklerde yüksek yüzey alanına rağmen adsorpsiyon hızının beklenen düzeyde artmaması, gözenek erişilebilirliği ile metal dağılımı arasındaki dengenin kritik olduğunu ortaya koymaktadır, İzoterm analizlerinde elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemekte; en yüksek yüzey alanına sahip örneklerin her zaman en yüksek adsorpsiyon performansını göstermediği açıkça görülmektedir. Bu nokta özellikle Ti-K-C60-001M-200C-6sa ve Ti-K-C60-001M-240C-6sa örnekleri arasındaki fark açısından dikkat çekicidir, Birinci örnek daha yüksek BET yüzey alanına ve mikrogözenek hacmine sahip olmasına rağmen daha düşük performans sergilerken, ikinci örnek daha dengeli yapısal–elektronik organizasyon sayesinde daha elverişli bir kinetik davranış gösterebilmektedir. Raman analizlerinde 240°C örneği için gözlenen daha düşük I_D/I_G oranı, kusur yoğunluğunun azaldığını değil, kusurların adsorpsiyon açısından daha dengeli ve daha etkin bir biçimde organize olduğunu düşündürmekte; bu durum kinetik eğrilerdeki daha avantajlı davranış ile birlikte değerlendirildiğinde, metal merkezlerinin erişilebilirliği ve etkin dağılımının belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

Basınç etkisi incelendiğinde, tüm örneklerde basınç arttıkça adsorpsiyon hızının ve denge kapasitesinin arttığı görülmektedir. Bu durum, artan gaz yoğunluğu ile birlikte yüzeye ulaşan hidrojen molekülü sayısının artması ve difüzyon itici kuvvetinin yükselmesi ile açıklanabilir. Bununla birlikte, yüksek basınç altında dahi sistemin kısa sürede dengeye ulaşması, adsorpsiyon sürecinin büyük ölçüde fiziksel karakterde olduğunu desteklemektedir. Bu

bulgu, izoterm analizlerinde gözlenen Dual-Langmuir/Toth uyumu ve düşük–orta seviyedeki adsorpsiyon ısıları ile de uyumludur. Başka bir ifadeyle, sistem yüksek basınçta daha fazla hidrojen depolayabilse de, dengeye erişim süresinin hâlâ kısa kalması, güçlü kimyasal adsorpsiyon yerine hızlı yüzey adsorpsiyonu ve gözenek dolumu ile karakterize bir fizisorpsiyon rejiminin baskın olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.12: Hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin analizi için kullanılan kinetik modeller

Kinetik modeller	Denklemler	Açıklamalar	Referanslar
1 Pseudo-first order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	qt, herhangi bir t anında adsorbe edilen adsorbat miktarı (mmol/g); t, zaman (dk); k1, sözde birinci dereceden hız sabiti (1/dk); qe, denge durumunda adsorbe edilen adsorbat miktarı (mmol/g).	Alkan and Doğan, 2003
2 Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k2, sözde ikinci dereceden hız sabiti (g/mmol min)	Alkan and Doğan, 2003
3 Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	α , başlangıç adsorpsiyon hızıdır (mmol/g min) ve β , yüzey adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir (g/mmol).	Alkan et al., 2008
4 Boyd	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -Rt + A$	R ve A, sırasıyla hız sabiti ve Boyd denklemi sabitidir.	Alkan et al., 2008
5 Weber-Morris	$q_t = k_{int} t^{1/2} + C$	qt, herhangi bir t anında adsorbe edilen adsorbat miktarı (mmol/g); kint, parçacık içi difüzyon hızı sabiti (mmol/g min ^{0.5}); t, zaman (min); C, bir sabit	Alkan et al., 2008
6 Avrami	$\ln\left[-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)\right] = \ln K_{Av} + n_{Av} \ln t$	n, mekanizma ile ilgili Avrami üssü; KAv, Avrami sabiti (1/dak).	Karadağ et al., 2026

Genel olarak değerlendirildiğinde, adsorpsiyon kinetiğinin C60 → K-C60 → Ti-K-C60 sıralaması boyunca sistematik olarak iyileştiği, ancak bu iyileşmenin doğrusal olmadığı anlaşılmaktadır. Kusur mühendisliği adsorpsiyon hızını artıran temel faktör olarak öne çıkarken, metal doplama uygun koşullarda bu süreci daha da hızlandırmakta; ancak metal dağılımının homojen olmaması durumunda gözenek erişimi ve difüzyon sınırlamaları yeniden belirleyici hale gelmektedir. Bu sonuç, hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca tekstürel özelliklerle değil, aynı zamanda yüzey etkileşimleri ve adsorpsiyon enerjisi dağılımı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiğini açık biçimde ortaya koymaktadır.

Dolayısıyla kinetik açıdan “en iyi” sistem, yalnızca en yüksek yüzey alanına sahip olan sistem değil; aktif merkezlerin erişilebilirliği, kusur organizasyonu ve gözenek mimarisinin birlikte optimize edildiği sistemdir.

Tablo 3.12’de, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik eşitliklerinin doğrusal formları; Tablo 3.13’de ise deneysel verilerin bu eşitliklere uygulanmasıyla elde edilen kinetik parametreler ile regresyon katsayıları sunulmaktadır. Bu yaklaşım, yalnızca adsorpsiyon hızının nicel olarak karşılaştırılmasına değil, aynı zamanda adsorpsiyonun hangi kinetik varsayım altında daha iyi temsil edildiğinin belirlenmesine de olanak sağlamaktadır. Yalancı birinci derece modeli, hızın örtülme kesrine bağlı olduğunu varsayan bir yaklaşımı temsil ederken (Turhan et al., 2025a); yalancı ikinci derece modeli, adsorpsiyon hızının yalnızca örtülme kesrine değil, aktif merkez yoğunluğu ve yüzey etkileşimleri ile ilişkili olduğunu varsayan daha kapsamlı bir yaklaşımı temsil etmektedir (Doğan et al., 2025b). Elovich eşitliği ise özellikle enerjetik olarak heterojen yüzeylerde ve aktivasyon enerjisi dağılımının önemli olduğu adsorpsiyon süreçlerinde kullanılmaktadır (Turhan et al., 2026b). Fulleren ve karbon esaslı sistemlerde kinetik davranışın tek basamaklı değil, çoğu zaman çok aşamalı olduğu bilinmektedir (Doğan et al., 2025a; Bicil, 2026).

Tablo 3.13’deki regresyon katsayıları açık biçimde göstermektedir ki, tüm örnekler ve tüm basınç seviyeleri için en yüksek uyum yalancı ikinci derece kinetik modelinde elde edilmiştir. Yalancı birinci derece modelde R^2 değerleri yaklaşık 0.0418–0.7794 aralığında kalırken, yalancı ikinci derece modelde bu değerler sistematik biçimde 0.9845–0.9972 aralığına yükselmektedir. Buna karşılık Elovich modelinin R^2 değerleri yaklaşık 0.5879–0.9514 aralığında olup, bazı örneklerde kabul edilebilir uyum verse de yalancı ikinci derece model kadar tutarlı bir temsil sunmamaktadır. Bu sonuç, hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin basit bir yüzey örtülmesi mekanizması ile açıklanamayacağını ve adsorpsiyon hızının aktif merkezlerin doluluk derecesine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bu modelin üstünlüğü, deneysel ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki yakınlık ile de açıkça desteklenmektedir. Örneğin 70 bar’da C60 için $q_e(\text{deneysel})=1.724$ mmol/g ve $q_e(\text{hesapsal})=1,628$ mmol/g, K-C60 için 1,711–1.668 mmol/g, Ti-K-C60-001M-240C-6sa için 1,468–1,435 mmol/g ve Ti-K-C60-001M-200C-12sa için 1,518–1,460 mmol/g değerleri elde edilmiştir. Benzer yakınlık 50 ve 34 bar verilerinde de korunmaktadır. Bu durum, yalancı ikinci derece modelin yalnızca yüksek R^2 değerleri vermesi nedeniyle değil, aynı zamanda denge kapasitesini fiziksel olarak anlamlı biçimde tahmin edebilmesi nedeniyle

tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir. İlgili hız eğrilerinde (Şekil 3.19) deneysel ve modelden hesaplanan verilerin oldukça iyi çakışması da bu sonucu görsel olarak desteklemektedir. Bununla birlikte, bu uyumun doğrudan tek bir adsorpsiyon mekanizmasının kanıtı olarak değil, çok aşamalı adsorpsiyon sürecinin indirgenmiş matematiksel bir temsili olarak değerlendirilmesi daha doğru olacaktır. Gerçek sistemlerde adsorpsiyon, başlangıçta hızlı yüzey adsorpsiyonu ile başlayıp, daha sonra gözenek içi difüzyon ile kontrol edilen ikinci bir aşama ile devam etmektedir (Turhan et al., 2026b). Bu bağlamda yalancı ikinci derece modelin başarısı, sistemde yalnızca aktif merkezlerin varlığını değil, aynı zamanda bu merkezlerin enerjetik olarak heterojen ve basınca duyarlı bir şekilde dolduğunu göstermektedir. Bu yorum, izoterm analizlerinde Dual-Langmuir ve Toth modellerinin yüksek uyumu ile de doğrudan örtüşmektedir.

Elde edilen kinetik sonuçlar, hidrojen depolama kapasitesi ve izoterm davranışı ve ısıları ile birlikte değerlendirildiğinde daha derin bir mekanistik çerçeve ortaya koymaktadır. Özellikle $C60 \rightarrow K-C60 \rightarrow Ti-K-C60$ dönüşümü boyunca artan depolama kapasitesi, sistemde erişilebilir aktif merkez sayısının ve mikrogözenek katkısının arttığını göstermekte olup, bu durum kinetik eğrilerde gözlenen hızlı başlangıç adsorpsiyon evresi ile doğrudan uyumludur. İzoterm analizlerinde belirlenen Dual-Langmuir ve Toth uyumları, yüzeyin tek tip olmadığını ve farklı enerji seviyelerine sahip adsorpsiyon bölgeleri içerdiğini ortaya koymaktadır; bu enerji heterojenliği, adsorpsiyonun tek basamaklı bir süreçten ziyade çok aşamalı bir mekanizma ile ilerlediğini açıklamaktadır. Bu bağlamda yalancı ikinci derece modelin üstün uyumu, adsorpsiyon hızının yalnızca difüzyon ile değil, aktif merkez yoğunluğu ve yüzey etkileşim enerjisi ile birlikte kontrol edildiğini göstermektedir.

Yalancı ikinci derece hız sabiti k_2 değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon hızının hem örnek türüne hem de basınca bağlı olduğu görülmektedir. Genel olarak birçok örnekte basınç azaldıkça k_2 'nin arttığı dikkat çekmektedir; örneğin $C60$ için k_2 değeri 70 bar'da 3.74, 50 bar'da 3,75 ve 34 bar'da 7,73; $K-C60$ için 3,20, 6,43 ve 7,36; $Ti-K-C60-001M-160C-6sa$ için ise 3,41, 5.90 ve 20,62 olarak hesaplanmıştır. Bu eğilim, düşük basınçta sınırlı sayıda aktif merkezin hızlı şekilde doldurulmasına karşılık, yüksek basınçta artan doluluk derecesi ve gözenek içi difüzyon sınırlamalarının kinetik süreci yavaşlatması ile açıklanabilir. Bu sonuç aynı zamanda izoterm analizlerinde gözlenen basınç bağımlı adsorpsiyon davranışı ile uyumludur. Başka bir ifadeyle, düşük basınç koşullarında sistem daha çok aktif merkez seçiciliği ile, yüksek basınç koşullarında ise toplam erişilebilir hacim ve difüzyon direnci ile

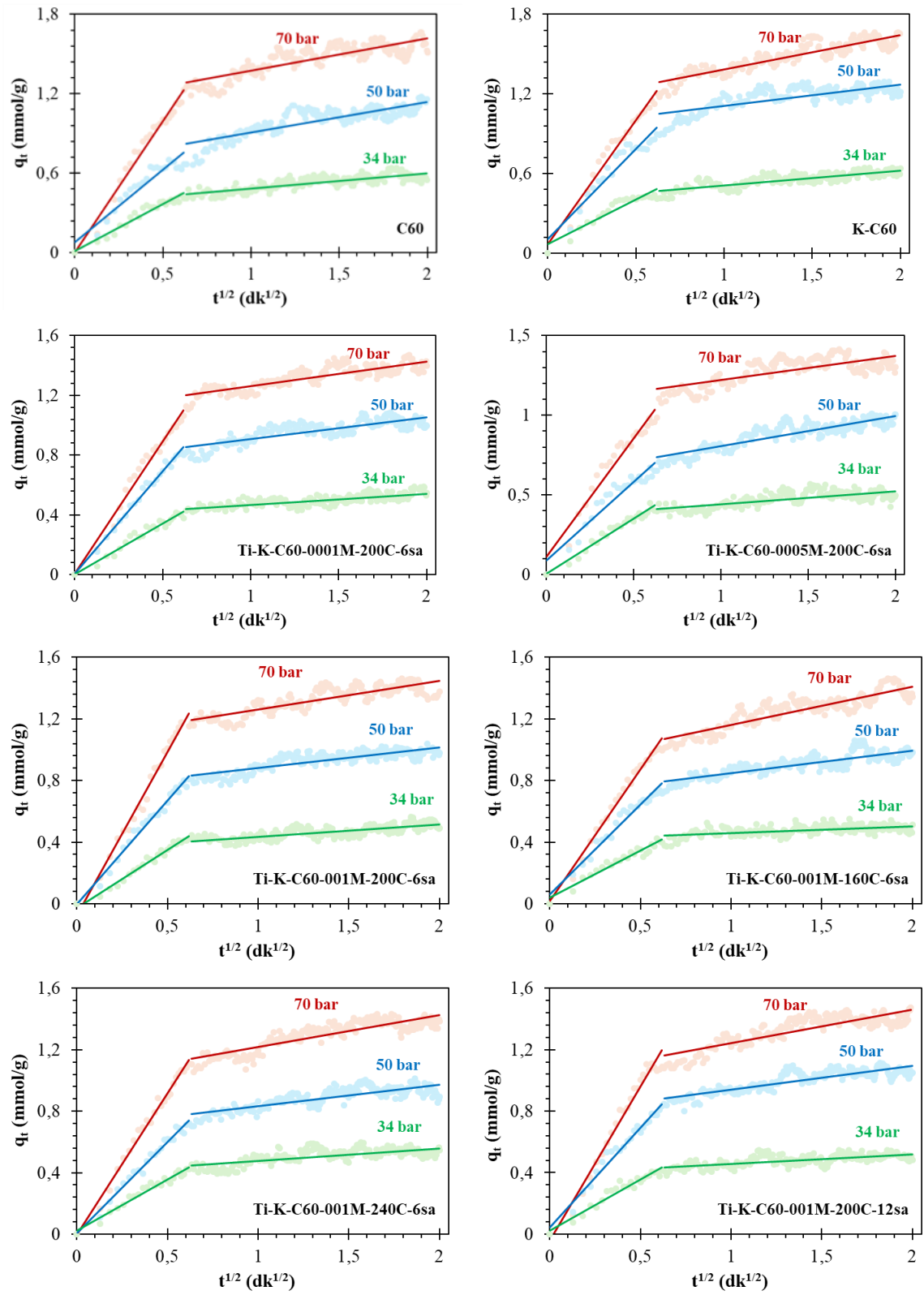
kontrol edilmektedir. Sonuç olarak, bu çalışma hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca yüzey alanı ile açıklanamayacağını açık biçimde göstermektedir. Elde edilen bulgular, adsorpsiyon hızının aktif merkez yoğunluğu, gözenek erişilebilirliği ve yüzey etkileşim enerjisinin birlikte belirlediği çok parametreliliği bir süreç olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle fulleren tabanlı hidrojen depolama sistemlerinin tasarımında, performansın tek bir tekstürel parametre ile optimize edilemeyeceği; aksine kusur mühendisliği, metal katkısı ve gözenek mimarisinin birlikte kontrol edilmesini gerektiren bütüncül bir mühendislik yaklaşımının gerekli olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu, intrapartikül difüzyon ve dengeye ulaşma basamaklarından oluşan çok aşamalı bir kütle transfer mekanizması ile tanımlanmaktadır (Doğan et al., 2006; Alkan et al., 2008). Fulleren tabanlı sistemlerde bu basamakların nispeten katkısı, özellikle kusur yoğunluğu, gözenek erişilebilirliği, aktif merkez dağılımı ve metal katkısına bağlı olarak belirgin şekilde değişmektedir. Bu nedenle kinetik davranışın doğru yorumlanabilmesi, yalnızca hız verileri ile değil, aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesi ve izoterm özellikleri ile birlikte değerlendirilmesini gerektirmektedir. Bu kapsamda Boyd, Weber–Morris ve Avrami modelleri kullanılarak kinetik mekanizma analiz edilmiş; regresyon katsayıları ve model parametreleri Tablo 3.13’de verilmiştir. Boyd modeli adsorpsiyonun film difüzyonu ve intrapartikül difüzyon arasındaki kontrol mekanizmasını ayırt ederken, Weber–Morris modeli sürecin çok aşamalı yapısını ve gözenek içi taşınım katkısını ortaya koymakta, Avrami modeli ise kinetik heterojenliği ve çoklu hız belirleyici mekanizmaların varlığını değerlendirmektedir.

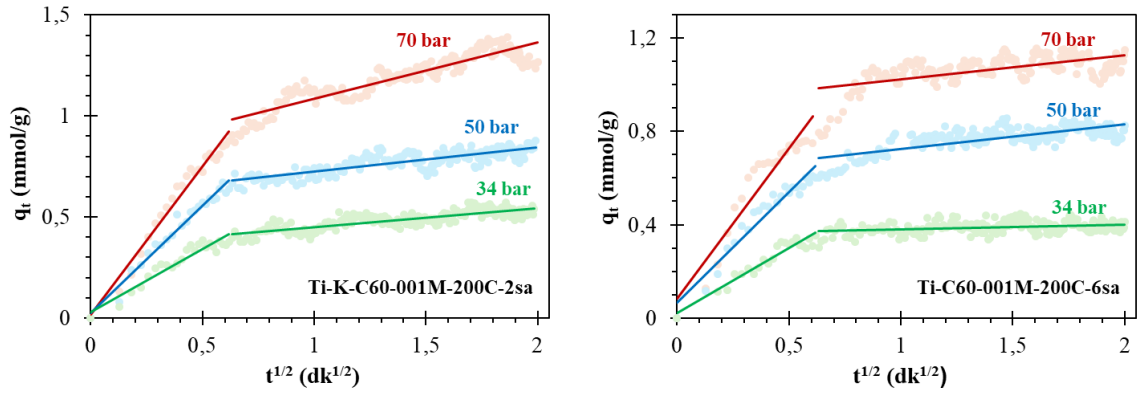
Boyd analizinde modele ait R^2 değerlerinin genel olarak düşük–orta aralıkta (0,2604–0,6611) kalması, difüzyon sürecinin ideal bir intrapartikül difüzyon davranışı sergilemediğini ve film difüzyonunun da önemli ölçüde katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Örneğin, C60 örneğinde düşük Boyd uyumu ($R^2 \approx 0.5279–0.6296$), dış yüzey kontrollü taşınımın baskın olduğunu gösterirken; Ti doplanmış sistemlerde gözlenen nispeten artmış ancak hâlâ sınırlı R^2 değerleri (örneğin Ti-K-C60-001M-200C-2sa için $R^2 \approx 0,5396–0,6611$), difüzyon sürecinin kısmen iyileştiğini ancak hâlâ çok aşamalı bir mekanizma ile kontrol edildiğini göstermektedir. Bu durum, artan mikrogözenek hacmi ve aktif merkez yoğunluğunun difüzyon süreçlerini kolaylaştırmasına rağmen, gaz difüzyonun tamamen intrapartikül difüzyon ile sınırlanmadığını ortaya koymaktadır. Weber–Morris

eğrilerinin (Şekil 3.20) tüm örneklerde çoklu doğrusal eğriler göstermesi, adsorpsiyonun açık biçimde iki aşamalı bir mekanizma ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır. İlk aşamada hızlı yüzey adsorpsiyonu gerçekleşirken, ikinci aşamada gözenek içi difüzyon sınırlayıcı hale gelmektedir. Eğrilerin orijinden geçmemesi, intrapartikül difüzyonun tek başına hız belirleyici olmadığını ve film difüzyonu ile birlikte çalışan karma bir mekanizmanın hâkim olduğunu göstermektedir. Bu davranış, izoterm analizinde belirlenen heterojen yüzey yapısı ve çoklu adsorpsiyon bölgeleri ile uyumludur; özellikle dual-Langmuir ve Toth model uyumu, farklı enerji seviyelerine sahip adsorpsiyon merkezlerinin varlığını ortaya koyarak kinetik sürecin çok aşamalı karakterini desteklemektedir. Avrami modelinden elde edilen n değerlerinin ($\approx 1,3-1,8$) birden büyük olması, adsorpsiyonun ideal tek mekanizmalı difüzyon sürecinden saparak heterojen ve çok merkezli bir kinetik davranış sergilediğini göstermektedir. Özellikle Ti doplanmış sistemlerde daha yüksek n değerleri ($\sim 1,7-1,8$), aktif merkez çeşitliliğinin ve yüzey enerji dağılımının arttığını göstermektedir. Aynı zamanda bu bulgu, Raman ve XRD analizlerinde ortaya konan yapısal heterojenlik ile de uyumludur; çünkü hem yerel kusur organizasyonundaki çeşitlilik hem de uzun menzilli yapısal düzensizlik, adsorpsiyon için tek tip olmayan bir enerji manzarası oluşturmaktadır. Bu kinetik bulgular, yalancı ikinci derece modelin tüm sistemlerde en yüksek uyumu göstermesi ile birlikte değerlendirildiğinde daha net bir mekanistik çerçeve ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma fulleren tabanlı sistemlerde hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin tek bir mekanizma ile açıklanamayacağını açık biçimde göstermektedir. Adsorpsiyon süreci; film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu ve intrapartikül difüzyonun birlikte kontrol ettiği çok aşamalı bir mekanizma ile gerçekleşmekte olup, bu süreç aktif merkez yoğunluğu, gözenek mimarisi ve yüzey etkileşim enerjisinin birlikte optimize edilmesini gerektirmektedir. Daha da önemlisi, bu çok aşamalı mekanizma; kusur yoğunluğu, kusurların organizasyonu, metal merkezlerinin dağılımı ve yüzey kimyasının ortak etkisi altında şekillenmektedir. Bu nedenle hidrojen depolama performansının artırılması, yalnızca yüzey alanının maksimize edilmesi ile değil, kusur mühendisliği, metal katkısı ve gözenek yapısının birlikte tasarlandığı bütüncül bir yaklaşımı zorunlu kılmaktadır.



Şekil 3.20: Farklı basınçlarda fullerene tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber–Morris intrapartikül difüzyon eğrileri



Şekil 3.20(Devam): Farklı basınçlarda fulleren tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber–Morris intrapartikül difüzyon eğrileri

Tablo 3.13: Farklı basınçlarda fulleren tabanlı sistemlerde hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin karşılaştırmalı model analizi ve parametreleri

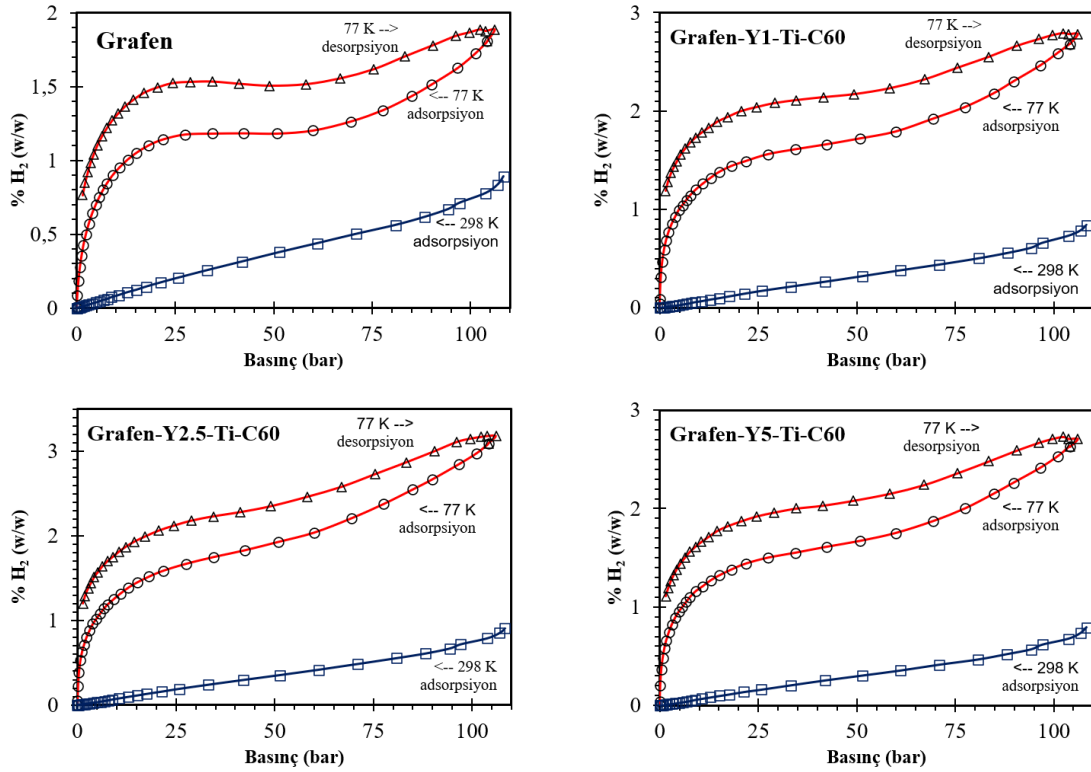
Örnekler	Basınç (bar)	Yalancı birinci derece R^2	R^2	Yalancı ikinci derece			Elovich R^2	Boyd R^2	R^2_1	Weber-Morris			Avrami		
				$Q_{e(exp)}$ (mmol/g)	$Q_{e(cal)}$ (mmol/g)	k_2 (g/mmol min)				k_1 (mmol/g min ^{1/2})	R^2_2	k_2 (mmol/g min ^{1/2})	R^2	n_{Av}	K_{Av}
C60	70	0,6867	0,9953	1,724	1,628	3,74	0,9014	0,5279	0,9700	1,978	0,6953	0,245	0,8806	0,419	1,52
	50	0,7245	0,9926	1,220	1,150	3,75	0,9237	0,6296	0,9000	1,090	0,7044	0,232	0,9027	0,436	1,34
	34	0,6102	0,9873	0,655	0,605	7,73	0,8807	0,5924	0,9375	0,704	0,6679	0,114	0,8234	0,405	1,34
K-C60	70	0,7541	0,9956	1,711	1,668	3,20	0,9237	0,5816	0,9701	1,869	0,7972	0,257	0,9034	0,432	1,62
	50	0,5495	0,9955	1,340	1,270	6,43	0,8677	0,4756	0,9134	1,349	0,5364	0,161	0,8400	0,399	1,68
	34	0,7021	0,9895	0,660	0,635	7,36	0,8751	0,6154	0,8898	0,676	0,6667	0,111	0,8253	0,382	1,54
Ti-K-C60- 0001M-200C- 6sa	70	0,6663	0,9969	1,511	1,446	4,92	0,8667	0,4742	0,9742	1,769	0,7087	0,164	0,8577	0,414	1,66
	50	0,6187	0,9950	1,100	1,060	6,48	0,8766	0,5049	0,9889	1,366	0,6466	0,145	0,8479	0,415	1,70
	34	0,6521	0,9868	0,625	0,558	8,86	0,8340	0,5242	0,9544	0,677	0,5812	0,076	0,7967	0,349	1,28
Ti-K-C60- 0005M-200C- 6sa	70	0,4723	0,9953	1,433	1,367	7,29	0,8574	0,4549	0,9399	1,488	0,5132	0,152	0,8117	0,406	1,80
	50	0,7175	0,9940	1,017	1,010	4,51	0,9351	0,6450	0,9025	0,986	0,7718	0,190	0,8826	0,466	1,61
	34	0,3917	0,9858	0,574	0,520	13,36	0,8038	0,4809	0,9620	0,695	0,4946	0,082	0,7128	0,368	1,45
Ti-K-C60- 001M-200C-6sa	70	0,6511	0,9959	1,494	1,451	5,16	0,8585	0,4690	0,9823	2,117	0,6872	0,184	0,8512	0,432	1,78
	50	0,6834	0,9969	1,068	1,021	6,99	0,8812	0,4959	0,9828	1,341	0,6932	0,134	0,8759	0,400	1,67
	34	0,5452	0,9845	0,564	0,530	8,67	0,7989	0,5194	0,9790	0,756	0,5801	0,080	0,7295	0,383	1,44
Ti-K-C60- 001M-160C-6sa	70	0,7470	0,9937	1,526	1,431	3,41	0,9265	0,5977	0,9840	1,709	0,7830	0,248	0,9002	0,402	1,41
	50	0,5784	0,9920	1,081	1,008	5,90	0,8846	0,5534	0,9622	1,164	0,6741	0,145	0,8248	0,371	1,49
	34	0,0418	0,9913	0,551	0,506	20,62	0,7557	0,3837	0,9426	0,604	0,3038	0,044	0,5578	0,332	1,68
Ti-K-C60- 001M-240C-6sa	70	0,7167	0,9972	1,468	1,435	4,55	0,9041	0,5295	0,9885	1,837	0,7524	0,206	0,9010	0,437	1,74
	50	0,5917	0,9936	1,026	0,976	6,88	0,8839	0,5109	0,9824	1,184	0,6487	0,138	0,8507	0,421	1,60
	34	0,3985	0,9901	0,604	0,557	13,28	0,8246	0,4714	0,9614	0,669	0,4663	0,081	0,7460	0,381	1,52
Ti-K-C60- 001M-200C-2sa	70	0,7794	0,9937	1,413	1,393	2,85	0,9514	0,6611	0,9677	1,461	0,8419	0,278	0,9181	0,490	1,46
	50	0,7018	0,9931	0,911	0,856	6,95	0,8768	0,5396	0,9688	1,062	0,6825	0,121	0,8595	0,367	1,53
	34	0,6654	0,9898	0,597	0,553	8,87	0,8807	0,5884	0,9106	0,621	0,6716	0,094	0,8415	0,376	1,39
Ti-K-C60- 001M-200C- 12sa	70	0,6720	0,9968	1,518	1,460	4,72	0,8912	0,5075	0,9725	1,997	0,7086	0,216	0,8786	0,424	1,67
	50	0,6653	0,9964	1,138	1,101	6,06	0,9005	0,5324	0,9749	1,295	0,7202	0,152	0,8814	0,416	1,70
	34	0,4573	0,9907	0,565	0,522	14,55	0,7898	0,4408	0,9437	0,662	0,4301	0,061	0,7266	0,344	1,59
Ti-C60-001M- 200C-6sa	70	0,4552	0,9945	1,185	1,122	9,97	0,8139	0,3886	0,8917	1,288	0,3549	0,103	0,7780	0,392	1,82
	50	0,5455	0,9951	0,868	0,828	10,02	0,8751	0,4930	0,9311	0,947	0,5625	0,105	0,8321	0,393	1,73
	34	0,1778	0,9876	0,451	0,401	46,04	0,5879	0,2604	0,9184	0,553	0,1089	0,022	0,5203	0,286	1,68

3.3.2 Grafen-Ti Doplanmış Kusurlu ve Kusursuz Fulleren Nanokompozitlerinin

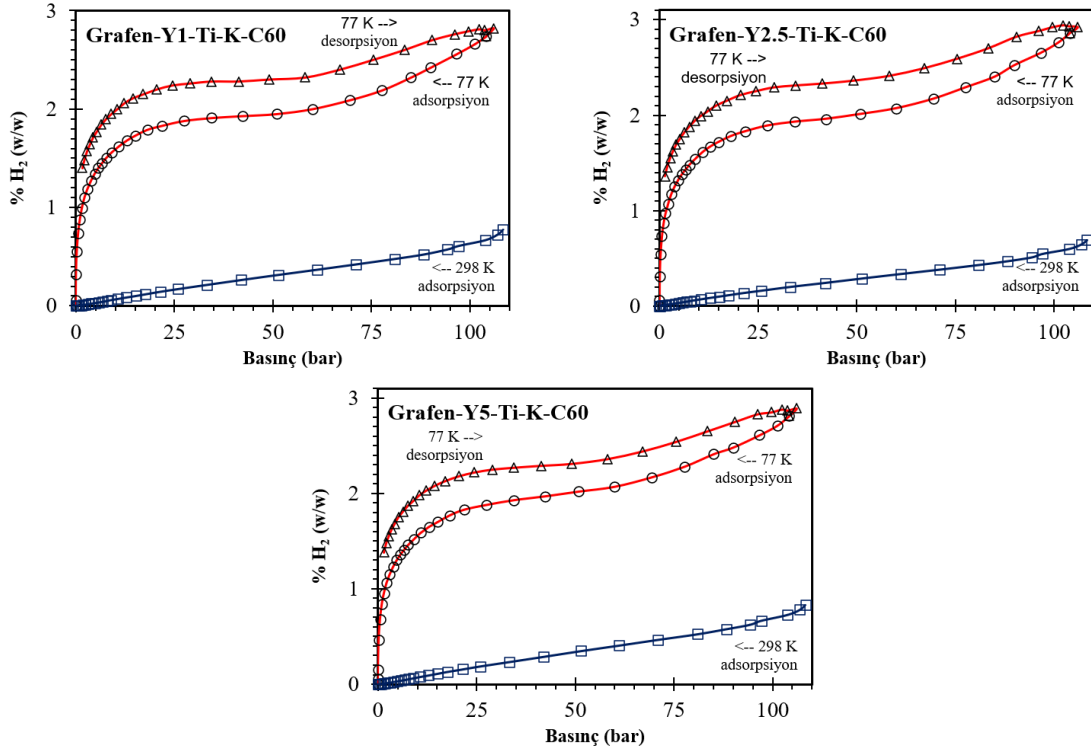
Analizi

Grafen, hibrit nanokompozitlerin hidrojen depolama davranışları 298 K ve 77 K’de 0–105 bar basınç aralığında volumetrik yöntem ile incelenmiş olup elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 3.21’de verilmiştir.

298 K’de tüm örneklerin hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin 77 K’ye göre belirgin biçimde daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 3.21), Bu durum, karbon esaslı adsorbentlerde hidrojen adsorpsiyonunun büyük ölçüde fiziksel adsorpsiyon karakterinde olduğunu ve düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon enerjisinin belirgin biçimde arttığını göstermektedir, Oda sıcaklığında hidrojen moleküllerinin yüksek kinetik enerjisi nedeniyle adsorpsiyon büyük ölçüde zayıf van der Waals etkileşimleri ile sınırlı kalmaktadır.



Şekil 3.21: Grafen, Ti-dop-grafen-K-C60 77 ve 298 K’deki hidrojen adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi



Şekil 3.21 (Devam): Grafen, Ti-dop-grafen-K-C60 77 ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Grafen örneği 27 bar'da 1,18 wt% ve 104 bar'da 1,81 wt% excess hidrojen adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Şekil 3.14) Buna karşılık Ti-C60 örneğinde yalnızca 14,3 m²/g gibi oldukça düşük bir yüzey alanına rağmen 104 bar'da 1,60 wt% hidrojen depolanması elde edilmesi dikkat çekicidir (Tablo 3.9) Bu sonuç, hidrojen adsorpsiyon davranışının yalnızca yüksek BET yüzey alanı ile açıklanamayacağını açık biçimde göstermektedir, Geleneksel yaklaşımda hidrojen depolama kapasitesinin büyük ölçüde mikrogözenek hacmi ve yüzey alanı ile ilişkili olduğu kabul edilmektedir (Dillon and Heben, 2001; Thomas, 2007), Özellikle kriyojenik hidrojen adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılan Chahine yaklaşımı, hidrojen uptake değerinin erişilebilir yüzey alanı ile yaklaşık doğrusal bir ilişki gösterdiğini öngörmektedir. Mikrogözenekli karbon sistemlerinde sıklıkla gözlenen bu davranış, adsorpsiyon kapasitesinin temel olarak fiziksel yüzey erişilebilirliği tarafından kontrol edildiği varsayımına dayanmaktadır (Chahine and Bose, 1994; Ströbel et al., 2006). Ancak mevcut sistemlerde elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon davranışının klasik Chahine eğiliminden belirgin sapmalar gösterebildiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.14: Grafen ve Ti-doplanmış fulleren nanokompozitlerinin farklı basınçlardaki ağırlıkça %H₂ kapasiteleri

Örnekler	H ₂ 27 bar	H ₂ uptake 104 bar
Grafen	1,18	1,81
Grafen-Y1-Ti-C60	1,56	2,68
Grafen-Y2,5-Ti-C60	1,67	3,09
Grafen-Y5-Ti-C60	1,50	2,63
Grafen-Y1-Ti-K-C60	1,88	2,74
Grafen-Y2,5-Ti-K-C60	1,89	2,86
Grafen-Y5-Ti-K-C60	1,88	2,81

Grafen/Ti-C60 hibrit serilerinde fulleren miktarına bağlı olarak hidrojen adsorpsiyon davranışının sistematik biçimde değiştiği görülmektedir (Şekil 3.21). Grafen-Y1-Ti-C60 örneğinde 27 bar'da 1,56 wt% ve 104 bar'da 2,68 wt% hidrojen adsorpsiyonu elde edilirken, Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneğinde kapasite sırasıyla 1,67 wt% ve 3,09 wt% değerine ulaşmıştır. Buna karşılık fulleren oranının %5'e çıkarıldığı Grafen-Y5-Ti-C60 örneğinde adsorpsiyon kapasitesinin yeniden azalarak 2,63 wt% seviyesine düştüğü görülmektedir (Tablo 3.14). Bu davranış son derece önemlidir. Çünkü hidrojen adsorpsiyon performansının fulleren miktarı ile doğrusal biçimde artmadığını; aksine optimum bir arayüz organizasyonu ve kusur dağılımı gerektirdiğini göstermektedir.

Özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 sisteminin en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermesi, kontrollü heterojenlik ile korunmuş sp² karbon sürekliliği arasında optimum bir denge oluştuğunu düşündürmektedir, Raman analizlerinde bu örnekte yüksek D bandı yoğunluğuna rağmen belirgin G bandının korunmuş olması, yapının tamamen amorf hale dönüşmediğini; aksine elektronik olarak erişilebilir heterojen karbon bölgeleri geliştirdiğini göstermiştir. XRD analizlerinde gözlenen kontrollü pik genişlemesi ve SEM analizlerinde belirlenen daha dengeli granüler morfoloji de bu yorumu desteklemektedir. Dolayısıyla hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca toplam kusur yoğunluğuna değil, kusurların organizasyon biçimine de bağlı olduğu anlaşılmaktadır, Bu davranış aynı zamanda klasik Chahine yaklaşımından gözlenen sistematik pozitif sapmaları da açıklamaktadır. Çünkü Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneği, benzer veya daha yüksek yüzey alanına sahip bazı örneklerden belirgin biçimde daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi göstermektedir.

Bu durum, mevcut hibrit sistemlerde adsorpsiyon davranışının yalnızca erişilebilir yüzey alanı ile değil; kusur temelli arayüz adsorpsiyon bölgeleri ve lokal elektronik heterojenlik tarafından da modüle edildiğini düşündürmektedir. Başka bir ifadeyle mevcut sistemlerde porozite gerekli adsorpsiyon altyapısını sağlamakta; ancak maksimum adsorpsiyon performansı kontrollü kusur organizasyonu ve Ti–fulleren–grafen arayüzlerinde gelişen heterojen enerji dağılımları tarafından belirlenmektedir. Özellikle geçiş metali katkılı fulleren sistemlerinde optimum hidrojen depolama davranışının yalnızca yüksek metal yüklemesine değil, aynı zamanda dengeli metal dispersiyonu, kararlı arayüz organizasyonu ve izole aktif Ti merkezlerinin korunmasına bağlı olduğu teorik çalışmalarla gösterilmiştir (Tang et al., 2015; Mao et al., 2020; Thodupunoori and Haldar, 2025). Bu bağlamda Grafen-Y2,5-Ti-C60 örneğinde gözlenen optimum davranışın, kontrollü kusur yoğunluğu ile birlikte Ti merkezlerinin daha homojen dağılması ve aktif arayüz bölgelerinin korunmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde fulleren içeren sistemlerde konak–misafir tipi sinerjik arayüz organizasyonlarının adsorpsiyon davranışını belirgin biçimde etkileyebildiği ve hidrojen depolama performansını geliştirebildiği daha önce rapor edilmiştir (Woo et al., 2018).

Bu sonuçlar karbon esaslı hidrojen depolama sistemlerinde sıklıkla kullanılan daha fazla kusur= daha yüksek adsorpsiyon yaklaşımının yetersiz olduğunu göstermektedir. Çünkü Grafen-Y5-Ti-C60 örneğinde daha yüksek fulleren yüklemesine rağmen adsorpsiyon kapasitesinin azalması, aşırı yapısal düzensizliğin adsorpsiyon açısından her zaman avantaj sağlamadığını ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, maksimum hidrojen adsorpsiyonunun doğrudan maksimum BET veya maksimum I_D/I_G değeri ile ilişkili olmaması, klasik yüzey-alanı kontrollü adsorpsiyon yaklaşımının mevcut hibrit sistemleri açıklamakta yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu durum özellikle Chahine davranışından gözlenen kontrollü sapmalar ile birlikte değerlendirildiğinde, hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca geometrik porozite tarafından değil; elektronik olarak erişilebilir heterojen arayüz bölgeleri tarafından da yönlendirildiğini ortaya koymaktadır. Literatürde Ti dekorasyonlu fulleren sistemlerinde de metal atomları arasındaki mesafenin ve yüzeye bağlanma geometrisinin hidrojen adsorpsiyon davranışı açısından kritik olduğu; uygun olmayan lokal organizasyonların aktif adsorpsiyon bölgelerini sınırlayabileceği belirtilmiştir (Tang et al., 2015). Ti-doplanmış C60 modellerinde Ti–fulleren destek etkileşiminin H_2 adsorpsiyon enerjisi üzerinde belirleyici olduğu ve C-vacancy varlığının Ti adsorpsiyonunu güçlendirse bile H_2 adsorpsiyonunu aynı yönde artırmayabileceği gösterilmiştir; bu bulgu, mevcut çalışmada yüksek katkı oranlarında

gözlenen kapasite düşüşünün yalnızca Ti miktarıyla değil, lokal arayüz geometrisi ve aktif bölge erişilebilirliği ile ilişkili olabileceğini desteklemektedir (Shalabi et al., 2013). Benzer şekilde önceki teorik çalışmalar, Ti merkezlerinin kümelenme eğiliminin moleküler H₂ adsorpsiyon verimliliğini azaltabildiğini ve izole aktif bölgelerin korunmasının tersinir depolama açısından kritik olduğunu göstermiştir (Barman et al., 2008; Mao et al., 2020).

Grafen/Ti-K-C60 hibrit serileri de benzer ancak daha belirgin bir davranış göstermektedir, Grafen-Y1-Ti-K-C60, Grafen-Y2,5-Ti-Y-C60 ve Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneklerinde 27 bar'daki hidrojen adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 1,88–1,89 wt% aralığında gerçekleşmiştir (Tablo 3.14). Özellikle düşük basınç bölgesinde bu örneklerin oldukça hızlı adsorpsiyon davranışı göstermesi dikkat çekicidir. Bu durum, boşluk (vacancy) kusurları ve Ti-kusur arayüzleri ile ilişkili daha güçlü adsorpsiyon bölgelerinin varlığına işaret etmektedir. Fulleren tabanlı karbon yapılarında yapısal modifikasyonların ve lokal geometrik değişimlerin hidrojen adsorpsiyon enerjilerini etkileyebildiği daha önce teorik çalışmalarda gösterilmiştir (Dai et al., 2016). Ayrıca Ti-doplanmış fulleren sistemlerinde Ti merkezlerinin H₂ moleküllerini moleküler formda adsorplayabildiği ve tersinir depolama için uygun orta-kuvvetli adsorpsiyon enerjileri oluşturabildiği teorik olarak gösterilmiştir (Dong et al., 2015; Barman et al., 2008). Ancak Ti-fonksiyonelleştirilmiş C60 için bildirilen teorik sonuçlar, vacancy kusurlarının etkisinin çift yönlü olabileceğini göstermektedir: C-vacancy Ti bağlanmasını artırırken, H₂ adsorpsiyon enerjisini hedeflenen aralığın dışına taşıyabilmektedir. Bu nedenle mevcut sistemlerde yüksek düşük-basınç adsorpsiyonunun yalnızca kusur miktarından değil, Ti-kusur arayüzlerinin erişilebilir ve elektronik olarak uygun şekilde organize olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Shalabi et al., 2013).

Bununla birlikte yüksek basınç bölgesinde Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örneğinin 2,86 wt% ile en dengeli adsorpsiyon davranışını gösterdiği görülmektedir. Bu örnek aynı zamanda en yüksek BET yüzey alanı (748,3 m²/g), en yüksek toplam gözenek hacmi (1,045 cc/g) ve en yüksek V_{DFT} değerlerinden birine sahiptir. Ancak benzer tekstürel özelliklere sahip Grafen-Y5-Ti-K-C60 örneğinin daha düşük adsorpsiyon göstermesi, yüzey alanının tek başına belirleyici olmadığını açık biçimde ortaya koymaktadır. Raman analizlerinde Grafen-Y5-Ti-K-C60 sisteminde belirgin I_D/I_G düşüşü gözlenmiş ve bu durumun yeniden organize olmuş defect-mediated conductive domains oluşumu ile ilişkili olabileceği belirtilmiştir. Bununla birlikte aşırı fulleren yüklemesine bağlı lokal kümelenmeler ve daha heterojen Ti dağılımı, adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliğini kısmen sınırlamış olabilir.

77 K adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde tüm örneklerde çok hızlı başlangıç adsorpsiyonu, orta basınç bölgesinde pseudo-plateau davranışı ve daha yüksek basınçlarda yeniden artış eğilimi gözlenmektedir. Bu davranış karbon esaslı mikrogözenekli adsorbentlerde sıklıkla gözlenen excess adsorpsiyon karakteri ile uyumludur.

Özellikle düşük basınç bölgesinde gözlenen hızlı adsorpsiyon davranışı, mikrogözenek dolumu ve yüksek enerjili adsorpsiyon bölgelerinin baskınlığını göstermektedir. Mikrogözenekli karbon yapılarında 77 K'de hidrojen adsorpsiyonunun büyük ölçüde dar mikrogözenek dolumu mekanizması ile gerçekleştiği bilinmektedir (Ströbel et al., 2006). Bu çalışmada Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örneklerinin düşük basınç bölgesinde daha yüksek başlangıç adsorpsiyonu göstermesi, yalnızca mikrogözenek hacmi ile değil aynı zamanda heterojen adsorpsiyon bölgelerinin dağılımı ile de ilişkili görünmektedir. Geçiş metali katkılı fulleren sistemlerinde Ti merkezlerinin hidrojen moleküllerini lokal olarak polarize edebildiği ve bu durumun düşük basınç bölgesinde adsorpsiyon afinitesini artırabileceği teorik çalışmalarla da gösterilmiştir (Tang et al., 2015; Thodupunoori and Halder, 2025). Benzer şekilde Ti-dekorasyonlu fulleren-benzeri sistemlerde ilk adsorplanan H₂ moleküllerinin Ti merkezleriyle daha güçlü etkileşim gösterdiği, sonraki H₂ moleküllerinde ise etkileşimin kademeli olarak zayıfladığı rapor edilmiştir (Dong et al., 2015). Bu durum mevcut izotermelerde gözlenen hızlı düşük-basınç adsorpsiyonu ve sonrasında gelişen daha yavaş basınç-bağımlı artış ile mekanistik olarak uyumludur, Dar mikrogözeneklerde adsorpsiyon potansiyellerinin üst üste binmesinin hidrojen adsorpsiyon afinitesini artırabildiği literatürde açıklanmıştır (Yang, 2003).

Desorpsiyon eğrilerinin adsorpsiyon eğrilerinden belirli ölçüde ayrılması ise sistemlerde zayıf histerezis davranışı geliştiğini göstermektedir. Bu histerezis davranışı, karbon yüzeyinde farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip heterojen bölgelerin varlığı ile ilişkili olabilir. Özellikle kusurca zengin arayüz bölgelerinde hidrojen moleküllerinin daha kararlı şekilde tutulabilmesi mümkündür. Bununla birlikte sistemlerin genel davranışı hâlen fiziksel adsorpsiyon karakteri göstermektedir. Çünkü adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri tamamen geri dönüşümlü davranış sergilemekte ve kalıcı kimyasal bağ oluşumuna işaret eden belirgin bir tersinirlik gözlenmemektedir. Heterojen yüzey enerjilerine sahip karbon bazlı adsorbentlerde benzer adsorpsiyon/desorpsiyon histerezis davranışları daha önce de rapor edilmiştir (Yang, 2003).

Raman, XRD, TG ve SEM/EDX sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, optimum hidrojen adsorpsiyon davranışının kontrollü kusur yoğunluğu, korunmuş sp^2 karbon sürekliliği, heterojen adsorpsiyon bölgeleri ve dengeli arayüz organizasyonu ile ilişkili olduğu görülmektedir. Özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örneklerinde gözlenen yüksek adsorpsiyon performansı, kontrollü kusur mühendisliği yaklaşımının hidrojen depolama açısından son derece etkili olduğunu göstermektedir. Bu örneklerde hem yüksek yüzey alanı korunmuş hem de Ti–fulleren–grafen arayüzlerinde yeniden organize olmuş elektronik olarak erişilebilir heterojen adsorpsiyon bölgeleri geliştirilmiştir. Bu sonuçlar, geçiş metali katkılı fulleren sistemlerinde yüksek hidrojen adsorpsiyon performansı için yalnızca metal varlığının değil, metalin yüzeyde kararlı biçimde dağılması, kümelenmenin baskılanması ve H_2 adsorpsiyonunun moleküler/reversibl karakterde sürdürülebilmesi gerektiğini gösteren teorik çalışmalarla uyumludur (Mao et al., 2020; Barman et al., 2008; Dong et al., 2015; Shalabi et al., 2013).

3.3.2.1 İzoterm analizi

Hidrojen adsorpsiyon mekanizmasının daha ayrıntılı anlaşılabilmesi amacıyla deneysel adsorpsiyon verileri Tablo 3,10’da verilen doğrusal olmayan Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth ve Dual-Langmuir izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen model parametreleri Tablo 3,15’de verilmiştir. Sonuçları değerlendirildiğinde, mevcut sistemlerde hidrojen adsorpsiyon davranışının tek tip homojen bir adsorpsiyon yüzeyi ile açıklanamayacağı görülmektedir. Özellikle Toth ve Dual-Langmuir modellerinin sistematik biçimde daha yüksek uyum göstermesi, adsorpsiyon davranışının enerjetik olarak heterojen adsorpsiyon bölgeleri tarafından kontrol edildiğini düşündürmektedir.

İncelenen modeller arasında özellikle Toth ve Dual-Langmuir izotermelerinin deneysel verilere en yüksek uyumu sağladığı görülmektedir (Tablo 3,15). Dual-Langmuir modeli Grafen, Grafen-Y1-Ti-C60, Grafen-Y2,5-Ti-C60, Grafen-Y5-Ti-C60, Ti-K-C60 ve Grafen-Y1-Ti-K-C60 örneklerinde en yüksek R^2 değerlerini vermiştir, Benzer şekilde Toth modeli de birçok örnekte Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine göre daha yüksek açıklayıcılık göstermiştir, Buna karşılık Temkin modelinin hemen hemen tüm sistemlerde en düşük uyumu verdiği görülmektedir. Temkin modeli adsorpsiyon enerjisinin yüzey boyunca daha homojen değiştiğini varsayarken, Toth ve Dual-Langmuir modellerinin üstün performansı mevcut sistemlerde heterojen enerji dağılımına sahip adsorpsiyon bölgelerinin baskın olabileceğini göstermektedir. Bu durum, Raman analizlerinde belirlenen heterojen

Ti-grafen-fulleren arayüz organizasyonu ile uyumludur. Özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örnekleri hem en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesini hem de en güçlü Toth/Dual-Langmuir uyumunu göstermiştir (Tablo 3,14ve 3,15), Bu örneklerde elde edilen yüksek adsorpsiyon afinitesi parametreleri, optimum hidrojen depolama performansının yalnızca yüksek yüzey alanı ile değil; erişilebilir mikrogözenekler, korunmuş sp^2 karbon sürekliliği ve Ti-kusur arayüzlerinin oluşturduğu dengeli yapısal organizasyon ile ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

Dual-Langmuir modeli mevcut sistemlerin adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Modelde elde edilen iki farklı adsorpsiyon kapasitesi (q_{m1} ve q_{m2}) ile farklı adsorpsiyon afinitesi sabitleri (KL_1 ve KL_2), hidrojen adsorpsiyonunun enerjetik olarak birbirinden farklı en az iki adsorpsiyon bölgesinde gerçekleşebileceğini düşündürmektedir. Düşük afiniteli adsorpsiyon bölgeleri mikrogözenek dolumu ile ilişkili olabilirken, daha yüksek afiniteli bölgeler Ti-doplanmış kusur arayüzleri ve elektronik olarak modifiye olmuş fullerene bölgeleri ile ilişkili olabilir. Bu yorum, Ti dekorasyonlu fullerene sistemlerinde Ti merkezlerinin lokal adsorpsiyon bölgeleri oluşturarak moleküler H_2 adsorpsiyonunu daha güçlü ara-etkileşimlerle stabilize edebildiğini gösteren teorik çalışmalarla uyumludur (Yildirim and Ciraci, 2005; Tang et al., 2015; Barman et al., 2008), Toth modelinde elde edilen heterojenlik parametresi (t) de adsorpsiyon yüzeyinin homojen olmadığını desteklemektedir. Elde edilen tüm izoterm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, hidrojen adsorpsiyon davranışının yalnızca porozite ile açıklanamayacağı anlaşılmaktadır. Özellikle Toth ve Dual-Langmuir modellerinin üstün performansı, adsorpsiyon davranışının mikrogözenek dolumu, kusur kaynaklı elektronik pertürbasyonlar ve Ti-arayüz kontrollü adsorpsiyon bölgelerinin ortak etkisiyle şekillenebileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle optimum kriyojenik hidrojen depolama performansının yalnızca yüksek yüzey alanı ile değil; erişilebilir mikrogözenek yapısı, kontrollü kusur organizasyonu ve elektronik olarak aktif Ti-karbon arayüzlerinin dengeli biçimde tasarlanmasıyla ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-Y-C60 örneklerinde gözlenen yüksek hidrojen depolama performansı, kontrollü kusur organizasyonu, dengeli Ti dağılımı ve grafen-fulleren arayüzünde gelişen elektronik modülasyon ile ilişkili görünmektedir. Bu örneklerin sırasıyla yaklaşık 3,09 wt,% ve 2,86 wt,% excess hidrojen depolama kapasitesine ulaşması, fullerene tabanlı deneysel sistemlerde arayüz kontrollü heterojen adsorpsiyon bölgelerinin

etkili olabileceğini göstermektedir. Ayrıca mevcut sistemlerin performansının, klasik fulleren sistemlerine kıyasla belirgin biçimde daha yüksek olması; buna karşılık bazı idealize teorik modellerde öngörülen maksimum kapasite değerlerinin altında kalması, gerçek sistemlerde arayüz erişilebilirliği, dopant stabilitesi ve kusur organizasyonunun belirleyici rol oynadığını göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde bu çalışma, fulleren tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde klasik “yüksek yüzey alanı = yüksek depolama kapasitesi” yaklaşımının ötesine geçilmesi gerektiğini göstermektedir. Sonuçlar, gelecekte yüksek performanslı karbon tabanlı hidrojen depolama materyallerinin geliştirilmesinde yalnızca porozite optimizasyonunun değil; kusur organizasyonu, dopant stabilizasyonu ve arayüz kontrollü elektronik yapı mühendisliğinin birlikte tasarlanmasının kritik öneme sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu yaklaşım, fulleren türevli hidrojen depolama sistemlerinde elektronik olarak heterojenleşmiş arayüz adsorpsiyon bölgelerinin önemli rol oynayabileceğini desteklemektedir.

Tablo 3.15: Grafen, Ti-doplanmış fullerenler ve grafen/Ti-doplanmış fulleren hibrit sistemlerinde hidrojen adsorpsiyonunun nonlinear izoterm parametreleri

Örnekler	$q_{e,exp}$ (mmol/g)	Langmuir			Freundlich R^2	Temkin R^2	Toth				Dual Langmuir				
		$q_m=q_{e,cal}$ (mmol/g)	K_L (1/bar)	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
Grafen	5,736	6,348	0,26	0,9959	0,9580	0,8571	7,107	0,33	0,74	0,9979	0,76	3,39	5,84	0,18	0,9989
Ti-C60	2,039	3,173	0,04	0,9995	0,9871	0,5323	46,136	0,02	0,23	0,9908	0,00	15,52	3,17	0,04	0,9995
Grafen-Y1-Ti-C60	8,214	8,165	0,37	0,9772	0,9835	0,8991	14,804	2,45	0,33	0,9994	2,79	3,72	6,63	0,11	0,9995
Grafen-Y25-Ti-C60	9,084	8,853	0,33	0,9653	0,9905	0,8674	17,050	2,47	0,32	0,9986	3,20	3,41	7,66	0,08	0,9996
Grafen-Y5-Ti-C60	7,983	7,871	0,37	0,9733	0,9835	0,8895	14,180	2,15	0,34	0,9995	2,78	3,40	6,42	0,10	0,9998
Ti-K-C60	2,875	3,203	0,16	0,9891	0,9790	0,8983	5,093	0,28	0,48	0,9976	0,44	3,28	3,08	0,09	0,9995
Grafen-Y1-Ti-K-C60	9,557	9,303	0,71	0,9648	0,9764	0,9189	15,609	10,99	0,31	0,9981	3,46	11,01	6,96	0,19	0,9992
Grafen-Y25-Ti-K-C60	9,642	9,282	0,65	0,9603	0,9788	0,9387	17,501	15,78	0,27	0,9986	3,44	11,60	7,12	0,16	0,9992
Grafen-Y5-Ti-K-C60	9,758	9,391	0,61	0,9649	0,9843	0,9202	19,438	19,89	0,25	0,9987	3,04	21,44	7,52	0,18	0,9979

3.3.2.2 Kinetik analiz

Şekil 3.21’deki kinetik veriler incelendiğinde, tüm örneklerde hidrojen adsorpsiyonunun ilk saniyelerde oldukça hızlı gerçekleştiği ve ardından dengeye daha yavaş yaklaşan ikinci bir rejime geçtiği görülmektedir. Bu davranış, adsorpsiyon sürecinin tek aşamalı homojen bir mekanizma ile açıklanamayacağını ve farklı adsorpsiyon afinitelerine sahip bölgelerin süreç boyunca ardışık katkılar verdiğini göstermektedir. Özellikle grafen-temelli hibrit yapılarda gözlenen yüksek başlangıç adsorpsiyon hızları, erişilebilir mikrogözenek yapısı ile Ti–fulleren–grafen arayüzlerinde gelişen heterojen adsorpsiyon bölgelerinin hidrojen molekülleri için daha uygun adsorpsiyon ortamları oluşturduğunu düşündürmektedir. Karbon bazlı adsorbentlerde hidrojen adsorpsiyonunun ilk aşamada hızlı yüzey adsorpsiyonu, daha sonraki aşamalarda ise gözenek içi taşınım süreçleri ile ilerlediği daha önce de rapor edilmiştir (Bicil,2026).

Kinetik eğriler karşılaştırıldığında, özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örneklerinin hem daha yüksek denge adsorpsiyon kapasitesi hem de daha hızlı adsorpsiyon dinamiği sergilediği görülmektedir. Bu sonuç, optimum Ti-doplanmış fulleren oranlarında oluşturulan arayüz yapılarının yalnızca toplam hidrojen depolama kapasitesini değil, aynı zamanda adsorpsiyon kinetiğini de geliştirdiğini göstermektedir. Buna karşılık daha yüksek katkı oranlarında (Y5 serileri) adsorpsiyon hızının kısmen azalması ve dengeye ulaşımın daha geniş zaman aralıklarına yayılması, aşırı Ti-doplanmış fulleren yüklemesinin arayüz erişilebilirliği ve gözenek sürekliliği üzerinde sınırlayıcı etkiler oluşturabileceğini düşündürmektedir. Bu davranış, önceki bölümlerde tartışılan kontrollü arayüz organizasyonu yaklaşımıyla uyumludur.

Farklı basınçlarda gerçekleştirilen kinetik deneyler birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 3.21). Basınç artışıyla birlikte hem hidrojen depolama kapasitesinin hem de adsorpsiyon rejiminin belirgin biçimde değiştiği görülmektedir. Düşük basınç bölgesinde adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleşmesi, yüksek afiniteli adsorpsiyon bölgelerinin ilk adsorpsiyon basamaklarında baskın olduğunu göstermektedir. Buna karşılık yüksek basınçta dengeye yaklaşımın daha kademeli hale gelmesi, daha geniş gözenek ağlarının ve daha düşük enerjili adsorpsiyon bölgelerinin sürece dahil olduğunu düşündürmektedir. Özellikle Ti-K-C60 tabanlı hibritlerde düşük basınç bölgesinde gözlenen hızlı başlangıç adsorpsiyonu, kusur bölgelerinde gelişen lokal yapısal heterojenliklerin hidrojen molekülleri için daha yüksek başlangıç adsorpsiyon afinitesi oluşturabileceğini göstermektedir.

Tüm örneklerde adsorpsiyonun kısa süre içerisinde büyük ölçüde tamamlanması, mevcut sistemlerin hızlı hidrojen depolama uygulamaları açısından önemli avantajlar sunduğunu göstermektedir, mevcut sistemlerde adsorpsiyon davranışının baskın olarak fiziksel adsorpsiyon karakteri taşıdığı; ancak Ti-kusur-grafen arayüzlerinde gelişen lokal etkileşimler nedeniyle adsorpsiyon afinitesinin belirgin biçimde güçlendiği anlaşılmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca yüzey alanı ile değil, heterojen adsorpsiyon bölgeleri ve arayüz kontrollü enerji dağılımlarıyla birlikte şekillendiği görülmektedir.

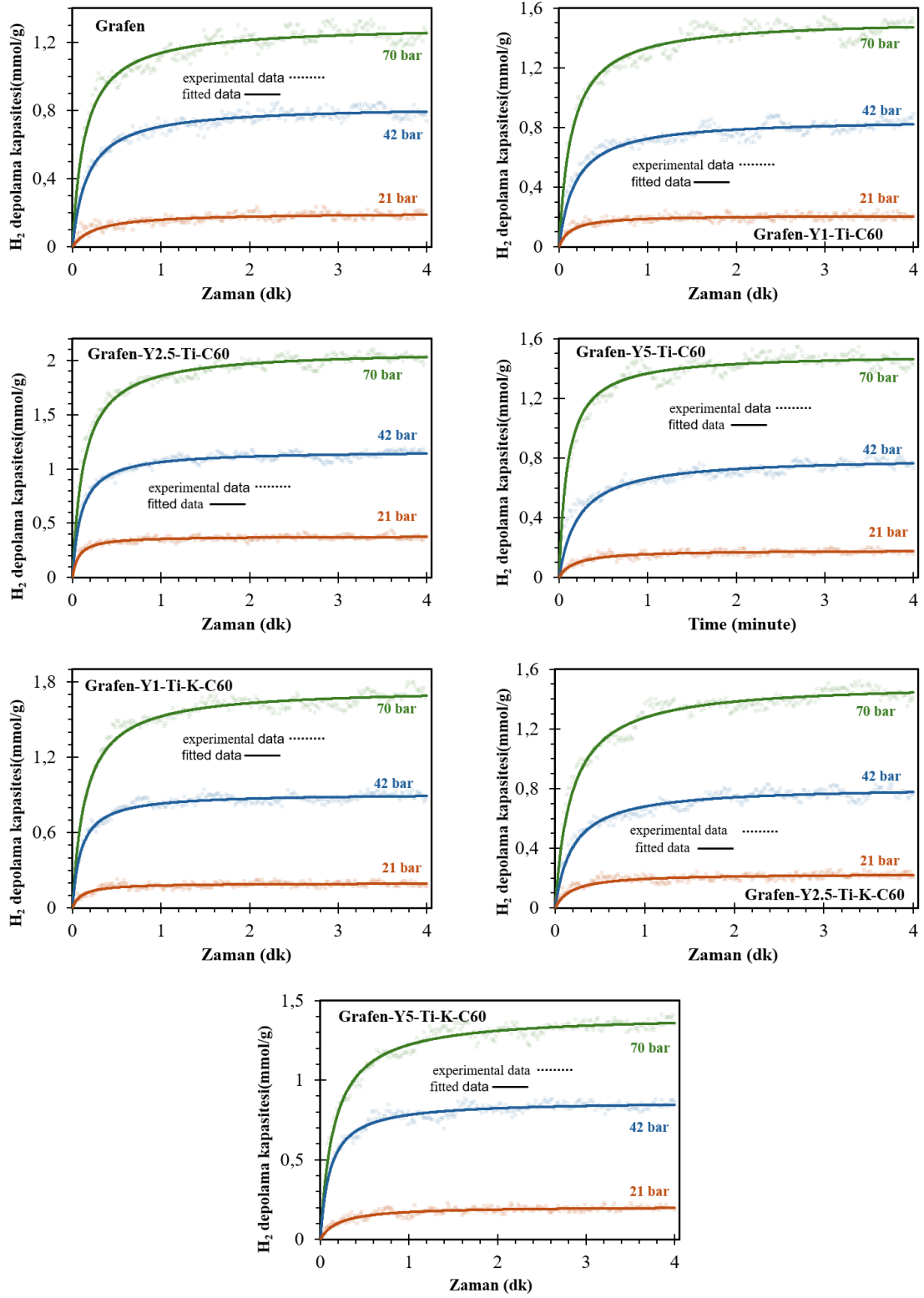
Hidrojen adsorpsiyon kinetiğinin daha ayrıntılı anlaşılabilmesi amacıyla deneysel veriler Tablo 3.16’da verilen yalancı birinci derece (PFO), yalancı ikinci derece (PSO) ve Elovich kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde (Tablo 3.16). Tüm örneklerde deneysel verilerin PFO modeline kıyasla daha yüksek doğrulukla PSO modeli tarafından temsil edildiği görülmektedir. Özellikle PSO modeli için elde edilen yüksek korelasyon katsayıları ($R^2 \approx 0,99$) ile deneysel ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri arasındaki yakın uyum, adsorpsiyon kinetiğinin erişilebilir adsorpsiyon bölgeleri ve heterojen yüzey karakteri tarafından güçlü biçimde etkilendiğini göstermektedir. PSO modeline yüksek uyumun, enerjetik olarak eşdeğer olmayan adsorpsiyon bölgeleri ile erişilebilir arayüz yapılarının oluşturduğu kompleks adsorpsiyon dinamiklerini yansıttığı düşünülmektedir.

Kinetik parametreler açısından özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örneklerinin dikkat çekici biçimde daha yüksek kinetik performans sergilediği görülmektedir. Bu örneklerde deneysel ve hesaplanan q_e değerleri arasındaki yakın uyum ile daha yüksek k_2 değerleri, hidrojen moleküllerinin aktif adsorpsiyon bölgelerine daha hızlı erişebildiğini göstermektedir. Bu durum, kontrollü kusur organizasyonu ile korunmuş sp^2 karbon sürekliliğinin yalnızca adsorpsiyon kapasitesini değil, adsorpsiyon kinetiğini de optimize ettiğini düşündürmektedir.

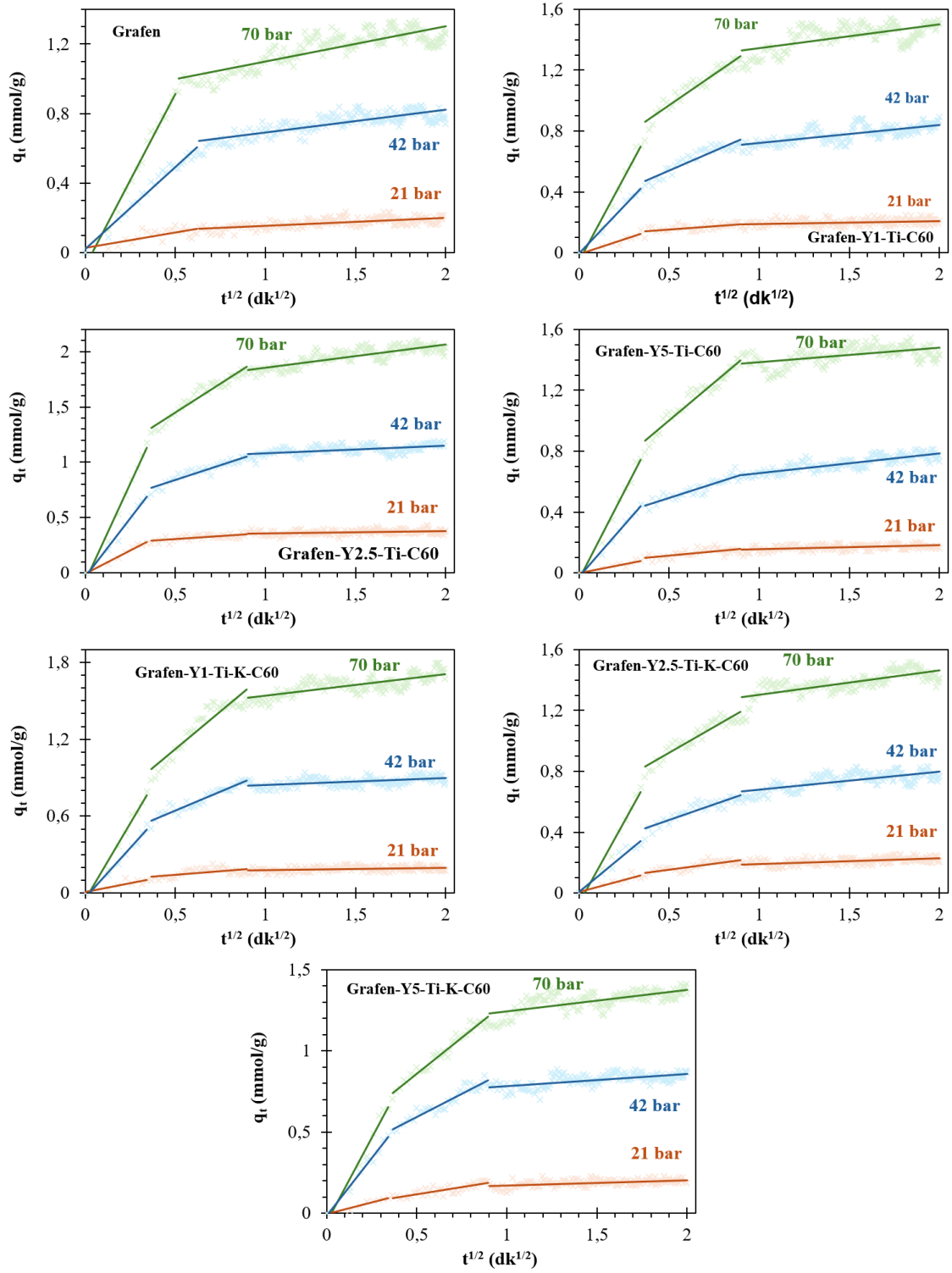
Elovich modeli sonuçları da mevcut sistemlerde hidrojen adsorpsiyonunun heterojen yüzey karakteri taşıdığını desteklemektedir (Tablo 3.16). Özellikle grafen/fulleren hibritlerinde Elovich modeline ait nispeten yüksek R^2 değerleri, adsorpsiyon bölgelerinin enerjisel olarak eşdeğer olmadığını ve adsorpsiyon sürecinin çoklu adsorpsiyon ortamlarında gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, Raman analizlerinde belirlenen kusur temelli yapısal yeniden

düzenlenme davranışı ile birlikte değerlendirildiğinde, Ti–kusur–grafen arayüzlerinde farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip çoklu aktif bölgelerin geliştiğini düşündürmektedir.

Hidrojen adsorpsiyon mekanizmasının taşınım kontrollü bileşenlerini değerlendirebilmek amacıyla deneysel veriler Tablo 3.12’de verilen Weber–Morris, Boyd ve Avrami kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 3.23, Tablo 3.16). Şekil 3.23’deki örneklere ait Weber–Morris grafikleri incelendiğinde tüm örneklerde belirgin biçimde çoklu lineer bölgelerin olduğu görülmektedir. Özellikle grafen hariç üç farklı lineer rejimin ortaya çıkması, adsorpsiyon sürecinin farklı kinetik aşamalar üzerinden ilerlediğini göstermektedir. İlk lineer bölge hızlı yüzey/arayüz adsorpsiyonunu temsil ederken, ikinci bölge daha yavaş gözenek içi taşınım süreçleri ile ilişkilidir. Üçüncü bölge ise denge adsorpsiyonuna yaklaşım aşamasını temsil etmektedir (Turhan et al 2026a, Turhan et al 2026b). Özellikle yüksek basınç koşullarında üçüncü bölgenin daha belirgin hale gelmesi, basınç arttıkça daha geniş gözenek ağlarının adsorpsiyon sürecine katıldığını düşündürmektedir. Weber–Morris doğrularının hiçbir örnekte tam olarak orijinden geçmemesi, intraparticle diffusion mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğine önemli katkı verdiğini ancak tek başına hız sınırlayıcı basamak olmadığını göstermektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca gözenek içi difüzyonla değil, yüzey adsorpsiyonu ve arayüz kontrollü taşınım süreçleriyle birlikte şekillendiğini ortaya koymaktadır. Boyd modeli sonuçları da bu yorumu desteklemekte olup, gözenek içi taşınımın önemli ancak tek baskın mekanizma olmadığını göstermektedir (Tablo 3.16). Özellikle Ti katkılı hibritlerde gözlenen daha kompleks kinetik davranış, Ti–kusur–grafen arayüzlerinde gelişen lokal enerji heterojenliğinin adsorpsiyon kinetiğini belirgin biçimde modifiye edebildiğini düşündürmektedir, Avrami modeli sonuçları da adsorpsiyon kinetiğinin ideal tek aşamalı bir süreçten sapma gösterdiğini ortaya koymaktadır (Tablo 3.16). Özellikle n_{Av} parametresinin çoğu örnekte 1’den farklı olması, adsorpsiyon ilerleyişinin homojen olmayan kinetik davranış sergilediğini düşündürmektedir. Ayrıca Avrami kinetik sabitlerinin özellikle optimum performans gösteren hibritlerde daha yüksek olması, kontrollü arayüz organizasyonunun adsorpsiyon ilerleyişinin kinetik verimliliğini artırabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.22: Kinetik fit grafiği



Şekil 3.23: Farklı basınçlarda fulleren tabanlı sistemler için hidrojen adsorpsiyonunun Weber–Morris intrapartikül difüzyon eğrileri

Tablo 3.16: Grafen, Ti-doplanmış fulleren ve grafen/Ti-doplanmış fulleren hibrit sistemlerinde hidrojen adsorpsiyon kinetiğine ait çoklu model parametreleri

Örnek	Basınç (bar)	PFO R ²	R ²	PSO			Elovich R ²	Boyd R ²	R ² ₁	k _{int1}	Weber-Morris				Avrami		
				q _{e,exp}	q _{e,cal}	k ₂					R ² ₂	k _{int2}	R ² ₃	k _{int3}	R ²	n _{Av}	K _{Av}
Grafen	70	0,4956	0,9942	1,335	1,298	5,43	0,8716	0,5018	0,9593	1,861	0,7074	0,535	0,4432	0,143	0,7988	0,443	1,77
	42	0,5700	0,9926	0,854	0,828	6,97	0,8969	0,5488	0,9762	1,072	0,8972	0,495	0,4805	0,102	0,8349	0,452	1,63
	21	0,4543	0,9492	0,262	0,200	19,45	0,6648	0,4970	0,8335	0,387	0,2416	0,078	0,2715	0,039	0,6381	0,325	0,90
Grafen-Y1-Ti-C60	70	0,5619	0,9942	1,546	1,526	4,52	0,8846	0,5090	0,9718	2,212	0,9110	0,822	0,3925	0,157	0,8286	0,470	1,85
	42	0,1154	0,9908	0,891	0,859	6,27	0,8708	0,5599	0,9840	1,250	0,8689	0,513	0,5109	0,120	0,6914	0,410	1,62
	21	0,2848	0,9644	0,265	0,212	36,41	0,5680	0,3274	0,8959	0,389	0,3601	0,088	0,0919	0,019	0,5101	0,258	1,17
Grafen-Y2,5-Ti-C60	70	0,7459	0,9982	2,113	2,097	3,68	0,8963	0,5116	0,9832	3,545	0,9317	1,037	0,6884	0,208	0,9045	0,416	1,99
	42	0,6013	0,9962	1,211	1,169	8,53	0,8333	0,4341	0,9818	2,125	0,9040	0,534	0,2865	0,066	0,8189	0,357	1,95
	21	0,3217	0,9898	0,439	0,380	37,24	0,6584	0,3344	0,9681	0,841	0,4150	0,105	0,0908	0,019	0,5794	0,215	1,55
Grafen-Y5-Ti-C60	70	0,5181	0,9960	1,580	1,498	6,91	0,8289	0,4170	0,9810	2,297	0,9449	0,993	0,2637	0,094	0,8084	0,380	1,80
	42	0,7821	0,9930	0,836	0,807	5,61	0,9339	0,6671	0,9834	1,357	0,8601	0,382	0,7151	0,129	0,8949	0,397	1,51
	21	0,3769	0,9680	0,209	0,183	30,86	0,6825	0,4150	0,8847	0,234	0,4270	0,109	0,1922	0,025	0,6311	0,369	1,29
Grafen-Y1-Ti-K-C60	70	0,6679	0,9958	1,811	1,750	3,86	0,8639	0,4774	0,9770	2,389	0,8721	1,178	0,5627	0,171	0,8522	0,412	1,71
	42	0,4927	0,9955	0,958	0,912	11,14	0,7783	0,3829	0,9740	1,558	0,9256	0,594	0,2650	0,055	0,7447	0,344	1,87
	21	0,1755	0,9676	0,233	0,198	48,47	0,5272	0,2742	0,6857	0,280	0,3086	0,114	0,1195	0,021	0,4284	0,278	1,40
Grafen-Y2,5-Ti-K-C60	70	0,6797	0,9960	1,524	1,509	3,60	0,9140	0,5638	0,9601	2,145	0,8828	0,682	0,5428	0,159	0,8808	0,473	1,70
	42	0,5488	0,9912	0,834	0,815	6,16	0,9093	0,5962	0,9355	0,978	0,8336	0,414	0,5080	0,119	0,8318	0,473	1,59
	21	0,4157	0,9713	0,271	0,231	23,27	0,6402	0,4193	0,8072	0,324	0,6275	0,153	0,3049	0,037	0,5921	0,287	1,23
Grafen-Y5-Ti-K-C60	70	0,7002	0,9972	1,436	1,412	4,56	0,8998	0,5204	0,9613	2,076	0,9642	0,886	0,4936	0,133	0,8914	0,449	1,76
	42	0,3996	0,9963	0,887	0,869	10,28	0,8310	0,4462	0,9763	1,418	0,9147	0,571	0,4118	0,076	0,7497	0,401	2,02
	21	0,3885	0,9755	0,233	0,207	23,14	0,7326	0,4641	0,9397	0,291	0,7001	0,177	0,2931	0,033	0,6672	0,377	1,27

Genel değerlendirme yapıldığında grafen/Ti-doplanmış fulleren nanohibritlerinde hidrojen adsorpsiyonunun yalnızca yüzey alanı veya toplam gözenek hacmi ile açıklanamayacağını görölmektedir. Tüm veriler incelendiğinde kontrollü kusur organizasyonu, heterojen adsorpsiyon enerjileri, dengeli Ti stabilizasyonu ve grafen–fulleren arayüzlerinde gelişen elektronik yeniden organizasyonun birlikte çalışarak hidrojen adsorpsiyon davranışını belirlediğini ortaya koymaktadır, Bu nedenle mevcut sistemlerde optimum kriyojenik hidrojen depolama performansının yalnızca porozite optimizasyonu ile değil; elektronik olarak erişilebilir arayüz bölgelerinin kontrollü biçimde tasarlanması ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

3.4 Sonuçlar

Bu tez kapsamında fulleren tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde kusur mühendisliği, Ti katkılama ve grafen hibritleşmesinin hidrojen adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri sistematik ve bütüncül bir yaklaşımla araştırılmıştır, Çalışmanın ilk aşamasında C60, kusurlu fulleren (K-C60) ve Ti-doplanmış kusurlu fulleren sistemleri sentezlenmiş; ikinci aşamada ise bu yapıların grafen ile hibritleştirilmesiyle oluşturulan grafen/Ti-doplanmış fulleren nanohibritlerinin hidrojen depolama performansları değerlendirilmiştir, Yapısal, tekstürel, morfolojik, spektroskopik, termal, izotermal ve kinetik analizlerin birlikte değerlendirilmesiyle hidrojen depolama mekanizmasını kontrol eden temel parametreler ortaya konmuştur.

XRD, Raman, FTIR, SEM/EDX, ve TG analizleri, kusur oluşumu ve Ti katkısının karbon ağında yalnızca yapısal değişiklikler oluşturmadığını; aynı zamanda yüzey kimyasını, lokal elektronik çevreyi, morfolojik organizasyonu ve termal davranışı da etkilediğini göstermiştir. Kusur mühendisliği mikrogözenek oluşumunu ve aktif adsorpsiyon merkezlerinin sayısını artırırken, Ti katkısı karbon yapısı üzerinde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmaktan ziyade mevcut kusur bölgelerinin elektronik özelliklerini modifiye etmiş ve hidrojen ile etkileşim potansiyelini güçlendirmiştir. Raman analizlerinde gözlenen I_D/I_G değişimleri, hidrojen adsorpsiyon performansının yalnızca toplam kusur yoğunluğuna bağlı olmadığını; kontrollü kusur organizasyonu ve korunmuş sp^2 karbon sürekliliğinin de kritik öneme sahip olduğunu göstermiştir.

Tekstürel analizler, kusur oluşumu ve grafen ile hibritleşmenin erişilebilir mikro/mezogözenek ağını geliştirdiğini ortaya koymuştur, Bununla birlikte hidrojen

depolama kapasitesinin en yüksek yüzey alanına sahip örneklerde elde edilmemesi, performansın yalnızca BET yüzey alanı ile açıklanamayacağını göstermiştir. Bu durum, hidrojen depolama performansının yalnızca porozite miktarıyla değil, gözenek erişilebilirliği ve aktif merkezlerin enerjetik özellikleriyle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Hidrojen adsorpsiyon sonuçları, Ti-doplanmış kusurlu fulleren ve grafen/Ti-doplanmış fullerene nanohibrit sistemlerinin saf fulleren yapılarından daha yüksek performans sergilediğini ortaya koymuştur. Özellikle Grafen-Y2,5-Ti-C60 ve Grafen-Y2,5-Ti-K-C60 örnekleri sırasıyla yaklaşık ağırlıkça % 3,09 ve % 2,86 hidrojen depolama kapasitesine ulaşarak en başarılı sistemler olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, grafen–fulleren arayüzlerinin oluşturduğu yeni adsorpsiyon bölgelerinin ve Ti ile stabilize edilmiş kusur merkezlerinin hidrojen depolama performansını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

İzoterm modelleme sonuçları ile tüm sistemlerde adsorpsiyonun homojen yüzey varsayımıyla açıklanamayacağını ve enerjetik olarak heterojen aktif merkezlerin baskın rol oynadığını ortaya koymuştur. İzosterik adsorpsiyon ısıları sonuçları, hidrojen depolamanın genel olarak fızisorpsiyon karakterini koruduğunu ancak kusur ve Ti katkısı ile adsorpsiyon enerjisinin belirgin şekilde güçlendiğini göstermiştir. Kinetik analizler (PSO, Elovich, Weber–Morris, Boyd ve Avrami) ise hidrojen adsorpsiyonunun hızlı başlangıç adsorpsiyonu, gözenek içi difüzyon ve dengeye yaklaşım basamaklarından oluşan çok aşamalı bir süreç olduğunu doğrulamıştır.

Tez kapsamında elde edilen tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde, fulleren tabanlı hidrojen depolama sistemlerinde klasik “yüksek yüzey alanı = yüksek depolama kapasitesi” yaklaşımının tek başına yeterli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle bazı sistemlerde gözlenen Chahine-benzeri yüzey alanı–adsorpsiyon ilişkisinden sapmalar, hidrojen depolama davranışının yalnızca erişilebilir yüzey alanı ile açıklanamayacağını göstermektedir. Bunun yerine optimum performansın; erişilebilir mikrogözenek ağı, kontrollü kusur mimarisi, dengeli Ti stabilizasyonu, metal–karbon etkileşimleri ve elektronik olarak heterojenleşmiş arayüz bölgelerinin birlikte oluşturduğu sinerjik yapıdan kaynaklandığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez, fulleren tabanlı hidrojen depolama malzemelerinde performansın tek bir parametrenin optimizasyonu ile değil, kusur mühendisliği, arayüz tasarımı ve elektronik yapı modülasyonunun eę zamanlı olarak kontrol edilmesiyle artırılabilceğini ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, karbon temelli yeni nesil hidrojen depolama malzemelerinin tasarımında yalnızca porozite optimizasyonuna odaklanan geleneksel yaklaşımların ötesine geçilmesi gerektiğini göstermekte; kontrollü kusur-arayüz mühendisliğinin ve dopant destekli elektronik yapı düzenlemesinin gelecekteki yüksek performanslı hidrojen depolama sistemleri için önemli tasarım stratejileri sunduğunu ortaya koymaktadır.

4. KAYNAKLAR

- Alkan, M., & Dogan, M.** (2003). Adsorption kinetics of Victoria blue onto perlite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(5), 418-425.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., & Doğan, M.** (2004). Removal of acid yellow 49 from aqueous solution by adsorption. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13 (11a), 1112-1121.
- Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Demirbaş, Ö., and Turan, P.** (2008). Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 213-223.
- Araujo, P. T., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S.** (2012). Defects and impurities in graphene-like materials. *Materials Today*, 15(3), 98-109.
- Bader, N., and Ouederni, A.** (2016). Optimization of biomass-based carbon materials for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 5, 77-84.
- Balasubramanian, K., and Burghard, M.** (2005). Chemically functionalized carbon nanotubes. *small*, 1(2), 180-192.
- Bao, D., Gao, P., Shen, X., Chang, C., Wang, L., Wang, Y., and Yang, P.** (2014). Mechanical ball-milling preparation of fullerene/cobalt core/shell nanocomposites with high electrochemical hydrogen storage ability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4), 2902-2909.
- Barman, S., Sen, P., and Das, G. P.** (2008). Ti-decorated doped silicon fullerene: a possible hydrogen-storage material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19963-19968.
- Bentzen, J., Pedersen, A., and Kj  ller, J.** (2001). Screening of hydrogen storage media applying high pressure thermogravimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(3), 859-866.
- Beyli, P. T., Doğan, M., Bicil, Z., Turhan, Y., Yanmaz, E., and Kizilduman, B. K.** (2025). Hydrogen Storage Performance of Sunflower Stalk-Derived Activated Carbons Produced via ZnCl₂ and KOH Activation. *Energy Storage*, 7(6), e70260.
- Bicil, Z.** (2021). Karbon   cerikli malzemelerin hazırlanması ve gaz depolama özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi. Türkiye.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bicil, Z.** (2026). Adsorption kinetics and mechanism of hydrogen on pristine and functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Fuel*, 403, 136130.
- Bicil, Z., and Dogan, M.** (2021). Characterization of activated carbons prepared from almond shells and their hydrogen storage properties. *Energy & Fuels*, 35(12), 10227-10240.
- Biedunkiewicz, A., Gordon, N., Straszko, J., and Tamir, S.** (2007). Kinetics of thermal oxidation of titanium carbide and its carbon nano-composites in dry air atmosphere. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 88(3), 717-722.
- Blackman, J. M.** (2005). High pressure hydrogen storage on carbon materials for mobile applications, Doktora Tezi, Nottingham Üniversitesi.
- Canales, M., Ramírez-de-Arellano, J. M., Arellano, J. S., and Magaña, L. F.** (2022). Ab Initio Study of the Interaction of a Graphene Surface Decorated with a Metal-Doped C30 with Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Methane, and Ozone. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(9), 4933.
- Chahine, R., and Bose, T. K.** (1994). Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 19(2), 161-164.
- Chai, Z., Liu, L., Liang, C., Liu, Y., and Wang, Q.** (2024). Insight into the Reversible Hydrogen Storage of Titanium-Decorated Boron-Doped C20 Fullerene: A Theoretical Prediction. *Molecules*, 29(19), 4728.
- Dai, W., Xiao, M., Chen, M. Q., Xu, J. J., and Tang, Y. J.** (2016). A simulation study on the hydrogen storage properties of fullerene family molecules C_x (x= 5 6, 6 0, 7 0) and their hydrides. *Modern Physics Letters B*, 30(22), 1650303.
- David, E.** (2005). An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of materials processing technology*, 162, 169-177.
- Deniz, C. U., Mert, H., and Baykasoglu, C.** (2021). Li-doped fullerene pillared graphene nanocomposites for enhancing hydrogen storage: A computational study. *Computational Materials Science*, 186, 110023.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dillon, A. C., and Heben, M. J.** (2001). Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A*, 72(2), 133-142.
- Dillon, A. C., Whitney, E., Engtrakul, C., Curtis, C. J., O'Neill, K. J., Parilla, P. A., and Zhang, S. B.** (2007). Novel organometallic fullerene complexes for vehicular hydrogen storage. *physica status solidi (b)*, 244(11), 4319-4322.
- Doğan, E. E., Tokcan, P., and Kizilduman, B. K.** (2018). Storage of hydrogen in activated carbons and carbon nanotubes. *Advances in Materials Science*, 18(4), 5-16.
- Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y., and Özmetin, C.** (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3), 89-101.
- Doğan, M., Kalafat, M. Y., Kizilduman, B. K., Bicil, Z., Turhan, Y., Yanmaz, E., and Duman, B.** (2025a). Hydrogen storage analysis of fullerene and defective fullerenes: The first experimental study. *Fuel*, 390, 134705.
- Doğan, M., Selek, A., Turhan, O., Kizilduman, B. K., and Bicil, Z.** (2021). Different functional groups functionalized hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. *Fuel*, 303, 121335.
- Doğan, Z. S., Doğan, E. E., Bicil, Z., and Kizilduman, B. K.** (2025b). The effect of Li-doping and doping methods to hydrogen storage capacities of some carbonaceous materials. *Fuel*, 396, 135280.
- Dong, H., Hou, T., Lee, S. T., and Li, Y.** (2015). New Ti-decorated B40 fullerene as a promising hydrogen storage material. *Scientific reports*, 5(1), 9952.
- Dubinin, M.** (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical reviews*, 60(2), 235-241.
- Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., & Casiraghi, C.** (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(8), 3925-3930.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- El Hawary, A., Hasan, S., Abd El Sttar, R., Mohamed, S., and Bassyouni, M.** (2019). A review on processing, and applications of nanocomposites. *Journal of Composites and Biodegradable Polymers*, 7, 40-50.
- Enyashin, A. N., and Seifert, G.** (2007). Titanium oxide fullerenes: electronic structure and basic trends in their stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(43), 5772-5775.
- Ez-Zahraouy, H.** (2024). Enhancing hydrogen storage properties of titanium hydride TiH₂ with vacancy defects and uniaxial strain: A first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 87, 678-685.
- Ferrari, A. C.** (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2), 47-57.
- Ferrari, A. C., and Robertson, J.** (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20), 14095.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., and Yaghi, O. M.** (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990), 424-428.
- Geylan, F. M.** (2016). Zeytin yaprağından nanoaktif karbon üretimi ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Türkiye.
- Ginzburg, B. M., Shibaev, L. A., Melenevskaja, E. Y., Pozdnjakov, A. O., Pozdnjakov, O. F., Ugolkov, V. L., and Leksovskii, A. M.** (2004). Thermal and tribological properties of fullerene-containing composite systems. Part 1. Thermal stability of fullerene-polymer systems. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 43(6), 1193-1230.
- Guo, J., Liu, Z., Liu, S., Zhao, X., and Huang, K.** (2011). High-capacity hydrogen storage medium: Ti doped fullerene. *Applied Physics Letters*, 98(2).
- Han, X., Wang, R., Kang, P., Li, W., and Wu, G.** (2024). First-Principles Study on the Influence of Crystal Structures on the Interface Properties of Graphene/Titanium Composites. *Coatings*, 14(10), 1293.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hong, Y., He, J., Zhang, C., and Wang, X.** (2022). Probing the structure of water at the interface with graphene oxide using sum frequency generation vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(3), 1471-1480.
- Horikawa, T., Suito, K., Kobayashi, M., and Onodera, A.** (2001). Time-resolved X-ray diffraction study of C60 at high pressure and temperature. *Physics Letters A*, 287(1-2), 143-151.
- Isidro-Ortega, F. J., Pacheco-Sánchez, J. H., González-Ruíz, A., and Alejo, R.** (2020). DFT study of hydrogen storage on the metallic decoration of boron substitution on zeolite templated carbon vacancy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19505-19515.
- Jawhari, A. H.** (2022). Novel nanomaterials for hydrogen production and storage: evaluating the futurity of graphene/graphene composites in hydrogen energy. *Energies*, 15(23), 9085.
- Joshua, J. J., Venkatanarayanan, P. S., and Singh, D.** (2020). A literature review on composite materials filled with and without nanoparticles subjected to high/low velocity impact loads. *Materials Today: Proceedings*, 33, 4635-4641.
- Karadaş, M., Duman, G., Doğan, M., Turhan, Y., and Karayıldırım, T.** (2026). Hydrogen storage performance of porous carbons from waste Cotton: Activation strategies, isotherm and kinetic analyses. *Fuel*, 409, 137820.
- Karataş, D., and Tekin, A.** (2025). Hydrogen storage in transition metal-loaded MCM-41: an integrated density functional theory and Monte Carlo simulation investigation. *Adsorption*, 31(8), 108.
- Kaya, D., Çanka Kılıç, F., and Öztürk, H. H.** (2021). Energy efficiency in pumps. In *Energy Management and Energy Efficiency in Industry: Practical Examples* (pp. 329-374). Cham: Springer International Publishing.
- Kayfeci, M., and Keçebaş, A.** (2019). Hydrogen storage. In *Solar hydrogen production*. Academic Press, 85-110
- Kidnay, A. J., and Hiza, M. J.** (1966). High pressure adsorption isotherms of neon, hydrogen, and helium at 76°, *Advances in Cryogenic Engineering*, 12, 730-740.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kim, Y. H., Schubert, S., Timmreck, R., Müller-Meskamp, L., and Leo, K.** (2013). Collecting the Electrons on n-Doped Fullerene C₆₀ Transparent Conductors for All-Vacuum-Deposited Small-Molecule Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(12).
- Konkhunthot, N., Photongkam, P., and Wongpanya, P.** (2019). Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping. *Applied Surface Science*, 469, 471-486.
- Kükrer, B.** (2007). Hidrojen enerjisinin gelişme potansiyeli ve Türkiye ekonomisi açısından değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Lamari, F. D., and Levesque, D.** (2011). Hydrogen adsorption on functionalized graphene. *Carbon*, 49(15), 5196-5200.
- Langmi, H. W., Book, D., Walton, A., Johnson, S. R., Al-Mamouri, M. M., Speight, J. D., and Anderson, P. A.** (2005). Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites. *Journal of alloys and compounds*, 404, 637-642.
- Langmuir, I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lapi, G., Alvani, C., Varsano, F., Kaciulis, S., Montanari, R., Varone, A., Gambini, M., and Vellini, M.** (2016). Effect of heat treatments on TiH₂: Surface composition and hydrogen release. *Materials Science Forum*, 879, 2032–2037.
- Liu, L., Yang, Y., and Zhang, Y.** (2004). A study on the electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube aqueous solution. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 24(3-4), 343-348.
- Lo, M. F., Guan, Z. Q., Ng, T. W., Chan, C. Y., and Lee, C. S.** (2015). Electronic structures and photoconversion mechanism in perovskite/fullerene heterojunctions. *Advanced Functional Materials*, 25(8), 1213-1218.
- Madito, M. J.** (2025). Revisiting the Raman disorder band in graphene-based materials: A critical review. *Vibrational Spectroscopy*, 139, 103814.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mao, J., Guo, P., Zhang, T., Zhang, S., and Liu, C.** (2020). A first-principle study on hydrogen storage of metal atoms (M= Li, Ca, Sc, and Ti) coated B40 fullerene composites. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1181, 112823
- Marin, E., and Lanzutti, A.** (2023). Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review. *Materials*, 17(1), 114.
- Marsh, H., & Reinoso, F. R.** (2006). Activated carbon. *Elsevier*.
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., and Gayathri, V. J. E. S.** (2019). Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, 1(2), e35.
- Momirlan, M., and Veziroglu, T. N.** (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 6(1-2), 141-179.
- Mortazavi, B.** (2023). Structural, electronic, thermal and mechanical properties of C60-based fullerene two-dimensional networks explored by first-principles and machine learning. *Carbon*, 213, 118293.
- Murray, L. J., Dincă, M., and Long, J. R.** (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294-1314.
- Nikonova, R. M., Larionova, N. S., and Lad'yanov, V. I.** (2023). Decomposition of fullerite during the high-temperature heating. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 31(4), 336-348.
- Punjabi, P. B., Ameta, R., & Gupta, S. (Eds.).** (2023). Graphene-based carbocatalysts: synthesis, properties and applications. *Bentham Science Publishers*.
- Ramirez-de-Arellano, J. M., Canales, M., and Magaña, L. F.** (2021). Carbon nanostructures doped with transition metals for pollutant gas adsorption systems. *Molecules*, 26(17), 5346.
- Rao, N., Singh, R., and Bashambu, L.** (2021). Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. *Materials Today: Proceedings*, 44, 608-614.
- Rao, N., Singh, R., and Bashambu, L.** (2021). Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. *Materials Today: Proceedings*, 44, 608-614.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ravi, S., and Vadukumpully, S.** (2016). Sustainable carbon nanomaterials: Recent advances and its applications in energy and environmental remediation. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 835-856.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., and Yaghi, O. M.** (2003). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300(5622), 1127-1129.
- Rouquerol, J., and Rouquerol, F.** (2014). Adsorption by powders and porous solids. In F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, & G. Maurin (Eds.), *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. Academic Press*, (2nd ed., pp. 105–158).
- Sádovská, G., Honcová, P., Morávková, J., Jirka, I., Vorokhta, M., Pilař, R., and Sazama, P.** (2023). The thermal stability of carbon materials in the air: Quantitative structural investigation of thermal stability of carbon materials in air. *Carbon*, 206, 211-225.
- Schettino, V., Remigio Salvi, P., Bini, R., and Cardini, G.** (1994). On the vibrational assignment of fullerene C₆₀. *The Journal of Chemical Physics*, 101(12), 11079–11081.
- Shalabi, A. S., El Mahdy, A. M., and Taha, H. O.** (2013). The effect of c-vacancy on hydrogen storage and characterization of H₂ modes on Ti functionalized C₆₀ fullerene a first principles study. *Journal of molecular modeling*, 19(3), 1211-1225.
- Shalabi, A. S., El Mahdy, A. M., and Taha, H. O.** (2013). The effect of c-vacancy on hydrogen storage and characterization of H₂ modes on Ti functionalized C₆₀ fullerene a first principles study. *Journal of molecular modeling*, 19(3), 1211-1225.
- Sozykin, S. A., & Beskachko, V. P.** (2024). Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 18(1), 142–149.
- Srinivas, G., Zhu, Y., Piner, R., Skipper, N., Ellerby, M., and Ruoff, R.** (2010). Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*, 48(3), 630-635.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Srinivasan, S., Demirocak, D. E., Kaushik, A., Sharma, M., Chaudhary, G. R., Hickman, N., and Stefanakos, E.** (2020). Reversible hydrogen storage using nanocomposites. *Applied Sciences*, 10(13), 4618.
- Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörisen, L., and Wolf, G.** (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of power sources*, 159(2), 781-801.
- Tan, C. W., Tan, K. H., Ong, Y. T., Mohamed, A. R., Zein, S. H. S., and Tan, S. H.** (2012). Energy and environmental applications of carbon nanotubes. *Environmental Chemistry Letters*, 10(3), 265-273.
- Tang, C., Chen, S., Zhu, W., Kang, J., He, X., and Zhang, Z.** (2015). Transition metal Ti coated porous fullerene C₂₄B₂₄: potential material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), 16271-16277.
- Tang, W., Zhang, J., Wu, J., Shao, J., Ding, P., Hou, G., and Chen, X.** (2020). Mechanical properties and enhancement mechanisms of titanium-graphene nanocomposites. *Acta Mechanica Sinica*, 36(4), 855.
- Tarhan, C., and Çil, M. A.** (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage*, 40, 102676.
- Thodupunoori, H., and Haldar, P.** (2025). Investigation of storage of molecular hydrogen on the surface of transition metal (Cu, Ni, Sc, Ti, and Y) doped B₄₀ fullerene-A first principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 141, 750-761.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Toklu, E., Güney, M. S., Işık, M., Comaklı, O., and Kaygusuz, K.** (2010). Energy production, consumption, policies and recent developments in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(4), 1172-1186.
- Trömel, M.** (2010). Zur Kristallchemie von Graphen und Graphit. *Structural Science*, 66(1), 81-83.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Turhan, Y., Duman, B., Doğan, M., Yanmaz, E., Bicil, Z., and Kızılduman, B. K.** (2026b). 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., and Kızılduman, B. K.** (2026a). Enhanced hydrogen storage in lithium-doped defective fullerenes: Experimental optimization, adsorption mechanisms, and kinetic–isotherm modeling. *Diamond and Related Materials*, 113399.
- Usman, M. R.** (2022). Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743.
- Velarde-Salcedo, M. V., Gallo, M., and Guirado-López, R. A.** (2018). Low hydroxylated fullerenes: Stability, thermal behavior, and vibrational properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(24), 13117-13129.
- Wang, J. C., Murphy, R. W., Chen, F. C., Loutfy, R. O., Veksler, E., and Li, W.** (1998). Hydrogen Storage in Fullerenes and in an organic hydride. *Oak Ridge National Lab.*, (No. ORNL/CP--98362; CONF-980440--).
- Wang, J., and Guo, X.** (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Wang, W. H., and Wang, W. K.** (1996). Interactions between the interface of titanium and fullerene. *Journal of applied physics*, 79(1), 149-152.
- Woo, Y., Kim, B. S., Lee, J. W., Park, J., Cha, M., Takeya, S., and Yoon, J. H.** (2018). Enhanced hydrogen-storage capacity and structural stability of an organic clathrate structure with fullerene (C60) guests and lithium doping. *Chemistry of Materials*, 30(9), 3028-3039.
- Yalcinkaya, F. N., Doğan, M., Bicil, Z., and Kizilduman, B. K.** (2024). Effect of functionalization and Li-doping methods to hydrogen storage capacities of MWCNTs. *Fuel*, 372, 132274.
- Yalçinkaya, F. N.** (2024). Fonksiyonelize karbon nanotüplerin enerji ve biyoteknoloji alanındaki uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Türkiye.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, R. T.** (2003). Adsorbents: fundamentals and applications. *John Wiley & Sons*.
- Yildirim, T., and Ciraci, S.** (2005). Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. *Physical review letters*, 94(17), 175501.
- Yuca, N.** (2010), Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle saflaştırılması, Yüksek Lisan Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Zagler, G., Trentino, A., Mustonen, K., Mangler, C., and Kotakoski, J.** (2023). Interface effects on titanium growth on graphene. *2D Materials*, 10(4), 045025.
- Zaytseva, O., and Neumann, G.** (2016). Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 3(1), 17.
- Zhang, S., Shao, W., Rao, L., He, Q., Zhou, Y., Xing, X., and Yang, Q.** (2021). Effects of Ti doping on structure and internal stress of amorphous carbon films on the γ -Fe substrate: Molecular dynamics simulation. *Langmuir*, 37(48), 14072-14080.
- Zhang, Y., Shen, S., and Liu, Y.** (2013). The effect of titanium incorporation on the thermal stability of phenol-formaldehyde resin and its carbonization microstructure. *Polymer Degradation and Stability*, 98(2), 514-518.
- Zygouri, P., Spyrou, K., Mitsari, E., Barrio, M., Macovez, R., Patila, M., and Rudolf, P.** (2020). A facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems. *Scientific reports*, 10(1), 8244.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Şeyma ÇAM

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y, Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2026
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2024
Lise	Vali Erol Çakır Anadolu Lisesi	2020

Yayın Listesi

Çam, Ş., Doğan, M., Beyli, P. T., Doğan, S., Bicil, Z., & Kızılduman, B. K. (2025). Immobilization, optimization, characterization and kinetic properties of polyphenol oxidase to multi-walled carbon nanotube. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 55(10), 1231-1244.

Doğan, M., Doğan, S., Çam, Ş., Beyli, P. T., Bicil, Z., & Kızılduman, B. K. (2026). Immobilization and characterization of celery root peroxidase on multi-walled carbon nanotubes. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 56(3), 395-408.