

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



**BOR NİTRÜR-KARBON NANOTÜP YAPILARININ SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMADA  
KULLANIMI**

**AYŞE SELEK ÖZBUDAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Tez Danışmanı)  
Prof. Dr. Onur TURHAN (Eş Danışman)  
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR  
Prof. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU  
Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ

**BALIKESİR, MART - 2021**

## **ETİK BEYAN**

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan **“BOR NİTRÜR-KARBON NANOTÜP YAPILARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMADA KULLANIMI”** 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.

**Ayşe SELEK ÖZBUDAK**

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2019/028 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**BOR NİTRÜR-KARBON NANOTÜP YAPILARININ SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMADA KULLANIMI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
AYŞE SELEK ÖZBUDAK  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)  
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. ONUR TURHAN)  
BALIKESİR, MART - 2021**

Bu çalışmada ilk önce hegzagonal bor nitür (h-BN) ve çok duvarlı karbon nanotüpten (ÇDKNT) modifiye örnekler üretildi ve Brunauer–Emmett–Teller (BET), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi-Attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (DTA/TG) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları ile karakterize edildiler. Üretilen örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri oda ve kriyojenik sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak ölçüldü. Modifikasyonla h-BN'nin BET yüzey alanı artarken ÇDKNT'nin BET yüzey alanı azaldı. Modifiye örneklerde başlangıç maddelerinin FTIR bantlarında değişimlerin ve kaymaların meydana gelmesi, modifikasyonla örneklerin morfolojisindeki değişimler ve rezidü miktarlarındaki azalmalar h-BN ve ÇDKNT yüzeylerinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini gösterdi. Örneklerin BET yüzey alanlarına paralel olarak modifikasyonla h-BN'nin hidrojen depolama kapasitesi artarken ÇDKNT'nin hidrojen depolama kapasitesi BET yüzey alanı ve fonksiyonel gruba bağlı olarak değişim gösterdi. Kriyojenik sıcaklıkta tüm örnekler daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptiler. Oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon izoterme eğrileri Henry yasasına benzer ve kriyojenik sıcaklıktakiler ise çok tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilediler. Örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri artan basınçla arttı. Kriyojenik sıcaklıktaki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile oldukça uyumludur. ÇDKNT-COCl, en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip modifiye örnek olarak belirlendi.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Bor nitür, çok duvarlı karbon nanotüp, modifikasyon, karakterizasyon, hidrojen depolama.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THEIR USE IN HYDROGEN STORAGE OF BORON NITRIDE-CARBON NANOTUBE STRUCTURES**

**MSC THESIS**

**AYŞE SELEK ÖZBUDAK**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

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

**(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. ONUR TURHAN )**

**BALIKESİR, MARCH - 2021**

In this study, the modified hexagonal boron nitride (h-BN) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT) samples were firstly produced and then, characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier transform infrared spectroscopy-Attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Thermogravimetric and differential thermal analysis (DTA / TG), and Scanning electron microscopy (SEM) instruments. The hydrogen storage capacities of the produced samples were measured as a function of pressure at room and cryogenic temperatures. BET surface area of h-BN increased with the modification while those of MWCNT decreased. The occurrence of changes and shifts in the FTIR bands of the starting materials in the modified samples, the changes in the morphology of the samples with the modification and the decrease in the residue amounts showed that the h-BN and MWCNT surfaces were successfully modified. While the hydrogen storage capacity of h-BN increased with the modification parallel to the BET surface areas of the samples, the hydrogen storage capacity of MWCNT varied depending on the BET surface area and functional group. The samples have higher hydrogen storage capacity at the cryogenic temperature. Hydrogen adsorption curves at room temperature conformed to Henry's law and showed multi-layer adsorption behavior at cryogenic temperature. Hydrogen storage capacity of the samples increased with increasing pressure. Adsorption-desorption isotherm curves at cryogenic temperature are quite compatible with Type IV isotherm according to IUPAC classification. The MWCNT-COCl was determined as the modified sample with the highest hydrogen storage capacity.

**KEYWORDS:** Boron nitride, multi-walled carbon nano tube, modification, characterization, hydrogen storage.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Enerji ve Enerji Kaynakları.....	1
1.2 Hidrojen .....	3
1.3 Hidrojen Depolama .....	4
1.3.1 Basınçlı Tanklarda Sıkıştırılmış Gaz Halinde .....	5
1.3.2 Sıvılaştırılmış Halde Özel İzolasyonlu Tanklarda .....	5
1.3.3 Özel Katı Maddelerde .....	6
1.3.3.1 Hidrürler .....	6
1.3.3.2 Metal Organik Yapılar .....	7
1.3.3.3 Karbon Yapılar .....	7
1.3.3.3.1 Aktif Karbon.....	8
1.3.3.3.2 Karbon Nanomalzemeler .....	8
1.3.3.3.2.1 Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması .....	8
1.3.3.3.2.1.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT) .....	9
1.3.3.3.2.1.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇDKNT).....	9
1.3.3.3.2.2 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri.....	10
1.3.3.3.2.2.1 Ark Boşaltma Yöntemi .....	10
1.3.3.3.2.2.2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi .....	10
1.3.3.3.2.2.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) .....	11
1.3.3.3.2.2.4 Diğer Sentezleme Yöntemleri .....	11
1.3.3.3.2.3 Karbon Nanotüplerin Hidrojen Depolamada Kullanımı .....	12
1.4 Bor ve Mineralleri .....	12
1.5 Karakterizasyon .....	15
1.5.1 BET Yüzey Alanı .....	15
1.5.2 FTIR-ATR Analizi .....	15
1.5.3 Termal Gravimetrik Analizler .....	15
1.5.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi .....	16
1.6 Literatür Özeti .....	16
1.7 Çalışmanın Amacı.....	20
<b>2. MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>22</b>
2.1 Materyal .....	22
2.2 Metod .....	22
2.2.1 ÇDKNT'nin Karboksillenmesi .....	22
2.2.2 ÇDKNT-COOH'ın Klorinasyonu .....	22
2.2.3 h-BN-Ph-NH <sub>2</sub> Sentezi .....	22
2.2.4 h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT Sentezi.....	24

23	Çalışmada Kullanılan Cihazlar .....	24
2.3.1	Analitik Terazî .....	24
2.3.2	Manyetik Karıştırıcı .....	24
2.3.3	Ultrasonik Banyo .....	24
2.3.4	Vakumlu Etüv .....	25
2.3.5	Etüv .....	25
2.3.6	Saf Su Cihazı.....	26
2.3.7	pH Metre .....	26
24	Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar .....	27
2.4.1	BET Yüzey Alanı Analizi .....	27
2.4.2	FTIR-ATR Cihazı .....	27
2.4.3	SEM Analizi.....	28
2.4.4	DTA/TG Analizi .....	28
2.4.5	Hidrojen Depolama Analizi .....	29
<b>3.</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>30</b>
3.1	BET Yüzey Alanı Analizleri.....	30
3.2	FTIR-ATR analizi .....	30
3.3	SEM analizleri .....	30
3.4	DTA/TG analizleri .....	30
3.5	Hidrojen Depolama .....	36
3.6	h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin Hidrojen Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Eğrisi... 45	
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>47</b>
4.1	Sentez ve Karakterizasyon .....	47
4.1.1	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Hacmi .....	47
4.1.2	FTIR-ATR Analizleri.....	48
4.1.3	SEM Analizleri.....	48
4.1.4	DTA/TG Analizleri .....	49
4.2	Hidrojenin Özellikleri .....	51
4.3	Hidrojen Depolama .....	55
4.3.1	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp .....	55
4.3.2	ÇDKNT-COOH .....	56
4.3.3	ÇDKNT-COCl .....	57
4.3.4	h-BN'nin Hidrojen Depolama Kapasitesi .....	57
4.3.5	h-BN-Ph-NH <sub>2</sub> .....	58
4.3.6	h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT .....	59
4.4	Sonuçlar .....	60
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>69</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [6, 7] .....	2
Şekil 1.2: Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [6, 7] .....	2
Şekil 1.3: Tek duvarlı karbon nanotüplerin katlanmış şekilleri. ....	9
Şekil 1.4: Tek ve çok tabakalı karbon nanotüpler. ....	9
Şekil 1.5: Ark boşaltma düzeneği. ....	10
Şekil 1.6: Lazer buharlaştırma yöntemi. ....	11
Şekil 1.7: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi. ....	11
Şekil 1.8: BN'nin hidrojen depolama kapasitesini etkileyen faktörler.....	18
Şekil 2.1: h-BN ve ÇDKNT'nin modifikasyonu.....	23
Şekil 2.2: Analitik terazi. ....	24
Şekil 2.3: Manyetik karıştırıcı.....	24
Şekil 2.4: Ultrasonik banyo.....	25
Şekil 2.5: Vakumlu etüv.....	25
Şekil 2.6: Etüv.....	26
Şekil 2.7: Saf su cihazı. ....	26
Şekil 2.8: pH metre .....	27
Şekil 2.9: BET yüzey alanı cihazı. ....	27
Şekil 2.10: FTIR-ATR cihazı. ....	28
Şekil 2.11: SEM cihazı.....	28
Şekil 2.12: DTA/TG cihazı. ....	29
Şekil 2.13: Hidrojen depolama cihazı. ....	29
Şekil 3.1: ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-COCl maddelerine ait KBr içinde alınmış FT-IR spektrumları. ....	32
Şekil 3.2: h-BN, h-BN-Ph-NH <sub>2</sub> ve h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapılarına ait FTIR-ATR spektrumları. ....	32
Şekil 3.3: ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerin SEM görüntüleri. ....	33
Şekil 3.4: ÇDKNT ve modifiye ÇDKNT örneklerinin TG termogramları. ....	34
Şekil 3.5: ÇDKNT ve modifiye ÇDKNT örneklerinin d[TG] termogramları. ....	34
Şekil 3.6: h-BN ve modifiye h-BN örneklerinin TG termogramları. ....	35
Şekil 3.7: h-BN ve modifiye h-BN örneklerinin d[TG] termogramları. ....	35
Şekil 3.8: ÇDKNT'nin hidrojen depolama kapasitesi.....	38
Şekil 3.9: ÇDKNT-COOH'ın hidrojen depolama kapasitesi. ....	38
Şekil 3.10: ÇDKNT-COCl'nin hidrojen depolama kapasitesi. ....	41
Şekil 3.11: h-BN'nin hidrojen depolama kapasitesi. ....	41
Şekil 3.12: h-BN-Ph-NH <sub>2</sub> 'nin hidrojen depolama kapasitesi.....	44
Şekil 3.13: h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin hidrojen depolama kapasitesi. ....	44
Şekil 3.14: h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin kriyojenik sıcaklıktaki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi. ....	46
Şekil 4.1: Hidrojenin faz diyagramı .....	53
Şekil 4.2: Basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak hidrojenin yoğunluğunun üç boyutlu gösterimi .....	53
Şekil 4.3: İdeal gaz yasasından sapmalar. ....	54



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Ticari değeri olan bor mineralleri.....	14
<b>Tablo 1.2:</b> Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı. ....	14
<b>Tablo 3.1:</b> ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerinin BET ve gözenek boyut analiz sonuçları.....	31
<b>Tablo 3.2:</b> ÇDKNT'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.	36
<b>Tablo 3.3:</b> ÇDKNT-COOH'ın oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.	37
<b>Tablo 3.4:</b> ÇDKNT-COCl'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.	39
<b>Tablo 3.5:</b> h-BN'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.....	40
<b>Tablo 3.6:</b> h-BN-Ph-NH <sub>2</sub> 'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.	42
<b>Tablo 3.7:</b> h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri. ....	43
<b>Tablo 3.8:</b> h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin kriyojenik sıcaklıktaki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri.....	45
<b>Tablo 4.1:</b> h-BN, ÇDKNT ve modifiye örneklerin Tmax, Tx ve rezidü miktarları. ....	52

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tezimin gerçekleşmesi için bana yol gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda akademik tecrübelerini benimle paylaşan, desteğini ve ilgisini hep hissettiren, bazen bir baba bazen de bir abi olan çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a,

Tezimin her aşamasında desteğini esirgemeyen, takıldığım her noktada yardıma koşan çok değerli eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Onur TURHAN'a,

Güler yüzü ile her koşulda destek olan, deneyimleriyle ışık olup yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yasemin TURHAN'a,

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvardaki tüm deneyimlerini esirgemeyen, analizlerimde çok fazla yardımları olan, sonsuz güvendiğim, çok değer verdiğim ve çok sevdiğim Sayın Öğretim Görevlisi Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a ve Sayın Öğretim Görevlisi Zeynep BİCİL'e,

Yüksek lisansın bana kazandırdığı değerli arkadaşlarım Aysel Er'e ve Kübra ÇIKRIKÇI'ya, aynı zamanda verdiği desteklerden dolayı Mevlüt ALNİAÇIK'a,

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, daima motive eden, bu noktaya gelmemi sağlayıp başaracağıma inanan, üzerimde sonsuz emeği olan biricik babam Ahmet SELEK'e ve biricik annem Kezban SELEK'e; arkamda her zaman ve her koşulda duran, bir dağ bildiğim çok kıymetli kardeşim Mehmet SELEK'e,

Hayatıma girdiği ilk andan itibaren ve özellikle yüksek lisans eğitimim boyunca beni her zaman destekleyen, pes etmemem gerektiğini sık sık anlatan, bana her zaman sabreden ve sevgisiyle ayakta tutan biricik eşim, hayat arkadaşım Mahmut ÖZBUDAK'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

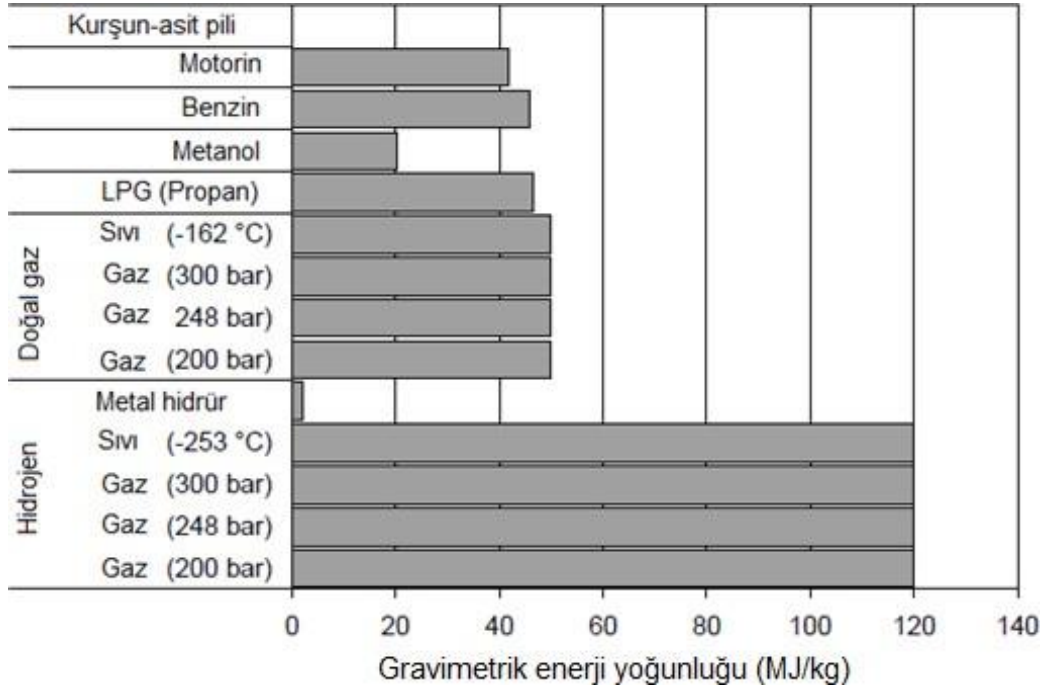
**Balıkesir, 2021**

**Ayşe SELEK ÖZBUDAK**

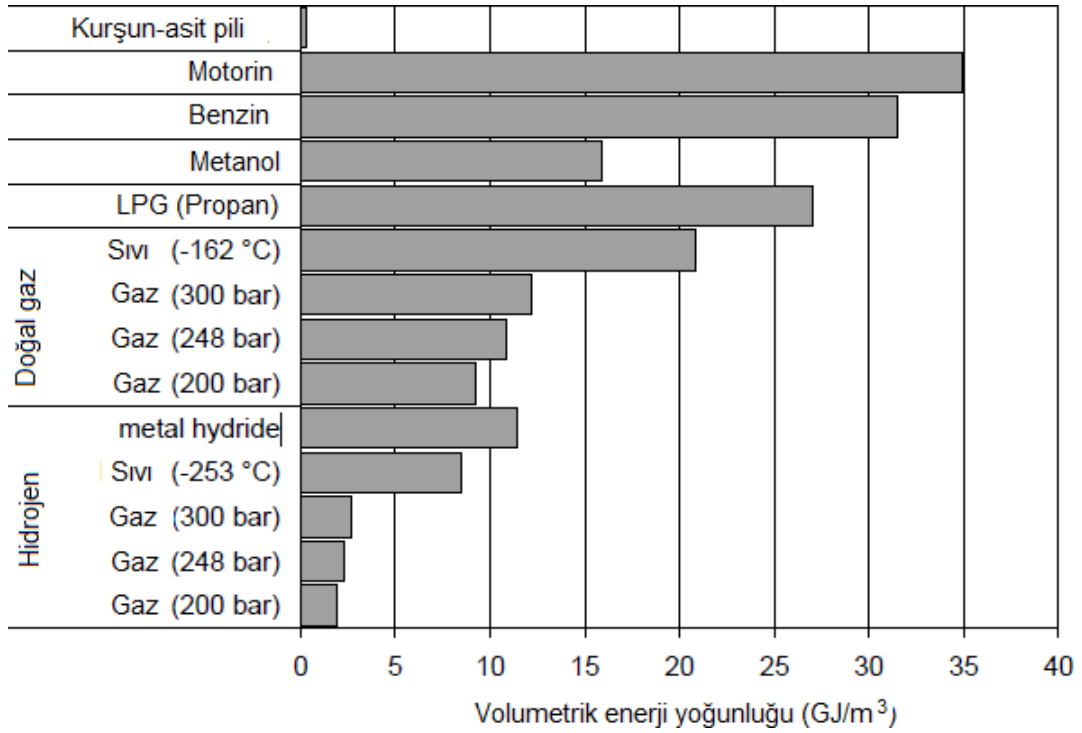
# 1. GİRİŞ

## 1.1 Enerji ve Enerji Kaynakları

Enerji dünyanın en önemli gereksinimlerinden biridir. Dünyamızda hızla artan nüfus ve kentleşme ile birlikte enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Enerjinin kısaca tanımı, iş yapabilme kapasitesi ya da yeteneğidir [1]. Yerküremiz üzerindeki enerji kaynakları fosil yakıtlar, nükleer enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak üç grupta sınıflandırılabilir. Günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık %88'i fosil yakıtlarından ve yaklaşık %12'si de nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar hidrokarbon ve yüksek oranda karbon içeren kömür, petrol, doğalgaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Bu yakıtların yanma ürünleri ozon delinmesi, asit yağmuru, sera etkisi, hava kirliliği gibi çok ciddi çevresel sorunlar oluşturmaktadır. Üstelik fosil yakıtların yenilenebilir olmayışı, ciddi çevre sorunlarına yol açması, rezervinin sınırlı olması ve yaklaşık 40-50 yıl gibi çok kısa bir sürede tükeneceği göz önünde bulundurulduğunda alternatif enerji kaynaklarının bulunması gerekmektedir [2, 3]. Bunların aksine yenilenebilir enerji kaynakları yerküremiz var oldukça tükenmeyip kendini yenileyen enerji kaynaklarıdır. Bunlar su, rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle gibi sıralanabilir [1]. Alternatif ideal bir yakıtta bulunması gereken başlıca özellikler; çevreye zarar vermeyen, yenilenebilir, hafif, yüksek ısı değerli, güvenli ve temiz şekilde üretilen, depolanıp kullanılabilen, ekonomik bir yakıt olmasıdır [4]. Son yıllarda, çevre konusundan ödün vermeksizin artan enerji taleplerini karşılamak için daha temiz enerji kaynakları geliştirmeye yönelik Kyoto protokolü gibi çeşitli uluslararası antlaşmalar yapılmıştır. Çeşitli araştırma merkezleri, üniversiteler ve firmalar tarafından yapılan araştırmalarda ön plana çıkan ve bu tür antlaşmalara hizmet eden yakıt hidrojenidir. Hidrojen yandığında veya ısı veya elektrik üretmek için elektrokimyasal olarak oksitlendiğinde, hiçbir kirlenici ve sera gazı üretmez; yanma ürünleri ozon delinmesi, asit yağmuru, hava kirliliği, sera etkisi gibi ciddi problemlere sebep olmaz ve açığa çıkan tek ürün sudur. Bu temiz enerji çözümü, enerjinin hidrojen şeklinde taşındığı ve depolandığı hidrojen ekonomisi olarak bilinir. Hidrojen, günümüzde kullanılan sistemler ile çevresel etkiler, maliyet ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21. yüzyılın sonunda fosil yakıtların yerini alabilecek en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak dikkat çekmektedir [5]. Hidrojen yaklaşık benzinin üç katı daha yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptir (Şekil 1.1). Bununla birlikte, gaz halinin düşük yoğunluğu nedeniyle volumetrik enerji yoğunluğu nispeten düşüktür (Şekil 1.2).



**Şekil 1.1:** Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin gravimetric enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [6, 7].



**Şekil 1.2:** Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin volumetric enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [6, 7].

## 1.2 Hidrojen

Gezegendeki en yaygın gaz olan hidrojen Henry Cavendish tarafından 1766 yılında element olarak keşfedilmiş ancak doğada element halinde bulunmaz. 1781 yılında ise Antoine-Laurent de Lavoisier hidrojenin hava ile temas ettiğinde yanarak su oluşturduğu için Yunancada su anlamına gelen “Hidro” ve oluşum anlamına gelen “genes” terimlerinin birleşimi olan “hidrojen” ismini vermiştir. 1782 yılında Jacques Charles tarafından ilk kez hidrojen gazı keşfedilmiştir [8, 9].

Günümüzde fosil yakıtlar, endüstriyel olarak üretilen hidrojenin ana kaynağıdır. Hidrojen üretim maliyetini kontrol eden ana faktörlerden biri, yakıttaki hidrojenin karbon atomlarına oranıdır. En ucuz hidrojen üretim yöntemi, doğal gazın buharla yeniden yapılandırılmasıdır (reforming) [10]. Mevcut verimlilikleri ve sermaye maliyetleri ile gaz, kömür ve petrol, mevcut yenilenebilir kaynaklardan daha ucuz büyük ölçekli hidrojen üretim kaynaklarıdır. Bu nedenle fosil yakıtların dünya rezervlerinde ciddi bir küresel değişiklik olmaması koşuluyla, kısa ve orta vadede en uygun hidrojen kaynağı olduğu açıktır. Hidrojen gazı, doğal gazdan 3,2 kat daha düşük, benzinden ise 2700 kat daha az enerji harcar ve bu nedenle enerji kaynağı olmaktan çok enerji taşıyıcısı olduğunu kanıtlamış olmaktadır. Hidrojen büyük oranda fosil yakıtlarından üretilmektedir. Yerküremizin hidrojen üretiminin yaklaşık %48’i doğalgazdan, %30’u petrol ürünlerinden, %18’i kömürden ve %4’ü de suyun elektrolizinden elde edilmektedir. Hidrojen yakın gelecek için enerji vaat eden adaylardan birisidir. Farklı enerji türlerine dönüştürülebilmesi, yenilenebilir olması, yanma ürünü atığının su olması, çevre dostu olması hidrojeni avantajlı kılmaktadır. Bu nedenle gelecekte fosil yakıtların yerini alabilecek ve gelecekteki yaklaşık 5 milyar yılda ses getirecek bir enerji kaynağı olmaktadır [3, 11].

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında olan hidrojen, birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna (120 MJ/kg) ve çevresel etkileri bulunmadığı için en iyi seçenekler arasındadır. Hidrojen gelecekte hava kirliliği ve küresel ısınma sorununu da çözecektir. Herhangi bir yakıtın ağırlığına kıyasla en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, fosil olmayan çeşitli maddelerden üretilebilmesi, kütle başına kimyasal yakıtların enerji yoğunluğundan 3 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olması hidrojenin en önemli avantajlarıdır. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi teknolojisi iyi anlaşılmış olmasına rağmen, şu anda büyük miktarlarda hidrojen üretmek için kullanılmamaktadır. Alaska ve İzlanda gibi uzak bölgelerde bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmiş hidrojen şu anda niş

pazarlar dışındaki herhangi bir alan için çok pahalıdır [12]. Bu tür yöntemler kullanılarak önemli miktarlarda hidrojen üretimi önemli ölçüde zaman ve yatırım gerektirecektir. Bununla birlikte, uzun vadede hidrojen, fosil yakıtlardan enerji bağımsızlığı kazanmak için potansiyel bir yol sunmaktadır. Hidrojen enerji sistemleri yeni bir teknoloji değildir. Mobil uygulamalar için iki ana sistem vardır; içten yanmalı motor ve yakıt hücresi [13]. Hidrojenden enerji üretiminin temel prensibi, oksijen ile birleşmesidir. Hidrojen yakıt hücreleri kullanılarak, sıfır emisyonlu araçların itilmesi için güç motorlarından elektrik üretilebilir [14]. Ancak, yakın gelecekte hidrojen enerji sistemlerinin uygulanabilmesi için uygun enerji depolama ve taşıma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Bu konuda kilit teknolojilerden biri, yüksek performanslı hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesidir [15].

### **13 Hidrojen Depolama**

Amerikan Enerji Enstitüsü, hidrojen depolamada temel ve uygulamalı araştırmalar için kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu nedenle ulusal araştırma laboratuvarı, üniversiteler, sanayi kuruluşları ve bağımsız laboratuvarlarla iş birliği yapılarak metal hidrürler, kimyasal hidrojen depolama ve karbon esaslı malzemeler üzerine araştırmalar yapacak hidrojen depolama mükemmeliyet merkezleri kurulmuştur. Kısacası, ulusal enerji enstitüsü ile birlikte yeni merkezler ve bağımsız projeler Amerika'nın ulusal hidrojen depolama projelerinin iskeletini oluşturmuştur [16]. Amerikan enerji enstitüsü hidrojen depolama hedefini gravimetrik enerji yoğunluğu için ağırlıkça %5 ve volumetrik enerji yoğunluğu için  $62 \text{ kg m}^{-3}$  olarak belirlemiştir [17]. Ancak yapılan çalışmalar istenilen düzeyde hidrojen depolayabilen malzemelerin henüz sentezlenemediğini göstermektedir. Bununla birlikte, şimdiye kadar dünyada yapılan uygulamalı ve temel araştırmalar, bu depolama hedefine ulaşmak için bir yöntem bulmaya odaklanmıştır. Hidrojen gazı havadan on dört kat daha hafiftir, çok düşük parlama noktasına sahip yüksek derecede yanıcıdır ve kaynama ve erime noktaları sırasıyla 20,4 ve 14,0 K'dir [9]. Hidrojenin bu özellikleri, güvenli mobil depolamalar için zorluklar teşkil etmektedir. Şu anda potansiyel hidrojen depolama amacıyla kullanılan yöntemler aşağıda verilmektedir:

1. Basıncılı tanklarda sıkıştırılmış gaz halinde,
2. Sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda,
3. Özel katı maddelerde,
  - Hidrürler,

- Metal organik yapılar,
- Karbon yapılar [15].

### **1.3.1 Basınçlı Tanklarda Sıkıştırılmış Gaz Halinde**

100 yıldan daha fazladır hidrojen geleneksel olarak yüksek basınçlı tanklarda gaz halinde depolanmakta ve taşınmaktadır. 1898'de hidrojen ilk kez 140 bar basınçta 43 litre kapasiteli çelik bir silindir tankta depolanmıştır [18]. 1916'da bu silindirik tanklar için ilk kez basınç testi yapılmış ve hidrojenin taşınması için onay almıştır. Sonraki yıllarda, bu tanklara endüstriyel standartları karşılamak amacıyla aşırı basınçtan kaçınmak için basınç tahliye vanaları gibi emniyet sistemleri takılmıştır.

Geleneksel çelik silindirler ucuz ve sağlamdır, ancak çok ağırdır ve bu nedenle de düşük gravimetrik enerji depolama yoğunluğuna sahiptir. Çelik silindirler, ağırlıkça yaklaşık %1,1'lik bir gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bir otomobilin 400 km'lik bir yollu kat etmesi için, yakıt hücreli elektrikli bir araç için yaklaşık 4 kg hidrojen veya içten yanmalı bir motor için 8 kg hidrojen gereklidir. 200 bar'da gaz halinde 4 kg hidrojeni depolamak için bir silindirin, 220 litrelik bir iç hacime sahip olması gerekir, bu da otobüsler ve kamyonlar için uygundur, ancak modern bir otomobil için uygun değildir. Günümüzde modern depolama tankları, karbon fiber kompozit malzemelerle yapılabilir. Bu, onları çelikten on kat daha güçlü yapar ve hidrojenin 350 bardan daha yüksek basınçta depolanmasına izin verir. Bu durumda bu tanklar 100.000'den fazla dolum döngüsü için güvenle kullanılabilir ve 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanabilir [19]. Bununla birlikte, bu basınçlarda bile ticari olarak kabul edilebilir miktarda hidrojen depolamak için gereken yakıt tankı, bir yakıt hücreli elektrik aracı için hacimsel olarak çok büyük olması gerekir. Şu anda, en gelişmiş prototip tankları, mobil uygulamalar için 700 bara ve sabit uygulamalar için 825 bara kadar hidrojeni depolayabilmekte ve bu tankların 2130 bara kadar güvenlik testleri yapılabilmektedir [20]. Bununla birlikte bu sistemler için yüksek basınç ve hidrojenin sıkıştırılması, önemli problemler doğurmaktadır [21, 22, 23].

### **1.3.2 Sıvılaştırılmış Halde Özel İzolasyonlu Tanklarda**

Hidrojenin sıvı olarak depolanması hem çok yüksek basınca hem de yüksek maliyete neden olduğundan kullanım açısından büyük risk içermektedir. Hidrojeni sıvı hale getirmek için -252 °C'ye kadar soğutmak gerekmektedir ve böyle bir durumda da maliyet benzin fiyatının yaklaşık 3-4 katı daha yüksek olmaktadır. Ve en önemlisi kullanılan araç çalışmadığı zaman bile hidrojenin kaynaması engellenmelidir [24]. Sıvı hidrojen, 1960'lardan beri uzay

yolculuğu için yakıt enerji depolama sistemi olarak kullanılmaktadır [25]. Sıvı hidrojen, diğer sıvılara göre hafiftir, ancak gaz halinden 800 kat daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir ve sıkıştırılmış gazın depolanması için gereken yüksek basınca ihtiyaç duymaz, bu nedenle daha az potansiyel risk taşır. Dezavantajı, hidrojenin 0.1 bar'da sıvılaştırma sıcaklığının yaklaşık 20 K olmasıdır. Bu nedenle depolama sistemi, çok etkili yalıtım teknikleri gerektirir. Çünkü hidrojenin kaynamasından dolayı ısı kaybının en aza indirilmesi gerekmektedir [9]. Hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji yaklaşık, 40 mJ/kg'dir [26]. Bu enerji gereksinimi, hidrojenin sıvı olarak depolanmasındaki en büyük problemlerden biridir [27]. Bu depolama yöntemiyle ilgili bir başka sorun, sıvının sıcaklığını korumak için gelişmiş yalıtım teknikleri gerektiren depolama kabının içi ve dışı arasındaki büyük termal gradyandan kaynaklanmaktadır [28]. Buna rağmen, yüksek termal gradyan, kaynama nedeniyle hidrojenin kaybolmasına neden olur [29, 30]. Sıvı hidrojen uzun mesafe yolcu araçlarında, uzay araçlarında ve uçaklarda oldukça avantajlıdır ve uzay araçlarında kullanılmasına rağmen kara araçlarında kullanımına son yıllarda başlanmıştır. Bu sorunlar nedeniyle daha küçük hacimde, yüksek miktarda hidrojen depolayabilen yeni depolama teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle hidrojenin en güvenli ve ucuz depolama yöntemi olarak katı maddeler içerisinde depolanması ve taşınması, tüm bu sorunları önlediği gibi yangın, kaza gibi tehlikeli durumlarda hidrojenin patlama riskini de ortadan kaldırmaktadır [1].

### **1.3.3 Özel Katı Maddelerde**

#### **1.3.3.1 Hidrürler**

Hidrojen, ısıtma sırasında hidrojeni serbest bırakabilecek hidrürler oluşturmak için birçok metal ile birleştirilebilir [31]. Bu tür bir hidrür kullanılarak son derece güvenli bir hidrojen depolama sistemi tasarlanabilir, çünkü depolama kabı parçalansa bile, hidrür ısıtılana kadar hidrojeni serbest bırakmayacaktır [18]. Bu nedenlerden ötürü, mobil hidrojen depolama için hidrürlerin kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek için birçok araştırma yapılmıştır [32].

Metal hidrürler, sadece hidrojeni yakıt hücresi uygulamaları için nispeten yüksek sıcaklıklarda (100 °C ve üzeri) salıverir. Ek olarak, mevcut tüm metal hidrürler ticari uygulama için çok pahalı veya çok ağırdır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, daha hafif elemanlar kullanan malzemeler araştırılmıştır. Bu tür bir malzeme, hidrojen gazının elementel magnezyum ile reaksiyonundan oluşan ve ağırlıkça %7,6'lık bir maksimum hidrojen giderimine ulaşan magnezyum hidrürüdür [33]. Bununla birlikte, reaksiyon yavaşır



ve hidrojeni serbest bırakmak için 300 °C'yi aşan sıcaklıklar gereklidir. Bugüne kadar, yakıt hücreli elektrikli araçlar için uygulanabilir olan bir metal hidrür için kaydedilen en yüksek hidrojen kapasitesi, ağırlıkça %2,6'dır. Bu, ortam basıncı altında 40 °C'de bir krom-titanyum vanadyum alaşımı için kaydedilmiştir, ancak ABD Enerji Bakanlığı'nın ağırlıkça %6,5 hedefinin oldukça altındadır. Bununla birlikte, birçok metal hidrür sistemi hala araştırılmaktadır ve potansiyel olarak daha pek çoğu keşfedilmemiştir. Böylece, bugüne kadar gözlenen umut verici sonuçlardan metal hidrürlerin hidrojen depolama potansiyeline sahip oldukları ve bu potansiyelin sınırlarının henüz tam olarak belirlenemediği belirtilmektedir. Bu depolama yönteminde en mühim dezavantaj depolanmış olan hidrojene oranla metal hidrürün çok ağır bir malzeme olmasıdır [34].

Kompleks metal hidrürler olarak da bilinen ametal hidrürlerin, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip oldukları gösterilmiş ve üretimleri de nispeten ucuzdur. Alüminyum hidrürler gibi bu malzemelerin bazıları hakkındaki raporlar, hidrojenin tersinmez bir şekilde bağlandığını göstermektedir [35].

### **1.3.3.2 Metal Organik Yapılar**

Fiziksel sorpsiyon yoluyla hidrojenin adsorpsiyonu için muhtemelen en umut verici malzemeler, metal organik yapılardır. 200'den fazla metal organik yapıların hidrojen adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Metal organik yapılar, diğer gözenekli katılarla karşılaştırıldığında hidrojen adsorbentleri olarak bazı avantajlara sahiptirler. Örneğin, yüzey alanları çok yüksektir. Farklı organik ligandları ve iyon kümelerini birleştirerek, metal organik yapılar sentezlemek mümkündür. Hidrojen adsorpsiyon özelliklerini geliştiren bazı modifikasyonlarla metal organik yapıların yapısına ilave hidrojen adsorpsiyon noktaları kazandırılabilir. Metal organik yapılar, kriyojenik sıcaklıklarda (77K) yüksek hidrojen adsorpsiyon özellikleri sergiler. Ortam sıcaklıklarında metal organik yapıların hidrojen adsorpsiyonu nispeten düşüktür ve genellikle ağırlıkça %1'i aşmaz. Bununla birlikte, ağırlıkça %1 seviyesinde gravimetrik depolama kapasitesi değerleri ile bile metal organik yapılar, fiziksorsorpsiyon mekanizması ile hidrojeni depolayan malzemelerin en iyileri arasındadır. Metal organik yapıların gravimetrik hidrojen adsorpsiyon kapasitesi aktif karbon ve karbon nanotüplerinki kadar iyidir, ancak hacimsel özellikleri çok daha üstündür.

### **1.3.3.3 Karbon Yapılar**

Son yıllarda, mikro gözenekli ve ultra-mikro gözenekli karbonlu materyallerin hazırlanmasında birçok ilerlemeler kaydedilmiştir [36]. Bu malzemelerin, mevcut gazların

çoğu için iyi adsorbe edici özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Hidrojen depolama amacıyla kullanılan karbon malzemeleri aşağıda verilmektedir.

#### **1.3.3.3.1 Aktif Karbon**

Karbonun düşük sıcaklıklarda hidrojen depolama kapasitesini belirlemek için araştırmalar 1980'lerde başlamıştır. İlk çalışma, düşük sıcaklıklarda aktif karbonun kılcal geçişlerinde hidrojen depolama potansiyelinin araştırılmasıyla başlamıştır [6]. Bazı aktif karbonlar,  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'i aşan çok geniş bir yüzey alanı sergileyen çok gözenekli yapılara sahiptir. 1990'ların başında, Chahine ve arkadaşları kokun kimyasal aktivasyonundan ürettikleri AX21 aktif karbon üzerinde  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  ve oda sıcaklığında yaklaşık ağırlıkça %2 hidrojenin adsorplandığını belirtmişlerdir [37]. Bununla birlikte, ağırlıkça %6'dan az hidrojen adsorpsiyon değerleri, mobil hidrojen depolama uygulaması için uygun değildir. Bu nedenle, bu materyallerin sınırlarını belirlemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

#### **1.3.3.3.2 Karbon Nanomalzemeler**

Bu konu ile ilgili iki ana tip karbon nanomalzeme vardır: karbon nanofiberler ve karbon nanotüpler. Karbon nanofiberler, ilk olarak 1970'lerin başında mikroskop teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak rapor edilmiştir [38]. Karbon nanotüpler, fullerenlerin sentezlenmesi sırasında 1990'ların başlarında ark deşarj yöntemi kullanılarak yanlışlıkla hazırlanmışlardır [39]. Bu malzemelere ilgi arttıkça, bu malzemelerin hidrojen depolama potansiyelini belirlemek için çok fazla araştırma yapılmıştır.

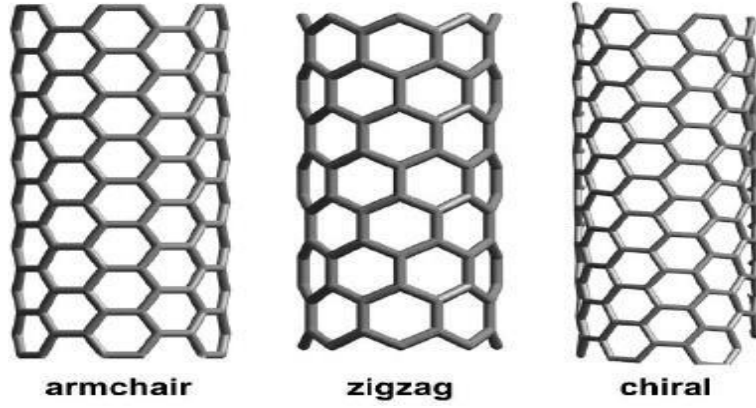
#### **1.3.3.3.2.1 Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması**

Karbon nanotüpler grafit levhaların silindirik şekilde yuvarlanmış olduğu düşünülen karbonun tüp şeklindedir. Nanotüplerin çapı birkaç nm ile 20 nm arasındadır ve boyları mikron mertebesindedir [39]. Nanotüpler tek duvarlı ve çok duvarlı olarak üretilebilmektedir [40]. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) çoklu eşmerkezli grafitik silindirlerden oluşur, tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ise silindir biçime yuvarlanmış bir grafitik tabakadan oluşur. ÇDKNT'ler ile karşılaştırıldığında, TDKNT'ler pahalı ve yüksek saflıkta elde edilmesi zordur. ÇDKNT, 1991 yılında ilk olarak Iijima tarafından sentezlenmiştir [39]. Bethune ve arkadaşları ve Iijima ve arkadaşları birkaç yıl sonra birbirlerinden bağımsız olarak TDKNT'yi sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Nanotüpler çoklu adsorpsiyon bölgelerine ve yüksek paketleme yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca nanotüpler tahminen %6'lık bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Karbon nanotüplerin yapılan çalışmalar neticesinde elmas kadar sert, paslanmaz çelikten daha dayanıklı (150 GPa) ve 6 kat daha

hafif olduğu belirlenmiştir. Karbon nanotüpler bakırdan 1000 kat daha fazla akım taşıma kapasitesine ( $4 \cdot 10^9$  A/cm<sup>2</sup>) ve 10 kat daha yüksek ısı iletkenliğe (3500 W/m.K) sahiptir. Ayrıca 3727 °C'ye kadar da ısı kararlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir [41, 42].

### 1333211 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT)

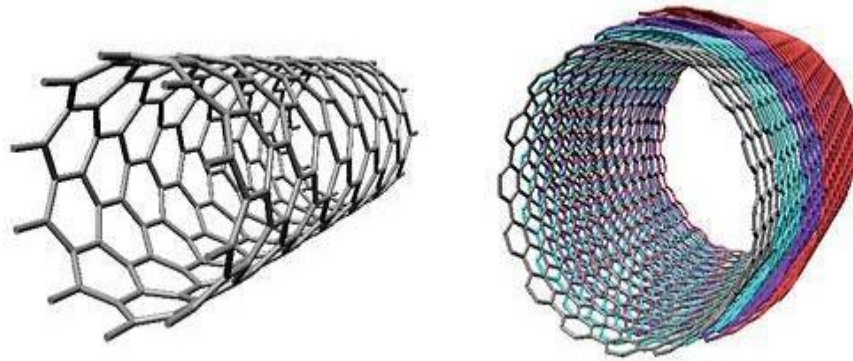
Tek duvarlı karbon nanotüpler bir grafit tabakasının silindirik biçimde kıvrılmasıyla elde edilir [43]. Tek duvarlı karbon nanotüplerin çapı genellikle 1 nm'dir. Genellikle uçları kapalıdır. Tek duvarlı karbon nanotüpler katlanış şekillerine göre üçe ayrılır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Tek duvarlı karbon nanotüplerin katlanış şekilleri.

### 1333212 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇDKNT)

Birkaç grafitin üst üste konulup katlanmasıyla elde edilen nanotüplerdir ve tabakalar 0,34 nm ile birbirlerinden ayrılırlar. Çok duvarlı karbon nanotüplerin çapı 10 nm ve daha büyüktür. Çok duvarlı karbon nanotüplerin kimyasal direnci tek duvarlı karbon nanotüplere göre daha yüksektir. Şekil 1.4, tek ve çok tabakalı karbon nanotüplerin yapılarını göstermektedir [43].

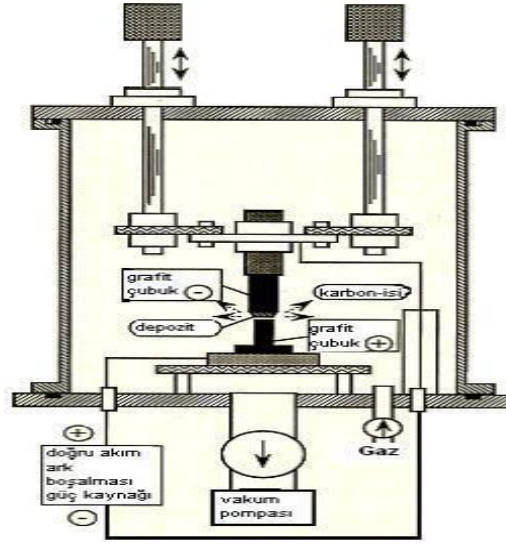


Şekil 1.4: Tek ve çok tabakalı karbon nanotüpler.

## 133322 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

### 1.3.3.3.2.1 Ark Boşaltma Yöntemi

Ark boşaltma düzeneği bir fırın, paslanmaz çelik vakum odası, grafit elektrotlar, su soğutmalı bir tuzak ve yüksek voltajlı güç kaynağından oluşur. Bu yöntem karbon nanotüplerin ilk olarak üretildiği ve tanındığı yöntemdir. Bu yöntemde anot ve katot grafitler kullanılmaktadır. Anot 6 mm çapında ve uzun olurken katot 9 mm çapında ve daha kısadır. Bu yöntemde karbon nanotüpler, düşük basınçta helyum gazı ile doldurulmuş ark reaktörü içerisinde anot ve katot grafit elektrota yaklaşık 20 V'luk potansiyel fark ile 50-100 A'lık bir doğru akım verilerek yüksek sıcaklıkta iki elektrot arasında bir ark boşalması yapılarak sentezlenir. Ark reaktöründeki helyum basıncı arttıkça karbon nanotüp sayısı da artar. Ark, karbon atomlarını plazma haline buharlaştırmak için yüksek sıcaklığı sağlar ve bu sıcaklık yaklaşık 3000 °C'nin üzerindedir. Grafit çubuklar metal katalizör ile katlanır ve saf grafit, katot ile anot olarak kullanılırsa TDKNT'ler elde edilir. Şekil 1.5, ark boşaltma düzeneğini göstermektedir [43, 44].

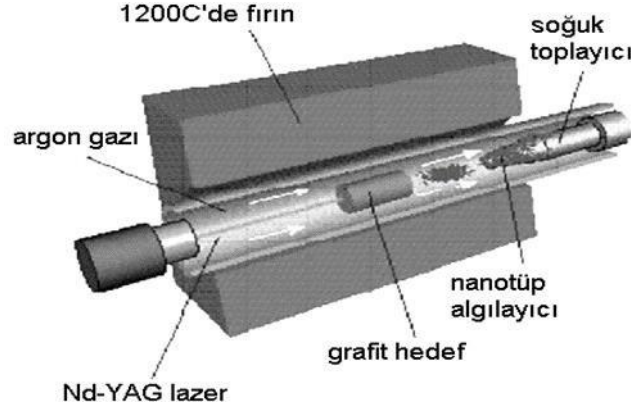


Şekil 1.5: Ark boşaltma düzeneği.

### 1333222 Lazer Buharlaştırma Yöntemi

Lazer buharlaştırma yöntemi, TDKNT ve ÇDKNT sentezlemek için umut verici bir yöntemdir. Bu yöntem 1995 yılında Guo ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Grafit çubuklar, helyum veya argon içeren bir ortamda yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1200 °C) lazer ışınıyla buharlaştırılır. Bu buharlaştırılan grafitten karbon yığınları çıkararak inert gaz yardımıyla su soğutmalı bakır bir toplayıcı üzerinde biriktirilir ve bu işlemlerin sonucunda

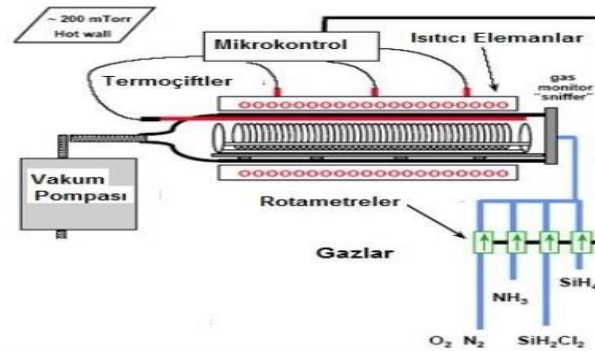
ÇDKNT elde edilmiş olur. Ancak farklı katalizör içeren bir grafit kullanıldığında ise TDKNT sentezlemek mümkündür. Şekil 1.6, lazer buharlaştırma sistemini göstermektedir.



Şekil 1.6: Lazer buharlaştırma yöntemi.

### 1333223 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, karbon nanotüpleri sentezlemek için en iyi yöntemdir. Genel olarak katalizörlü kimyasal buhar biriktirme olarak bilinir ve karbon içerikli ana malzemenin metalik öbekler üzerinde ayrışmasına dayanır. Karbon nanotüpün sentezlenmesi için iki önemli teknik vardır. Bu teknikler termal kimyasal buhar biriktirme ve plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme tekniğidir (Şekil 1.7). Ayrıca bu yöntem büyük ölçekli karbon nanotüp üretimi için kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde sentezlenen karbon nanotüpler, ark boşaltma yönteminde sentezlenen karbon nanotüplere göre daha düşük kaliteye sahip fakat daha uzundur [43, 44].



Şekil 1.7: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.

### 1333224 Diğer Sentezleme Yöntemleri

Karbon nanotüplerin diğer sentezlenme yöntemleri arasında; metal katalizör eşliğinde buhar fazında büyütme, yüksek basınçtaki bir sıvı çözelti kullanılarak maddelerin

kristallendirildiği hidrotermal sentezleme, ergiyik lityum klorürün grafit hücre ile elektrolizi bulunmaktadır [43, 44].

### **133323 Karbon Nanotüplerin Hidrojen Depolamada Kullanımı**

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesini keşfeden ilk grup olan Dillon ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarla dünyada bu tür araştırmaların yapılmasını sağlayan önemli sonuçlara ulaşmışlardır [45, 46]. Chen ve arkadaşları metanın katalitik parçalanması ile üretilen alkali metal ilaveli çok duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesinin çok yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Örneğin 653 K sıcaklıkta lityum ilaveli karbon nanotüplerin hidrojen adsorplama kapasitesi ağırlıkça %20, potasyum ilaveli karbon nanotüplerin hidrojen adsorplama kapasitesi ağırlıkça %14 olarak bulunmuştur [47]. Yang ise aynı üretim yöntemi (lityum ilaveli) ve koşullar için kuru hidrojen gazında %2,5'lik yaş hidrojen için %12'lik depolama elde etmiştir. Yang yaptığı değerlendirmeler sonucunda Chen ve arkadaşlarının elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değerlerin altında olduğunu belirtmiştir [48]. Wu ve arkadaşları, metan ve karbon monoksitin  $\text{La}_2\text{O}_3$  ile katalitik parçalanmasıyla sentezlenen ÇDKNT'lerin hidrojen depolama kapasitelerini belirlemiştir. Karbon monoksit ile sentezlenen ÇDKNT'lerin %0,25 oranında hidrojen adsorpladığı ve bu oranın düşük olduğu bulunmuştur [49]. Farklı bir çalışmada ise ÇDKNT'lerin elektrokimyasal yöntem ile hidrojen adsorplayabildiğini keşfetmişlerdir [50]. Lazer buharlaştırma yöntemi ile sentezlenen TDKNT'lerin 80 K sıcaklıkta ve yaklaşık 40 atm basınçta ağırlıkça %8 hidrojen adsorpladığı belirlenmiştir [51]. Liu ve arkadaşları yarı-sürekli ark buharlaştırma yöntemi kullanılarak sentezlenen çapı 1,85 nm olan TDKNT'lerin yüksek hidrojen adsorplama kapasitesine sahip olduğunu ancak adsorplanan hidrojenin %80'inin oda sıcaklığında geri salındığını belirtmişlerdir [52]. Ultrasonik kesme ve lazer buharlaştırma yöntemi ile sentezlenen TDKNT'lerin ortam koşullarında yüksek hidrojen adsorplama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur [46].

## **14 Bor ve Mineralleri**

Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi ile dünyanın en önde gelen ülkesidir. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor minerallerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu bakımdan, bor minerallerinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler, pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir "teknö-ekonomik" unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip

olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir.

Bünyelerinde değişik oranlarda boroksit ( $B_2O_3$ ) içeren bor mineralleri endüstride ham, rafine ve bor kimyasalları şeklinde kullanılmaktadır. Dünyada bor elementi içeren yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan bor minerallerinin değerleri içerdikleri  $B_2O_3$  ile doğru orantılıdır. Günümüzde doğadan ham olarak çıkarılan bor minerallerinden çok, reaksiyon sonucu elde edilen bor bileşikleri önem kazanmış ve ticari bor endüstrisinde büyük paya sahip olmuştur. Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme sonucu kullanılacak malzemelerden istenen ve beklenen özelliklerde artışlar olmuştur. Her yeni gelişme ve yeni uygulama daha üstün özelliklere sahip malzeme ihtiyacını doğurmaktadır. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak farklı alanlarda kullanılan başlangıç malzemelerinin daha ince, saf ve reaktif olması istenmektedir. Çünkü maddeler boyutları küçüldükçe yeni fonksiyonel özellikler kazanmaktadır. Mikroskobik ya da makroskobik boyutta farklı maddelerde gözlemlenen ürün özellikleri boyut küçültülerek tek bir maddeye kazandırılabilir. Bu yüzden nanoteknoloji bir uzunluk ölçeği yerine herhangi bir materyalin, cihazın veya sistemin boyutunu küçültürken yeni fonksiyonel özelliklerin elde edilmesi olarak kabul görmektedir.

Ülkemiz dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık üçte ikisine sahiptir ve sabun, gübre, tekstil eşyaları, camlar, nükleer uygulamalar, yeni ve ileri müknaatlar gibi çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulur. Ülkemiz gün geçtikçe stratejik ve teknolojik önemleri artan bor ürünlerindeki pazar payının küçük bir kısmına sahiptir. Bor bileşikleri, “ticari boratlar” ve “özellikli bor bileşikleri” olmak üzere iki ana grup kapsamında ele alınmaktadır. Ülkemiz ticari boratlardan sadece bazılarını üretebilen tesislere sahiptir. Ülkemiz sahip olduğu bu ulusal kaynağı akılcı bir biçimde değerlendirerek dünyada rekabet gücü kazanabilmek için ürün çeşidini artırmak ve yüksek katma değeri olan özellikli bor bileşikleri üretimine ağırlık vermek zorundadır [53, 54].

Bor, yeryüzünde toprak, kaya ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Bor elementi (B, periyodik cetvelin 5. elementi, atom ağırlığı 10,8 g/mol), doğada 200’den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur ve Mohs skalasına göre 9,3’lük bir sertliğe sahiptir. Bu sertliğinden dolayı ışın kırıcı bir katı olarak kullanılır. Oda sıcaklığında çok düşük elektrik iletkenliğine sahiptir ( $1,5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

Öyle ki bor bu haliyle yarı iletken olarak sınıflandırılır. Borun elektrik iletkenliği oda sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen ısıtıldıkça hızla artar, bu metallere has bir özellik değildir. Diğer metalik özelliklerinin de çok az olmasından dolayı bor bir ametaldir. Ergimişken soğutulduğunda çok sert ve kırılğan bir madde halini alır. Havada ısıtıldığında yeşil bir alev ile yanar [55].

Geniş kapsamlı kullanım alanlarıyla bor cevherleri ve bileşikleri günümüz modern ve ileri teknoloji endüstrilerinin önemli bir girdisidir. Modern endüstride bor mineralleri borozon denilen bir tür çelik elde edilmesinde, radyo lambası yapımında, kaplama ürünü olarak, güneş bataryalarında, termal nötron emicisi olarak, atom reaktörlerinde, jet ve roket yakıtlarında, metalürjide, cam, sır, frit ve emaye üretiminde, alev almayı geciktirici, temizleme ve ağartma, elyaf ve kompozitler, zirai, tıbbi ve nükleer uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61].

200'ün üzerinde çeşitli türde bor minerali vardır. Bu bor mineralleri bileşimlerinde bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin oranlarına, kristal yapılarına ve ihtiva ettikleri su miktarlarına göre değişik isimler alırlar. Bor içeren birçok mineral olmasına rağmen bunlardan ancak bir kısmı ticari değere sahiptir. Ticari değeri olan bor minerallerinin isimleri, kimyasal formülleri, içerdikleri B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O oranları, Tablo 1.1'de verilmiştir [55].

**Tablo 1.1:** Ticari değeri olan bor mineralleri.

Mineral	Kimyasal Formülü	% B	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O
Tinkal (Boraks)	Na <sub>2</sub> O.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	11,4	36,5	47,2
Kolemanit	2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	15,7	50,8	21,9
Üleksit	Na <sub>2</sub> O.2CaO5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .16H <sub>2</sub> O	13,3	42,9	35,6
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	15,8	50,9	26,4
Pandermit	4CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	15,4	49,8	18,1
Borasit	5MgO.MgCl <sub>2</sub> .7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,3	62,2	-
Borik asit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	17,5	56,4	43,6

Borat üretimi çoğunlukla 8 ülkede yapılır. Bunlar, Birleşik Devletler, Türkiye, Rusya, Kazakistan, Arjantin, Çin, Peru ve Şili'dir. Bu ülkeler ve diğer bazı ülkelere rezervler miktar olarak ve yüzde olarak Tablo 1.2'de gösterilmektedir [62].

**Tablo 1.2:** Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.



Ülke	Toplam rezerv (Bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Toplam rezerv (% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Türkiye	885.000	71,3
A.B.D.	80.000	6,5
Rusya	35.000	2,8
Çin	47.000	3,8
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,3
Peru	22.000	1,8
Kazakistan	102.000	8,2
İran	1.000	0,1
<b>TOPLAM</b>	<b>1.241.000</b>	<b>100</b>

## 15 Karakterizasyon

### 1.5.1 BET Yüzey Alanı

BET yüzey alanı tayin cihazı, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Analizler statik volumetrik metotla ya da dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla Langmuir ve BET adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştirilir. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamakta ve sonucu, m<sup>2</sup>/g veya cm<sup>2</sup>/g cinsinden vermektedir [62].

### 1.5.2 FTIR-ATR Analizi

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik, [63] inorganik [64] ve biyolojik [65; 66] örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir. IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak absorplanan ışığın ölçülmesidir. Transmittans veya reflektans [67] olarak yapılabilen IR ölçümlerinden ilki daha yaygındır. IR ışığının dalga boyu aralığı 0,78-1000 µm (12500-10 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı)'dir. Bu aralık yakın (12500-4000 cm<sup>-1</sup>), orta (4000-100 cm<sup>-1</sup>) ve uzak (100-10 cm<sup>-1</sup>) infrared şeklinde bölünür [68].

### 1.5.3 Termal Gravimetrik Analizler

Bir maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonuna bağlı olarak incelenmesi ve tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir.

Termogravimetrik analiz yönteminde; kontrol edilen bir atmosferde, programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilen numunenin kütlelerinde meydana gelen azalmalar sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetri için kullanılan çağdaş ticari cihazlarda başlıca; duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar/mikro işlemci bulunmaktadır. Bunlara ilaveten deney sırasında, gaz atmosferini değiştirebilmek için isteğe bağlı temin edilen başka bir gaz süpürme sistemi de bulunabilmektedir [69].

#### **1.5.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi**

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir [70].

## **16 Literatür Özeti**

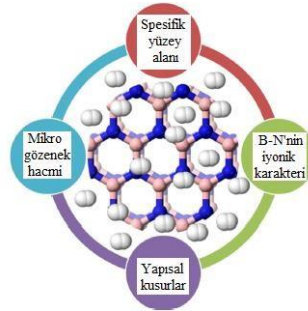
Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu'nda alınan kararlara göre ülkemizin en önemli stratejik amaçları arasında nanoteknoloji ve enerji yer almaktadır. Bu doğrultuda özellikle yüksek saflıkta, nano boyutta, ekonomik ve rekabetçi malzemelerin üretim teknolojilerinin geliştirilmesinin ve enerji depolama alanlarında kullanılmasının ülkemiz açısından oldukça önemli olduğu vurgulanmaktadır. Bu kapsamda stratejik öneme ve yüksek katma değere sahip nano malzemelerin yerli kaynaklardan düşük maliyetli yöntemlerle sentezlenmesi ve bu ürünlerin enerji depolamada kullanılmasının ülkemiz ekonomisine önemli katkılar yapacağı belirtilmektedir. Literatürde bor bileşiklerinde özellikle bor nitrür nano yapılarında hidrojenin depolanması ile ilgili oldukça sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bor nitrürün grafit benzeri altıgen modifikasyondan yüksek basınç ve sıcaklıklarda veya uygun bir katalizör-çözücü basıncı altında sentezlenebileceği iyi bilinmektedir. Bununla birlikte,

katalizör kullanımıyla bile, basınç 4,0 GPa'dan yüksektir [71, 72, 73]. Ayrıca başlangıç materyali olarak amorf bor nitrür kullanılarak 2,5 GPa'ya kadar olan basınçlarda BN elde edilebileceği bulunmuştur [74]. Son zamanlarda, Hao ve arkadaşları BN'nin sentezinin düşük basınçta ve düşük sıcaklıkta hidrotermal yöntemle sentezlenebileceğini bildirmiştir [75]. Bor nitrürle ilgili bazı çalışmalarda hidrojen depolamada kullanılabileceği belirtilmiş ve yüzeysel olarak birkaç sıcaklık ve basınçtaki depolanan miktarlar verilmiştir. Bu çalışmalar bor nitrür tabakalarının hidrojen depolama kapasitelerini gerçek anlamda ortaya koymamaktadır. Bu çalışmada nano h-bor nitrürün oda ve kriyojenik sıcaklıklarda düşük ve yüksek basınçlarda izoterm eğrileri elde edilerek kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Nano bor nitrürün sentezi ve bu malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir. Üstelik bu çalışmalar incelendiğinde nano bor nitrürün hidrojen depolama kapasitesini arttırmaya yönelik herhangi bir çalışmanın da yapılmadığı görülmektedir. Bu çalışmada nano h-bor nitrür yüzeyleri fonksiyonize edilerek hidrojen depolama kapasitesindeki değişim de incelenecektir. Bu şekilde yer altı zenginliğimizi oluşturan bor hem nanoteknolojik katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmüş olacak hem de yüksek katma değerli enerji alanında kendine yeni uygulama alanı bulacaktır.

[76] katı hal reaksiyonu ile boroksit, üre ve lityum tuzu karışımını kullanarak 1100 °C'de nano hekzagonal bor nitrür tozlarını sentezlemişler ve FTIR, XRD, SEM ve TEM cihazları ile karakterize etmişlerdir. [77] azot kaynağı olarak N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>'ü kullanarak hidrotermal yöntemle kübik bor nitrür mikrokristallerini sentezlemişler ve elde ettikleri bor nitrürü XRD, SEM ve TEM cihazları ile karakterize etmişlerdir. [78], grafen, hekzagonal bor nitrür ve grafen benzeri bor nitrür-karbon hetero yapılarının hidrojen depolama kapasitelerini araştırmışlar ve en fazla hidrojenin grafen benzeri bor nitrür-karbon hetero yapılarında adsorplandığını belirlemişlerdir. [79], Pd ve Pt-doplanmış bor nitrür tabakaları yüzeyinde ilk kez hidrojenin adsorpsiyonunu incelemişler ve Pd ve Pt doplamanın bor nitrürün hidrojen depolama kapasitesini arttırdığını bulmuşlardır. [80], ark plazma yöntemi ile bor nitrür nano yapılarını sentezleyerek karakterize etmişlerdir. [81], sentezledikleri hekzagonal bor nitrür yapılarının hidrojen depolama amacıyla kullanılabileceğini belirtmişler, ancak bor nitrürün hidrojen depolama kapasitesini belirlememişler, sadece bir aday malzeme olduğunu ifade etmişlerdir. [82], hallosit nanokil kompoziti ile dekore edilmiş hekzagonal bor nitrür nano yapılarını sentezlemişler, karakterize etmişler ve hidrojen depolamada kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Ayrıca hallosit nanokil kompoziti ile dekore edilmiş hekzagonal bor nitrür

nano yapılarının yakın gelecekte yakıt hücrelerinde daha iyi bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

Şimdiye kadar rapor edilen teorik ve deneysel çalışmalar, bornitrürün hidrojen adsorpsiyon özelliklerine ilişkin önemli bilgiler sağlamıştır. Genel olarak, h-BN'nin oda sıcaklığında H<sub>2</sub> adsorbe etme kabiliyetini açıklamak için dört anahtar faktör belirlenmiştir (Şekil 1.8): spesifik yüzey alanı; (mikro) gözenek hacmi; B-N bağının iyonik karakteri ve yapısal kusurların varlığı. İlk iki faktör dokusaldır ve fiziksel olarak adsorplanan H<sub>2</sub> miktarında önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Spesifik yüzey alanı ne kadar yüksekse H<sub>2</sub> giderimi de o kadar yüksektir. BN'nin spesifik yüzey alanının artması başka bir avantaja sahiptir. Bornitrürün yüzey alanının artması N-N ve B-B bağlarının sp<sup>2</sup> hibritleşmesine yol açan kusurlu yapıları destekler ve böylece hidrojenin daha fazla adsorplanmasına neden olur. Yukarıdaki açıklamaların ışığında bornitrürün hidrojen depolama özelliklerini iyileştirmek için üç ana strateji önerilmiştir. Birincisi, spesifik yüzey alanını ve (mikro) gözenek hacmini arttırmayı amaçlamaktadır. İkincisi B ve/veya N'nin C veya O (veya her ikisi ile) doping'tir. Üçüncü strateji, BN yüzeyinin fonksiyonelize edilmesidir. Bor nitrür yüzeyinin fonksiyonelize edilmesiyle, bornitrürün yüzeyinde yapısal kusurların meydana gelmesi ve dolayısıyla gözenekli bir yapının oluşması (dolayısıyla yüzey alanı artacaktır) hidrojen adsorpsiyonu için sinerjik bir etki ortaya çıkarabilir. Bu da bor nitrürün hidrojen depolama kapasitesini artırıcı etki yapar [83].



**Şekil 1.8:** BN'nin hidrojen depolama kapasitesini etkileyen faktörler.

Yine literatürde nano karbon türevlerinden biri olan karbon nanotüplerde hidrojenin depolanmasına ait birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Ancak elde edilen sonuçlar incelendiğinde bu tür malzemelerde henüz istenilen düzeyde hidrojenin depolanmadığı ve yine karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesini arttırmaya yönelik herhangi bir çalışmaya da rastlanmadığı söylenebilir. Aşağıda çalışmanın konusu ile doğrudan ilgili olan karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerine ait çalışmalar özetlenmektedir.

Dünyanın ilk karbon nanotüpü 1991 yılında keşfedildiğinden beri hidrojen depolama amacıyla bu tür malzemelere büyük bir ilgi olmuştur [84]. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesini keşfeden ilk grup olan Dillon ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarla dünyada bu tür araştırmaların yapılmasını sağlayan önemli sonuçlara ulaşmışlardır [45, 46]. Chen ve arkadaşları metanın katalitik parçalanması ile üretilen alkali metal ilaveli çok duvarlı nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Örneğin, 653 K sıcaklıkta lityum ilaveli karbon nanotüplerin hidrojen adsorplama kapasitesi ağırlıkça %20, potasyum ilaveli nanotüplerinki ise %14 olarak bulunmuştur [47]. Yang ise aynı üretim yöntemi (lityum ilaveli) ve koşullar için kuru hidrojen gazında %2,5'lik, yaş hidrojen için ise, %12'lik depolama elde etmiştir [48]. Yang yaptığı değerlendirme sonunda Chen ve arkadaşlarının [47] elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değer in altında olduğunu belirtmiştir [48]. Wu ve arkadaşları tarafından metan ve karbon monoksitin  $\text{La}_2\text{O}_3$  ile katalitik parçalanmasıyla üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve karbon monoksitten üretilen nanotüplerin çok düşük miktarda hidrojen adsorpladığı (%0.25) bulunmuştur [49]. Bir başka çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüplerin elektrokimyasal yöntem ile de hidrojen adsorplayabildiği tespit edilmiştir [50]. Ye ve çalışma arkadaşları ilk olarak, lazer buharlaştırma yöntemi ile ürettikleri tek duvarlı nanotüplerin hidrojen adsorpsiyonu çalışmalarını gerçekleştirmişler ve 80 K sıcaklıkta ve ~40 atm basınçta bu nanotüplerin ağırlıkça ~%8 hidrojen adsorpladığını tespit etmişlerdir [51]. Liu ve arkadaşları ise, yarı-sürekli ark buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve yaklaşık çapı 1.85 nm olan tek duvarlı nanotüplerin yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu ve depolanan hidrojenin %80'inin oda sıcaklığında geri bırakıldığını göstermişlerdir [52]. Yeni geliştirilmiş yüksek güçlü ultrasonik kesme ve lazer buharlaştırma yöntemi ile üretilen tek duvarlı nanotüplerin, ortam koşullarında yüksek hidrojen adsorplama kapasitelerine sahip olduğu bulunmuştur [46]. Literatürdeki karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri henüz istenilen düzeyde değildir ve bazı çalışmalarda bulunan yüksek değerler de tartışmaya açık sonuçlardır. Yine bu çalışmalar incelendiğinde karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerini arttırmaya yönelik çalışmalara da rastlanmamaktadır.

Nano bor nitrür ve karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar incelendiğinde nano bor nitrürler ile ilgili oldukça sınırlı sayıda ve karbon nanotüplerle ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Ancak bu malzemelerin hidrojen

depolama kapasiteleri henüz istenilen düzeyde değildir. Bu çalışmada literatürde ilk kez hem nano bor nitrür hem de çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyi ilk önce fonksiyonelize edilerek modifiye nano bor nitrür ve çok duvarlı karbon nanotüp örnekleri sentezlenecek ve daha sonra fonksiyonelize edilen nano bor nitrür ve karbon nanotüp arasındaki reaksiyonla sentezlenecek nano bor nitrür-karbon nanotüp yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri belirlenerek hidrojen depolama kapasitesi artırılmış yeni nano bor nitrür-karbon nanotüp yapıları sentezlenmiş olacaktır. Literatür incelendiğinde bu tür yapıların sentezlenmediği ve hidrojen depolamada hiç kullanılmadığı görülmektedir.

## **1.7 Çalışmanın Amacı**

Günümüzde doğadan ham olarak çıkarılan bor minerallerinden çok reaksiyon sonucu elde edilen bor bileşikleri önem kazanmış ve ticari bor endüstrisinde büyük paya sahip olmuştur. Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme sonucu kullanılacak malzemelerden istenen ve beklenen özelliklerde de artışlar olmuştur. Rafine ürünlerinden sadece bazılarını üretebilen tesislere sahip olan ülkemiz, sahip olduğu bu ulusal kaynağı akılcı bir biçimde değerlendirerek dünya ölçüsünde rekabet gücü kazanabilmek için ürün çeşidini artırmak ve yüksek katma değeri olan özellikli bor bileşiklerinin üretimine ağırlık vermek zorundadır. Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu'nda alınan kararlara göre ülkemizin en önemli stratejik amaçları arasında nanoteknoloji ve enerji yer almaktadır. Bu doğrultuda özellikle yüksek saflıkta, nano boyutta, ekonomik ve rekabetçi malzemelerin üretim teknolojilerinin geliştirilmesinin ve enerji depolama alanlarında kullanılmasının ülkemiz açısından oldukça önemli olduğu vurgulanmaktadır. Bu kapsamda stratejik öneme ve yüksek katma değere sahip nano malzemelerin yerli kaynaklardan düşük maliyetli yöntemlerle sentezlenmesi ve bu ürünlerin enerji depolamada kullanılmasının ülkemiz ekonomisine önemli katkılar yapacağı da belirtilmektedir.

Bu kapsamda çalışmamızın amaçları: ülkemizin zengin bor kaynaklarının etkin bir şekilde değerlendirilmesi için literatürde iyi bilinen, farklı yöntemlerle sentezlenmiş ve bu çalışmada hazır olarak temin edilmiş nano bor nitrürün hidrojen depolama kapasitesini arttırmak için yüzeyini fonksiyonelize etmek; fonksiyonelize nano bor nitrürleri çok duvarlı karbon nanotüplerle reaksiyona sokarak literatüre ilk kez nano bor nitrür-karbon nanotüp yapılarını kazandırmak; sentezlenen yapıları FTIR-ATR, DTA/TG, BET ve SEM/EDX cihazları ile karakterize etmek; nano bor nitrür, karbon nanotüp ve nano bor nitrür-karbon nanotüp

yapılarının hidrojen depolama kapasitelerini belirlemektir. Bu kapsamda çalışmanın hedefleri;

- i. Nano bor nitrürün hidrojen depolama kapasitesini arttırmak için nano bor nitrürü ve karbon nanotüpü farklı fonksiyonel gruplarla modifiye etmek,
- ii. Bor bileşiklerinin kullanım alanını yaygınlaştırmak,
- iii. Modifiye edilen nano bor nitrür ve karbon nanotüpleri kullanarak ilk kez nano bor nitrür-karbon nanotüp yapılarını sentezlemek,
- iv. Sentezlenen nano bor nitrür ve nano bor nitrür-karbon nanotüp yapılarının hidrojen depolama kapasitelerini belirlemek ve gaz depolama amacıyla kullanılan malzemelerle depolama kapasitesini karşılaştırmak,
- v. Ülkemizin katma değeri yüksek bor bileşikleri ve hidrojen depolama araştırmalarında rekabet gücünü arttırmak,
- vi. Bor minerallerinin ileri teknoloji ürünü olan nano bor nitrür ve nano bor nitrür-karbon nanotüp yapılarına dönüştürme teknolojisinin gelişmesi için gerekli bilgi birikiminin oluşmasını sağlamaktır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) (%92 saflıkta) ve hegzagonal nano bor nitrür (h-BN) Nanografi (Türkiye) firmasından; sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), toluen (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) ve p-fenilendiamin, Sigma Aldrich firmasından; nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) Carlo Erba firmasından; tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) ve dimetilformamid (DMF) Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıkta temin edilip kullanılmıştır.

### 2.2 Metod

#### 2.2.1 ÇDKNT'nin Karboksillenmesi

1 g ÇDKNT tartılarak balona konuldu. Üzerine 3:1 oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> yavaş yavaş ilave edildi ve 3 saat boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. 3 saat sonikasyonun sonunda çözelti saf su ile seyreltilerek süzüldü. Saf su ile süzütünün pH'sı birbirine eşit olduğunda ÇDKNT'lerin asitsiz olduğu kabul edilip gece boyunca vakumlu etüvde kurutuldu [85, 86]. ÇDKNT'nin karboksillenmesine ait reaksiyon Şekil 2.1'de verilmektedir.

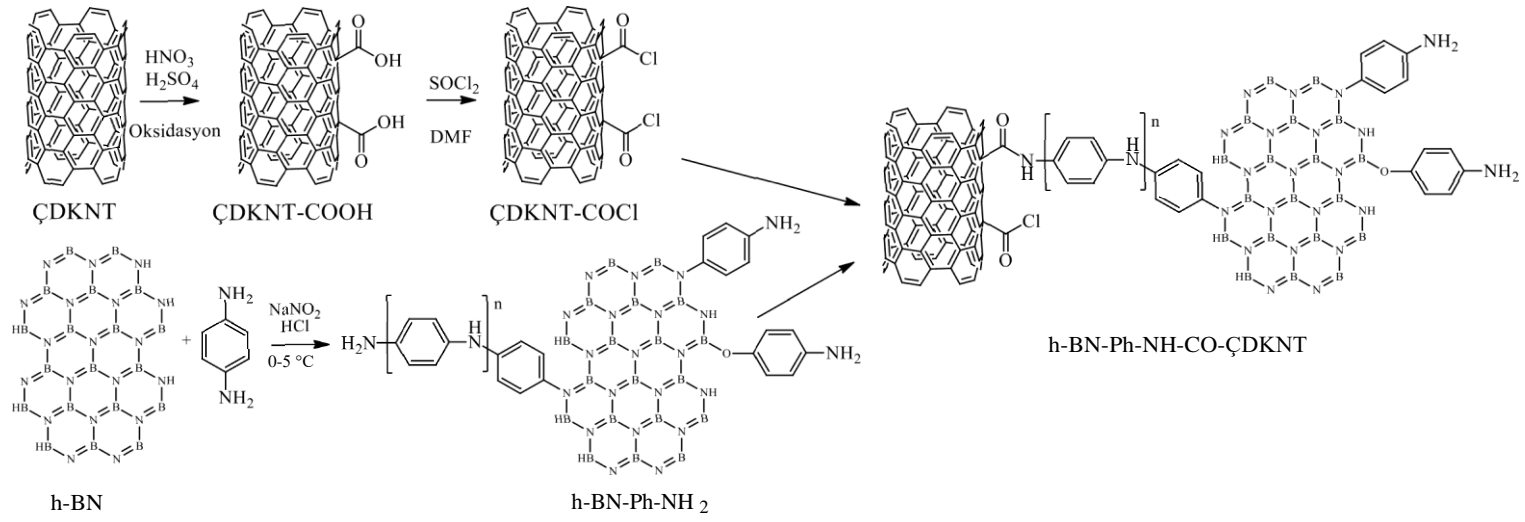
#### 2.2.2 ÇDKNT-COOH'ın Klorinasyonu

1 g ÇDKNT-COOH, 20 mL DMF ve 2 mL SOCl<sub>2</sub> reaksiyon balonuna konuldu. Geri soğutucu altında 36 saat 60 °C'de karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. Süzüntü toluen ile yıkandı ve 80 °C'de etüvde 4 saat bekledikten sonra vakumlu etüvde 1 gece kurutuldu [85, 86]. ÇDKNT-COOH'ın açillenmesine ait reaksiyon Şekil 2.1'de verilmektedir.

#### 2.2.3 h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> Sentezi

1,6 g p-fenilendiamin 20 mL su içerisinde çözüldü ve üzerine 30 dakika boyunca 0,5 M 11 mL HCl çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Balon buz banyosuna alındı ve sıcaklık 5 °C'nin altına düştüğünde çözeltinin üzerine 1,02 g NaNO<sub>2</sub> (sodyum nitrit) saf su içerisinde çözümlenerek eklendi. 20 mL su içerisindeki h-BN ultrasonik banyoda disperse edildikten sonra balona eklendi. 1,2 g demir tozu ve 50 mL 0,5 M HCl balona ilave edildikten sonra 2 saat karıştırıldı. 2 saatin sonunda karışım önce saf su ile sonra da metanol ile yıkandı. Yıkanan karışımın kuruması için bir gece vakumlu etüvde tutulduktan sonra yaklaşık 4 saat kadar Soxhlet düzeneğinde etanol ile yıkandı ve tekrar vakumlu etüve bir gece kurumaya bırakıldı [87]. h-BN'nin p-fenilendiamin ile reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmektedir.





**Şekil 2.1:** h-BN ve ÇDKNT'nin modifikasyonu.

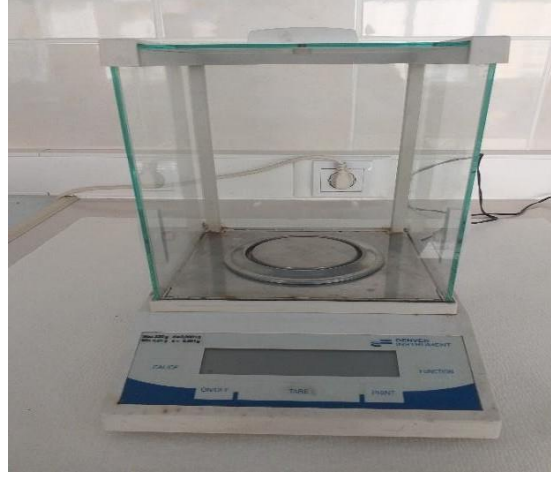
### 2.2.4 h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT Sentezi

1 g h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve 1 g ÇDKNT-COCl, 100 mL THF içerisine alındı ve 8 saat boyunca 60 °C'de reflux edildi. Reflux sonunda karışım evaopere edildi ve vakumlu etüve kurutuldu [86]. h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin ÇDKNT-COCl ile reaksiyonu Şekil 2.1 de verilmiştir.

## 23 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

### 2.3.1 Analitik Terazi

Deneysel çalışma boyunca tüm tartımlar, Denver Instruments TB-224A analitik terazi (Şekil 2.2) ile yapılmıştır. Analitik terazi, 10<sup>-4</sup> hassasiyete sahiptir.



Şekil 2.2: Analitik terazi.

### 2.3.2 Manyetik Karıştırıcı

Çalışma boyunca sentezlerde, Velp Are model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Manyetik karıştırıcı.

### 2.3.3 Ultrasonik Banyo

Çalışma sürecinde homojen dağılım sağlamak amacıyla Elmasonic S 40 H model ultrasonik banyo kullanılmıştır (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4:** Ultrasonik banyo.

### 2.3.4 Vakumlu Etüv

Çalışmada sentezlenen maddelerin kurutma işlemleri için Selecta marka Vaciotem-t model vakumlu etüv kullanılmıştır (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5:** Vakumlu etüv.

### 2.3.5 Etüv

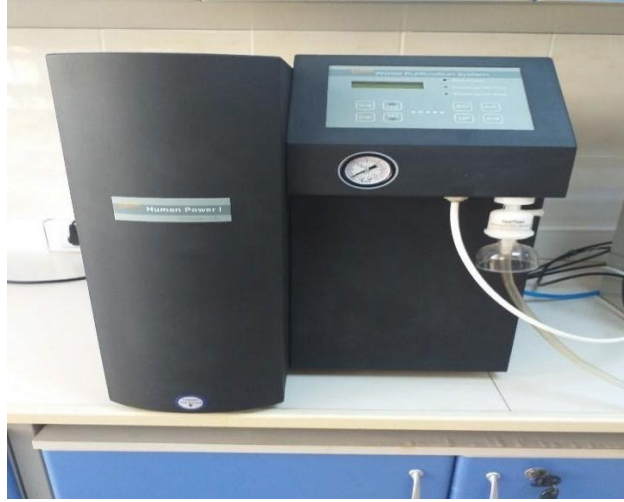
Cam kurutma işlemleri için Memmert marka etüv kullanılmıştır (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6:** Etüv.

### **2.3.6 Saf Su Cihazı**

Çalışmada ihtiyaç duyulan saf su için New Human Power I- Scholar UV marka saf su cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7:** Saf su cihazı.

### **2.3.7 pH Metre**

Çalışma süresince pH ölçümleri, Thermo Scientific Orion 3 marka pH metre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: pH metre.

## 24 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

### 2.4.1 BET Yüzey Alanı Analizi

BET yüzey alanı ölçümleri için Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz kullanılmıştır (Şekil 2.9). Analizler yapılmadan önce örnekler 105 °C’de 20 saat degaz edilmiştir. Degaz edilen örneklerin yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla belirlenmiştir.



Şekil 2.9: BET yüzey alanı cihazı.

### 2.4.2 FTIR-ATR Cihazı

FTIR-ATR cihazı ile yapılan ölçümler Perkin Elmer Spektrum 100 cihazı ile 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ATR hücresiyle ve 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralıklarında pellet formunda alınmıştır (Şekil 2.10). KBr miktarı her bir pellet için ayrı ayrı ve aynı miktarlarda alınmıştır.



**Şekil 2.10:** FTIR-ATR cihazı.

### **2.4.3 SEM Analizi**

Numunelerin SEM görüntüleri, Zeiss EVO LS 10 model cihaz ile alınmıştır (Şekil 2.11).



**Şekil 2.11:** SEM cihazı.

### **2.4.4 DTA/TG Analizi**

Numunelerin termal özellikleri, Perkin Elmer marka Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışı ile 30-600 °C aralığında N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12:** DTA/TG cihazı.

#### **2.4.5 Hidrojen Depolama Analizi**

Örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile oda ve kriyojenik sıcaklıkta basıncın fonksiyonu olarak ölçülmüştür (Şekil 2.13).



**Şekil 2.13:** Hidrojen depolama cihazı.

### **3. BULGULAR**

Çalışmanın bu kısmında modifiye edilen ÇDKNT ve h-BN'lerin karakterizasyonu ve hidrojen depolama kapasitelerine ait deneysel sonuçlar verilmiştir.

#### **3.1 BET Yüzey Alanı Analizleri**

ÇDKNT, h-BN ve modifiye edilen örneklerin BET yüzey alanı sonuçları, Tablo 3.1'de verilmiştir. Sonuçlar, h-BN'nin modifikasyon ile yüzey alanının arttığını ve ÇDKNT'nin modifikasyon ile yüzey alanının azaldığını göstermektedir.

#### **3.2 FTIR-ATR analizi**

Örneklerin FTIR analizleri Perkin Elmer spektrum 100 cihazı ile hem ATR hücresi (4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) hemde KBr pelleti kullanılarak (4000-40  $\text{cm}^{-1}$ ) ölçülmüştür. Pellet ile yapılan analizde kullanılan KBr miktarı her bir pellet için ayrı ayrı ve aynı miktarlarda alınmıştır. Yapılan tüm analiz sonuçları Şekil 3.1 ve 3.2'de verilmiştir. FTIR spektrumlarından görüldüğü gibi modifikasyonla h-BN ve ÇDKNT örneklerinin bandlarında önemli kaymaların meydana geldiği söylenebilir.

#### **3.3 SEM analizleri**

ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerinin SEM görüntüleri Zeiss EVO LS 10 cihaz ile alınmış olup, görüntüler Şekil 3.3'te verilmektedir. Modifikasyonla h-BN ve ÇDKNT'nin morfolojilerinde değişimlerin meydana geldiği görülmektedir.

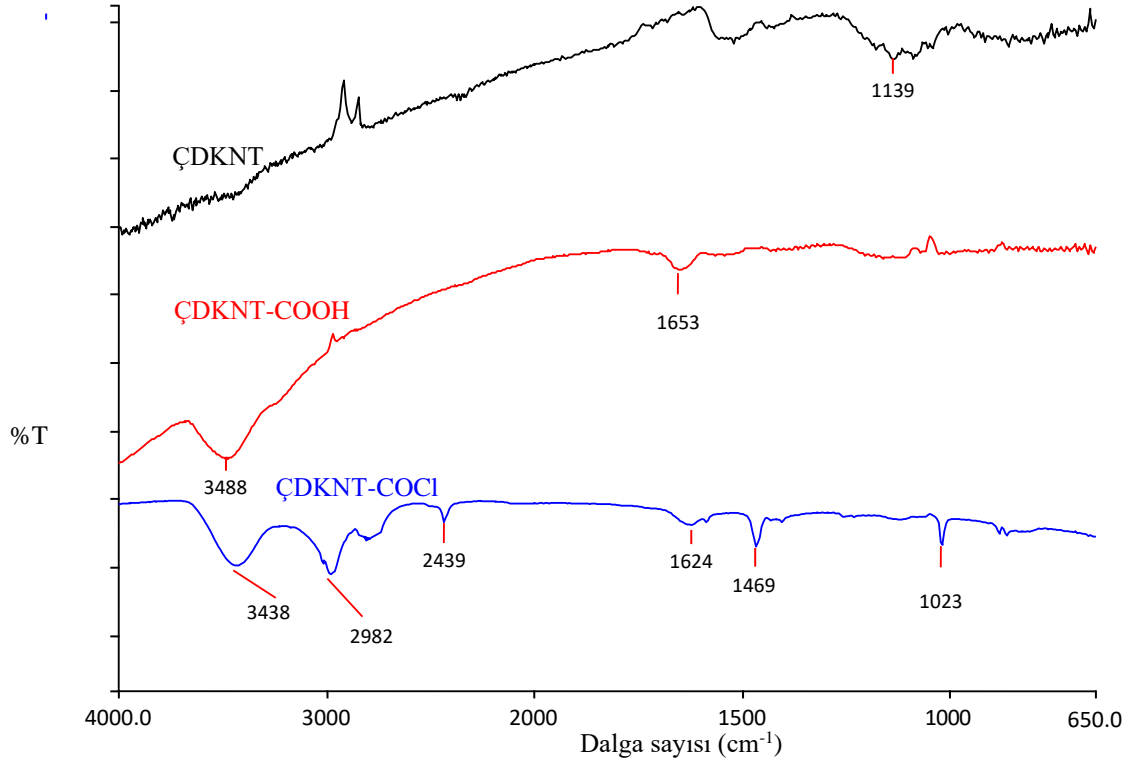
#### **3.4 DTA/TG analizleri**

Bu çalışmada sentezlenen örneklerin termal kararlılıkları Perkin Elmer Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak oda sıcaklığı ile 1100 °C arasında dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışlarıyla incelendi. Şekil 3.4 ve 3.5'te ÇDKNT ve fonksiyonelize ÇDKNT örneklerinin ve Şekil 3.6 ve 3.7'de h-BN ve fonksiyonelize h-BN örneklerinin sırasıyla TG ve d[TG] termogramları gösterilmektedir. Termogramlardan modifikasyonla ÇDKNT ve h-BN örneklerinin rezidü miktarlarının azaldığı görülmektedir.

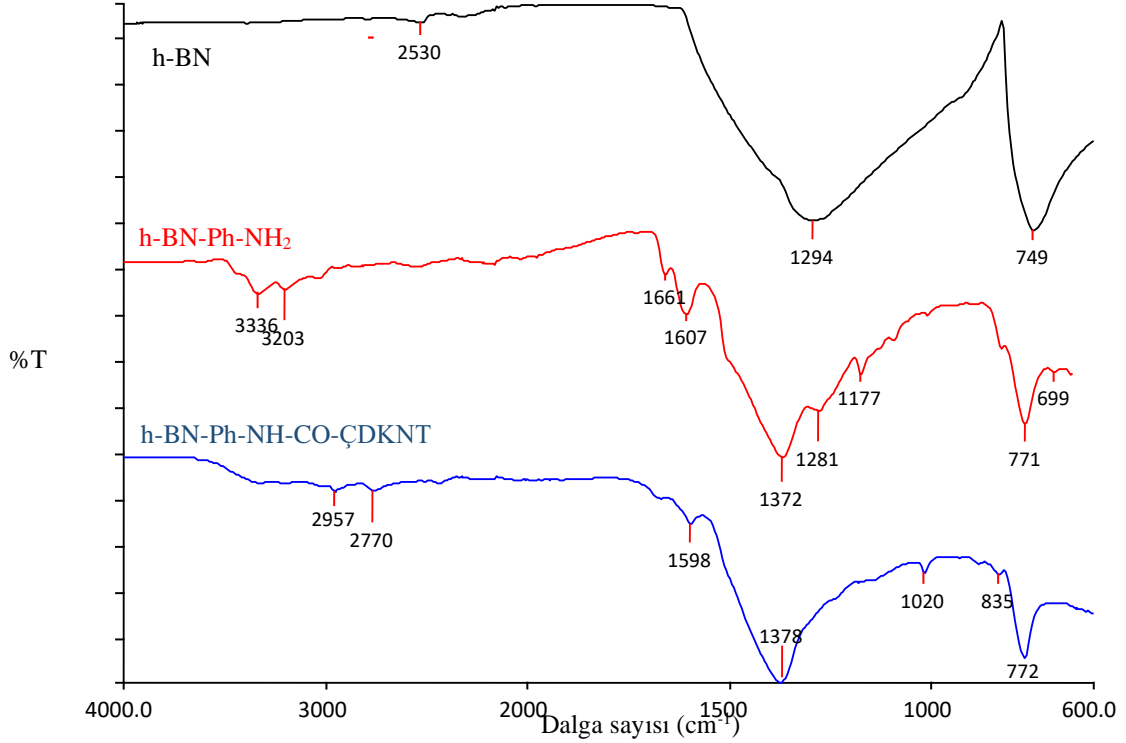


**Tablo 3.1:** ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerinin BET ve gözenek boyut analiz sonuçları.

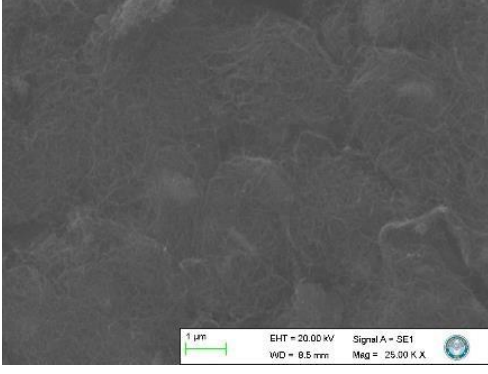
<b>Ornekler</b>	<b>BET yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Mikro gözenek hacmi (cc/g)</b>	<b>Makro gözenek hacmi (cc/g)</b>	<b>Mezo gözenek hacmi (cc/g)</b>	<b>Toplam gözenek hacmi (cc/g)</b>
ÇDKNT	260,8	-	0,090	0,480	0,570
ÇDKNT-COOH	225,6	-	0,480	0,930	1,410
ÇDKNT-COCl	39,2	-	0,120	0,410	0,530
h-BN	19,6	-	0,023	0,056	0,079
h-BN-Ph-NH <sub>2</sub>	22,1	-	0,002	0,022	0,024
h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT	26,9	-	0,026	0,067	0,093



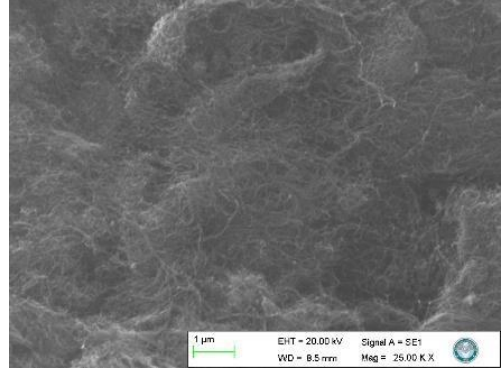
**Şekil 3.1:** ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-COCl maddelerine ait KBr içinde alınmış FT-IR spektrumları.



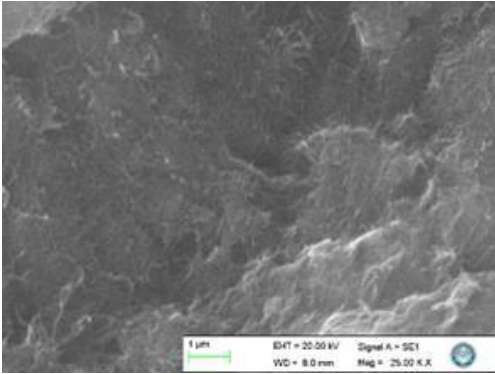
**Şekil 3.2:** h-BN, h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapılarına ait FTIR-ATR spektrumları.



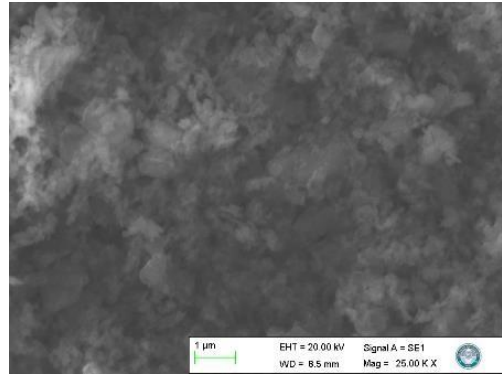
a) ÇDKNT



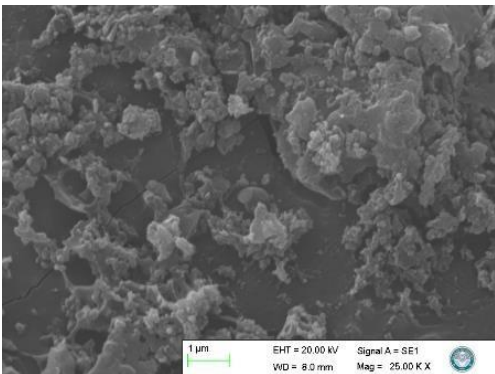
b) ÇDKNT-COOH



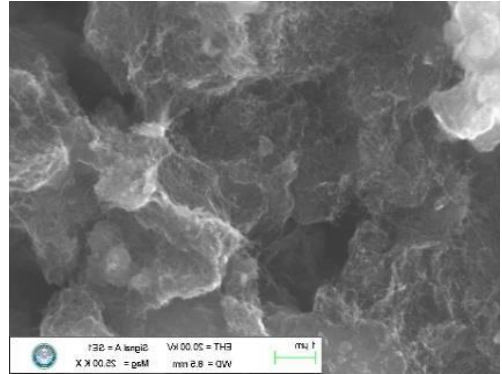
c) ÇDKNT-COCl



d) h-BN

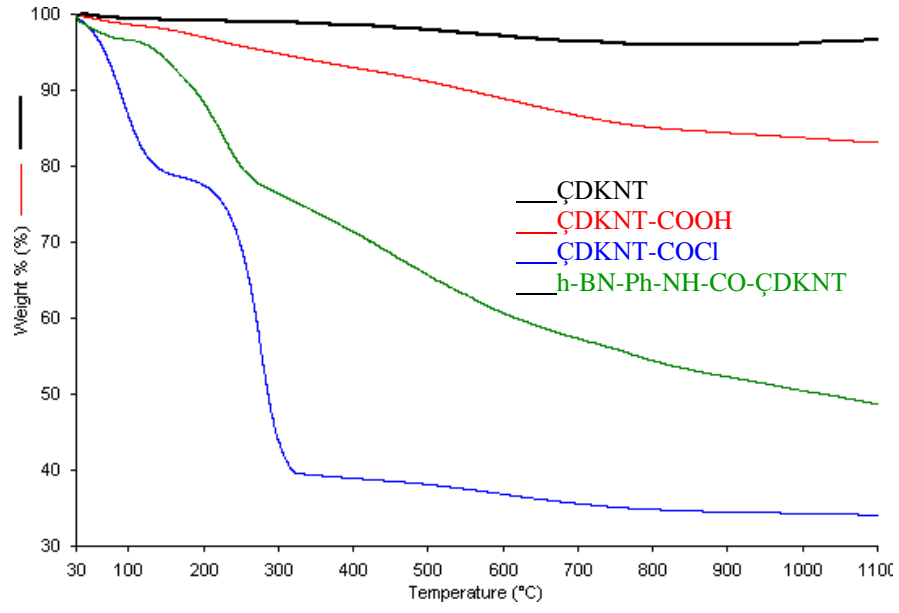


e) h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>

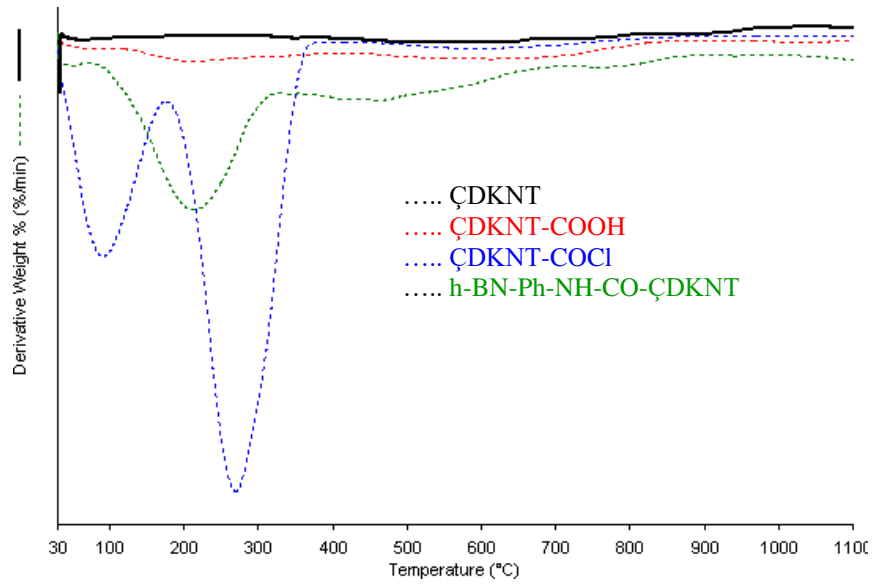


f) h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT

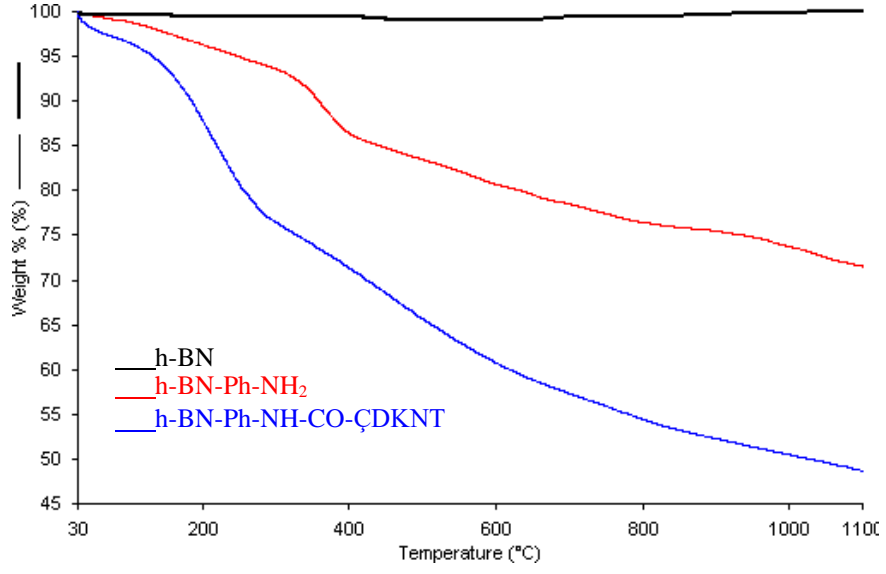
**Şekil 3.3:** ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerin SEM görüntüleri.



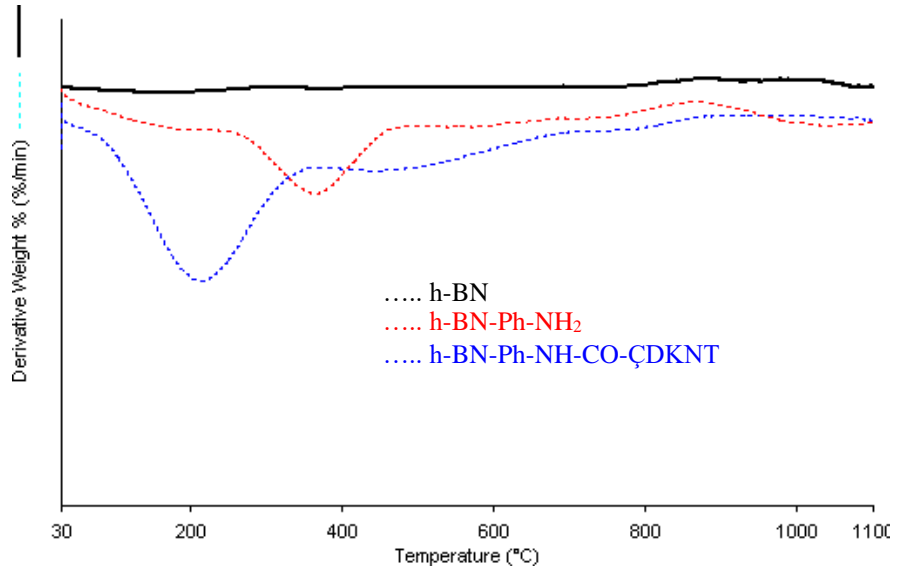
Şekil 3.4: ÇDKNT ve modifiye ÇDKNT örneklerinin TG termogramları.



Şekil 3.5: ÇDKNT ve modifiye ÇDKNT örneklerinin d[TG] termogramları.



Şekil 3.6: h-BN ve modifiye h-BN örneklerinin TG termogramları.



Şekil 3.7: h-BN ve modifiye h-BN örneklerinin d[TG] termogramları.

### 35 Hidrojen Depolama

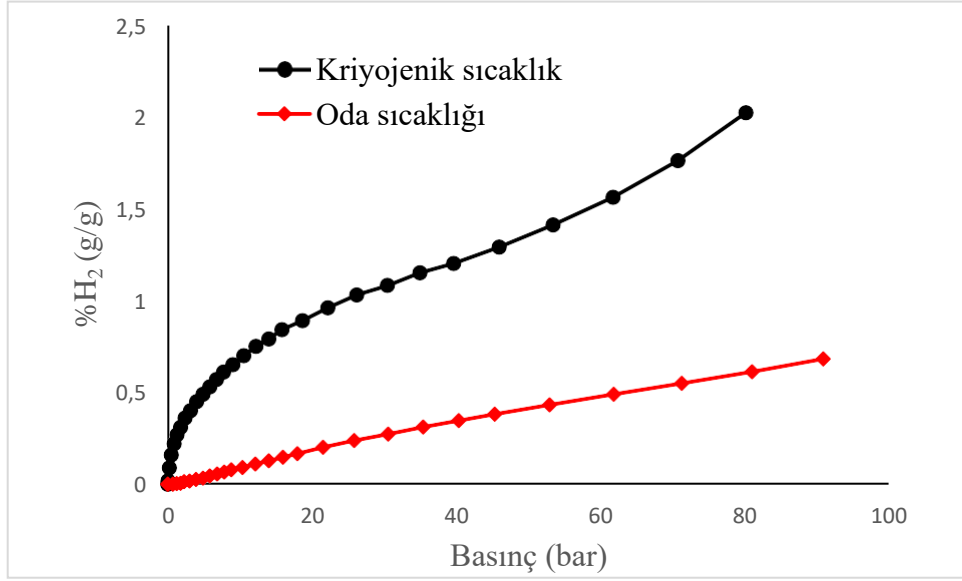
ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri farklı basınç değerlerinde oda ve kriyojenik sıcaklıkta ölçülmüş ve Tablo 3.2-3.7’de ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-COCl, h-BN, h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>, h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT örneklerinin analiz sonuçları gösterilmiştir. Şekil 3.8-3.13’te de farklı basınçlarda ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri grafik edilmiştir.

**Tablo 3.2:** ÇDKNT’nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

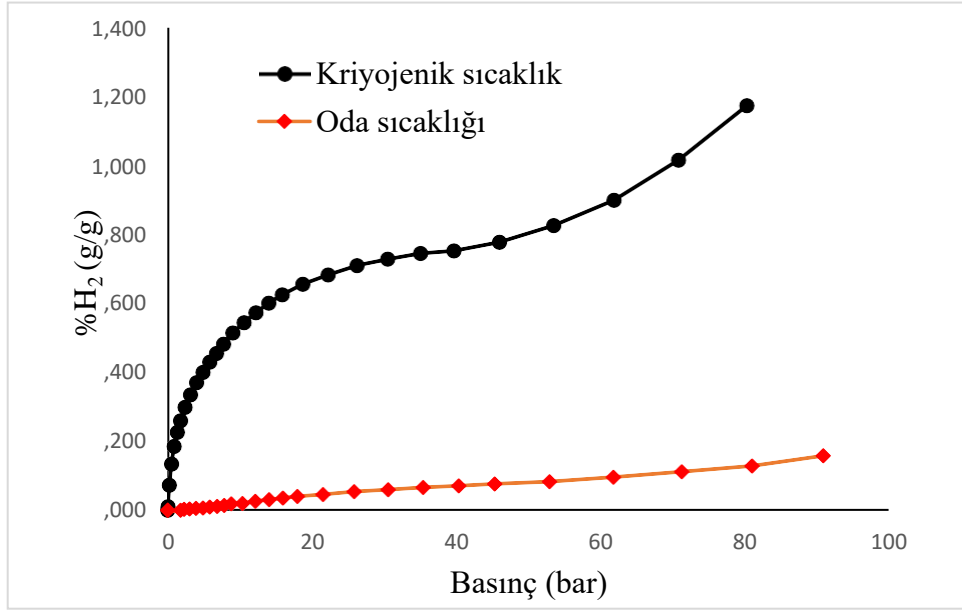
Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> (µmol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> (µmol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
	0,0081	0,00	0,000		0,0033	0,00	0,000
	0,0689	-1,21	-0,005		0,0215	8,49	0,020
	0,1230	-1,36	-0,006		0,2045	38,01	0,090
	0,7020	0,04	0,000		0,5051	69,77	0,160
	1,2301	1,16	0,005		0,8791	96,78	0,220
	1,7546	1,52	0,006		1,3048	118,30	0,270
	2,2603	3,50	0,014		1,7572	137,70	0,310
	3,0259	4,50	0,018		2,3908	159,09	0,360
	3,9128	6,56	0,027		3,1468	179,63	0,400
	4,8651	8,30	0,034		3,9843	199,60	0,450
	5,8373	11,44	0,047		4,8782	218,64	0,490
	6,8206	13,71	0,056		5,8081	237,20	0,530
	7,8154	16,28	0,067		6,7597	253,23	0,570
	8,8152	19,34	0,080		7,7193	269,01	0,610
ÇDKNT (oda sıcaklığı)	10,3516	22,15	0,091	ÇDKNT (kriyojenik sıcaklık)	9,0148	289,16	0,650
	12,1159	27,00	0,111		10,5384	310,25	0,700
	14,0178	31,27	0,129		12,2095	331,80	0,750
	15,9675	36,00	0,148		13,9845	351,60	0,790
	17,9413	40,56	0,167		15,8350	370,85	0,840
	21,5140	48,82	0,201		18,6844	396,99	0,890
	25,8331	57,74	0,238		22,1958	425,16	0,960
	30,5215	66,34	0,273		26,1674	455,70	1,030
	35,3656	75,58	0,311		30,4547	480,47	1,080
	40,3045	84,19	0,346		34,9451	508,40	1,150
	45,2727	92,72	0,381		39,5867	534,94	1,200
	52,8960	105,20	0,433		45,9047	570,93	1,290
	61,7659	119,20	0,490		53,3895	624,60	1,410
	71,2113	133,61	0,550		61,7114	690,63	1,560
	80,9570	148,70	0,612		70,6720	780,75	1,760
	90,8153	165,85	0,682		80,1114	895,06	2,020

**Tablo 3.3:** ÇDKNT-COOH'ın oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
	0,0070	0,00	0,000		0,0061	0,00	0,000
	0,0668	-0,94	-0,002		0,0314	5,50	0,011
	0,1244	-1,08	-0,003		0,2112	35,87	0,073
	0,6961	-0,83	-0,002		0,5101	66,25	0,134
	1,2304	-0,56	-0,001		0,8835	91,21	0,185
	1,7544	0,15	0,000		1,3111	111,20	0,226
	2,2681	1,41	0,003		1,7672	128,25	0,260
	3,0367	1,51	0,004		2,3982	147,50	0,299
	3,9217	2,49	0,006		3,1568	165,19	0,335
	4,8722	3,01	0,007		3,9931	182,23	0,370
	5,8365	4,08	0,010		4,8872	197,27	0,400
	6,8301	4,75	0,012		5,8137	211,91	0,430
	7,8277	6,04	0,015		6,7649	224,41	0,455
ÇDKNT-	8,8074	7,65	0,019	ÇDKNT-	7,7305	237,59	0,482
COOH	10,3472	8,35	0,020	COOH	9,0319	253,52	0,514
(oda	12,1217	10,87	0,026	(kriyojenik	10,5588	268,22	0,544
sıcaklığı)	14,0219	12,65	0,031	sıcaklık)	12,2302	282,48	0,573
	15,9617	14,61	0,036		14,0087	296,34	0,601
	17,9483	16,45	0,040		15,8465	308,30	0,625
	21,5212	19,08	0,046		18,7022	323,64	0,656
	25,8422	22,35	0,054		22,2275	336,93	0,683
	30,5273	24,56	0,060		26,2054	349,98	0,710
	35,3834	27,18	0,066		30,5051	359,18	0,728
	40,3145	29,14	0,071		35,0041	367,12	0,745
	45,2793	31,50	0,077		39,6399	370,63	0,752
	52,9014	34,27	0,083		45,9702	383,24	0,777
	61,7608	39,43	0,096		53,4679	407,26	0,826
	71,2285	45,96	0,112		61,8099	443,41	0,899
	80,9538	52,92	0,129		70,7736	500,43	1,015
	90,8143	65,08	0,158		80,2240	578,28	1,173



Şekil 3.8: ÇDKNT'nin hidrojen depolama kapasitesi.



Şekil 3.9: ÇDKNT-COOH'in hidrojen depolama kapasitesi.

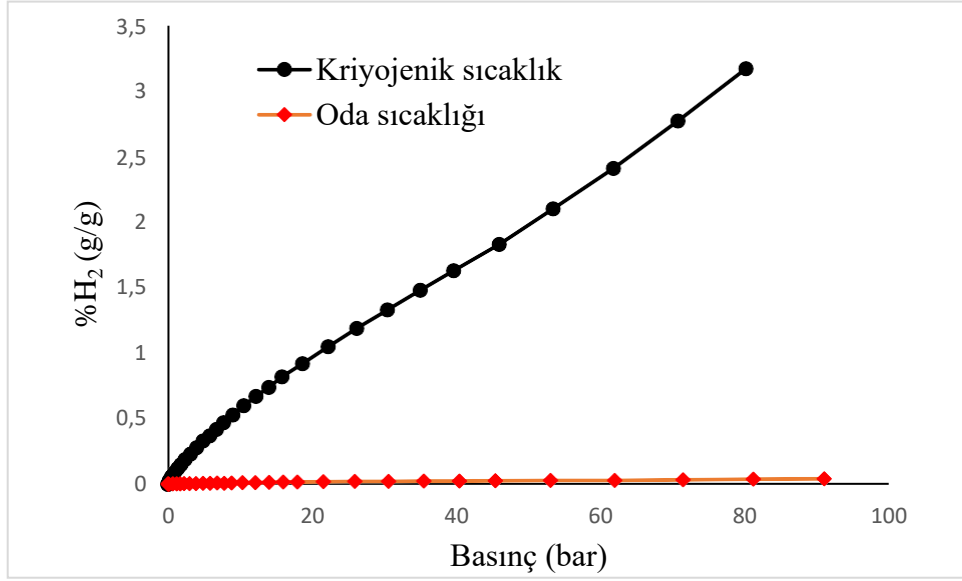


**Tablo 3.4:** ÇDKNT-COCl'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

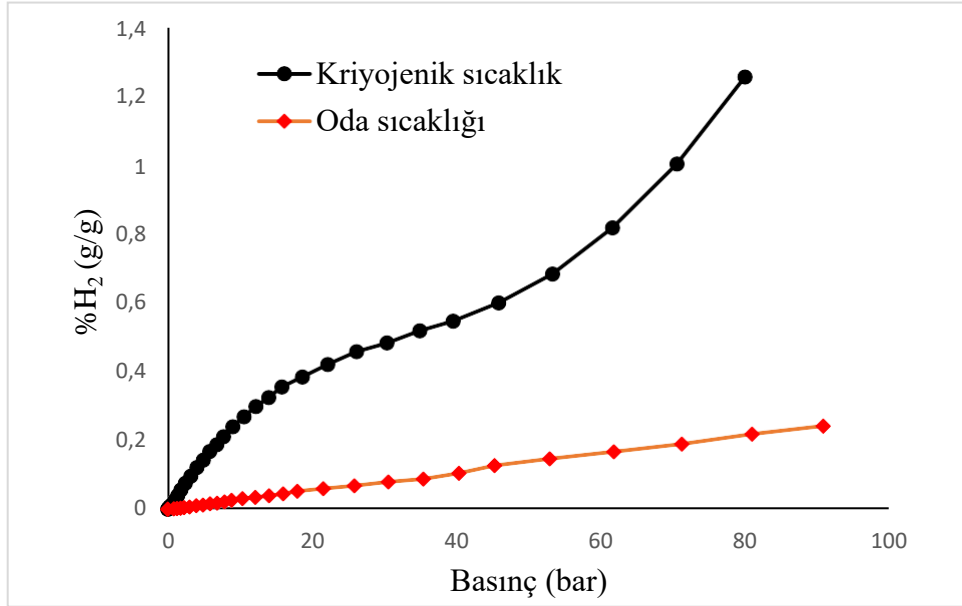
Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> (µmol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> (µmol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
	-0,0102	0,00	0,000		0,0018	0,00	0,000
	0,0482	2,19	0,003		0,0370	2,22	0,000
	0,1082	1,87	0,002		0,2286	13,47	0,030
	0,6923	2,65	0,003		0,5479	28,63	0,060
	1,2318	2,76	0,003		0,9306	44,34	0,090
	1,7494	3,24	0,004		1,3581	59,26	0,120
	2,2664	4,28	0,005		1,8052	74,44	0,150
	3,0392	4,50	0,006		2,4167	94,45	0,190
	3,9210	5,66	0,007		3,1711	116,52	0,230
	4,8784	6,26	0,008		4,0030	139,94	0,280
	5,8538	7,43	0,009		4,8896	163,73	0,330
	6,8444	8,16	0,010		5,8041	188,43	0,370
	7,8376	7,49	0,009		6,7621	211,38	0,420
ÇDKNT-	8,8262	9,30	0,011	ÇDKNT-	7,7218	235,55	0,470
COCl	10,3565	10,13	0,012	COCl	9,0214	266,24	0,530
(oda	12,1380	11,86	0,015	(kriyojenik	10,5465	301,85	0,600
sıcaklığı)	14,0426	13,20	0,016	sıcaklık)	12,2234	337,37	0,670
	15,9812	14,73	0,018		13,9943	373,70	0,740
	17,9621	14,94	0,018		15,8415	410,86	0,820
	21,5580	17,03	0,021		18,6841	464,82	0,920
	25,8980	18,32	0,022		22,2044	530,59	1,050
	30,5926	19,57	0,024		26,1791	600,12	1,190
	35,4502	20,24	0,025		30,4644	670,06	1,330
	40,3941	21,67	0,027		34,9609	742,68	1,480
	45,3637	22,20	0,027		39,5908	818,40	1,630
	53,0078	24,97	0,031		45,9066	922,67	1,830
	61,9089	25,86	0,032		53,3870	1058,74	2,10
	71,3713	28,47	0,035		61,7219	1211,90	2,410
	81,1064	32,57	0,040		70,6724	1395,30	2,770
	90,9607	35,35	0,043		80,1045	1594,66	3,170

**Tablo 3.5:** h-BN'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
	0,0004	0,00	0,000		0,0099	0,00	0,000
	0,0593	-0,37	-0,001		0,0455	0,31	0,001
	0,3656	-0,56	-0,001		0,2581	3,23	0,008
	0,8220	0,32	0,001		0,5785	4,86	0,013
	1,2974	0,82	0,002		0,9609	9,73	0,025
	1,7871	1,32	0,003		1,3806	15,22	0,039
	2,2736	2,47	0,005		1,8276	21,62	0,056
	3,0336	3,09	0,007		2,4523	29,28	0,076
	3,9306	4,72	0,010		3,2027	37,22	0,096
	4,8748	5,83	0,012		4,0330	46,74	0,121
	5,8548	7,30	0,016		4,9150	55,14	0,143
	6,8498	8,66	0,018		5,8356	64,68	0,168
	7,8433	10,19	0,022		6,7802	72,58	0,188
	8,8328	12,39	0,026		7,7417	81,61	0,211
h-BN (oda sıcaklığı)	10,369	14,58	0,031	h-BN (kriyojenik sıcaklık)	9,0360	92,68	0,240
	12,1447	16,60	0,035		10,5557	103,85	0,269
	14,0397	18,44	0,039		12,2260	115,49	0,299
	15,9943	21,23	0,045		13,9965	125,36	0,325
	17,9691	24,70	0,052		15,8352	136,87	0,355
	21,5479	28,19	0,060		18,6791	148,04	0,384
	25,8795	31,97	0,068		22,1965	162,61	0,421
	30,5603	37,10	0,079		26,1670	176,93	0,458
	35,4069	41,21	0,088		30,4409	186,37	0,483
	40,3396	49,45	0,105		34,9236	200,29	0,519
	45,299	59,65	0,127		39,5598	211,05	0,547
	52,9265	69,15	0,147		45,8665	231,74	0,600
	61,8087	78,53	0,167		53,3268	263,94	0,684
	71,2603	88,80	0,189		61,6408	315,59	0,818
	81,0019	102,70	0,218		70,5835	387,67	1,004
	90,8735	113,74	0,242		80,0031	484,82	1,256



Şekil 3.10: ÇDKNT-COCl'nin hidrojen depolama kapasitesi.



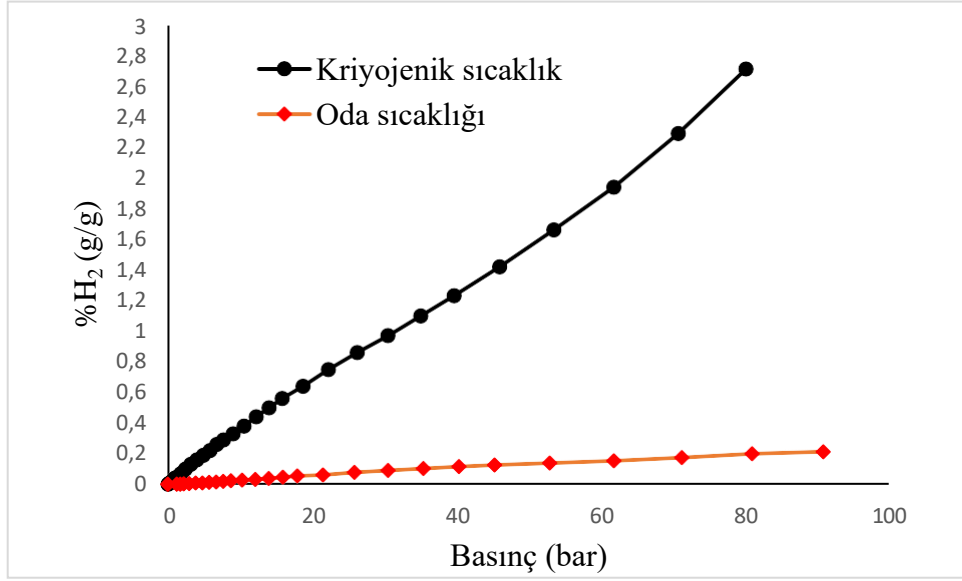
Şekil 3.11: h-BN'nin hidrojen depolama kapasitesi.

**Tablo 3.6:** h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

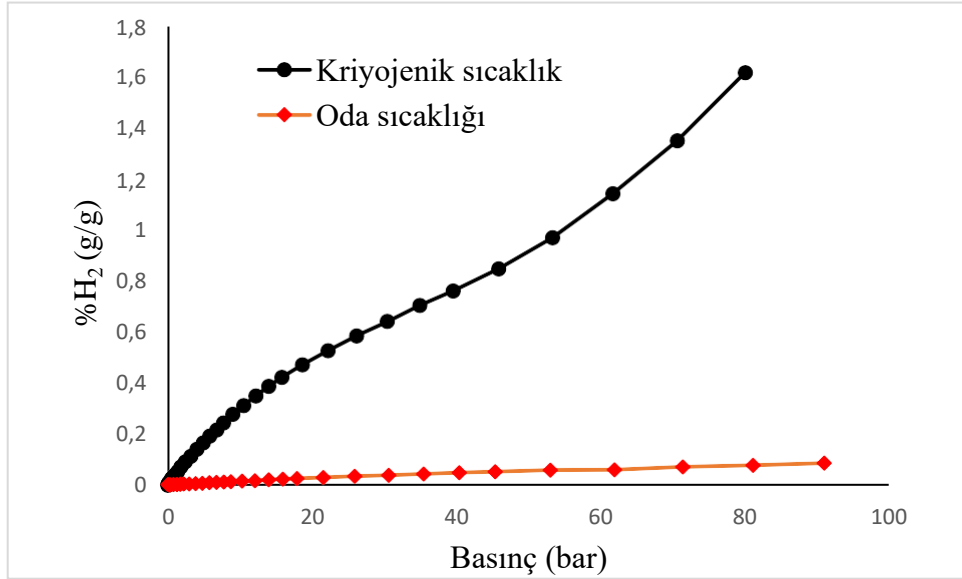
Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
	0,0070	0,00	0,000		-0,0019	0,00	0,000
	0,0625	-0,81	-0,002		0,0321	1,85	0,000
	0,3457	-1,01	-0,002		0,2493	6,12	0,010
	0,7881	-0,35	-0,001		0,5739	13,60	0,020
	1,2607	0,40	0,001		0,9610	22,11	0,040
	1,7244	0,68	0,002		1,3834	31,29	0,050
	2,2172	1,65	0,004		1,8340	42,63	0,070
	2,9779	2,12	0,005		2,4557	56,86	0,100
	3,8452	3,80	0,009		3,2150	72,92	0,130
	4,7761	4,29	0,010		4,0471	90,52	0,160
	5,7269	6,01	0,014		4,9345	109,40	0,190
	6,7133	6,45	0,015		5,8562	129,14	0,220
	7,6915	8,38	0,020		6,8040	148,08	0,260
h-BN- Ph-NH <sub>2</sub> (oda sıcaklığı)	8,7682	10,44	0,025	h-BN-Ph- NH <sub>2</sub> (kriyojenik sıcaklık)	7,7528	168,45	0,290
	10,3306	11,99	0,028		9,0566	193,77	0,330
	12,1219	14,07	0,033		10,5883	223,06	0,380
	14,0154	16,55	0,039		12,2565	255,41	0,440
	15,9687	20,33	0,048		14,0396	288,56	0,500
	17,9523	23,07	0,055		15,8813	323,90	0,560
	21,5326	26,51	0,063		18,7339	372,68	0,640
	25,8521	32,79	0,078		22,2727	432,12	0,750
	30,5519	38,12	0,090		26,2606	497,39	0,860
	35,4058	43,89	0,104		30,5526	564,57	0,970
	40,3453	49,29	0,117		35,0517	638,00	1,100
	45,3085	53,52	0,127		39,6951	712,76	1,230
	52,9343	58,52	0,139		46,0203	821,05	1,420
	61,8152	65,36	0,155		53,4996	961,67	1,660
	71,2699	74,16	0,176		61,8287	1124,26	1,940
	81,0017	84,34	0,200		70,7602	1328,67	2,290
	90,8639	90,18	0,213		80,1539	1570,47	2,710

**Tablo 3.7:** h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> (µmol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Örnek	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> (µmol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
	-0,0078	0,00	0,000		0,0022	0,00	0,000
	0,0532	1,97	0,002		0,0355	2,26	0,005
	0,3562	1,84	0,002		0,2322	5,76	0,012
	0,8054	2,82	0,003		0,5516	11,89	0,026
	1,2645	3,21	0,003		0,9415	18,02	0,039
	1,7451	3,77	0,004		1,3662	24,80	0,053
	2,2322	5,09	0,005		1,8155	32,95	0,071
	2,9881	5,75	0,005		2,444	42,85	0,092
	3,8758	7,00	0,007		3,1943	52,64	0,113
	4,8123	8,00	0,008		4,0241	65,56	0,141
	5,7930	10,09	0,009		4,9097	76,99	0,166
	6,7731	11,49	0,011		5,8348	89,36	0,192
h-BN-	7,775	13,10	0,012		6,7782	100,60	0,216
Ph-NH-	8,7736	14,83	0,014	h-BN-Ph-	7,7381	113,25	0,244
CO-	10,3124	17,01	0,016	NH-CO-	9,0349	129,31	0,278
ÇDKNT	12,0899	19,33	0,018	ÇDKNT	10,5516	144,80	0,312
(oda	13,9903	22,13	0,021	(kriyojenik	12,2236	162,70	0,350
sıcaklığı)	15,9397	25,77	0,024	sıcaklık)	13,9975	179,77	0,387
	17,9085	28,26	0,026		15,8398	196,05	0,422
	21,5404	32,69	0,031		18,6829	219,14	0,471
	25,9072	37,72	0,035		22,2015	245,12	0,527
	30,6022	41,61	0,039		26,174	271,98	0,585
	35,4703	46,79	0,044		30,4529	297,30	0,640
	40,4101	52,02	0,049		34,9442	327,04	0,704
	45,3772	56,44	0,053		39,5767	353,54	0,761
	53,0158	62,68	0,059		45,8864	393,58	0,847
	61,8989	64,80	0,061		53,3595	450,51	0,969
	71,3855	76,09	0,071		61,6747	530,13	1,141
	81,1354	83,89	0,078		70,6112	627,25	1,349
	91,0026	92,36	0,086		80,0369	751,09	1,616



Şekil 3.12: h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin hidrojen depolama kapasitesi.



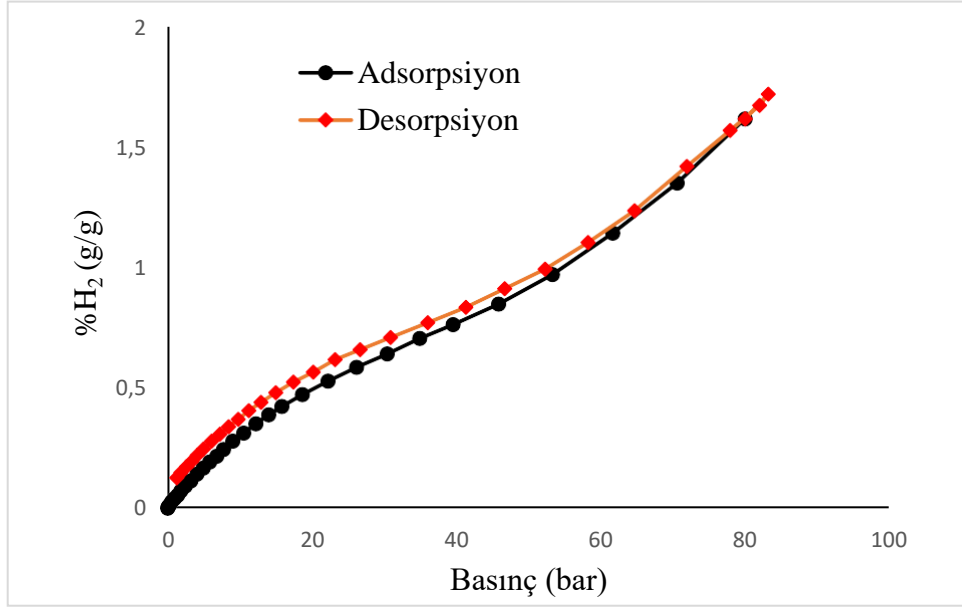
Şekil 3.13: h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin hidrojen depolama kapasitesi.

### 36 h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin Hidrojen Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Eğrisi

h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi için elde edilmiş veriler Tablo 3.8'de verilmiş olup Şekil 3.14'te grafik edilmiştir. Grafik izoterm eğrisinin çok tabakalı ve histerize sergilediğini göstermektedir.

**Tablo 3.8:** h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin kriyojenik sıcaklıktaki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri.

Adsorpsiyon			Desorpsiyon		
Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)	Basınç (bar)	% H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/g)	% H <sub>2</sub> (g/g)
0,0022	0,00	0,000	80,0369	751,09	1,616
0,0355	2,26	0,005	83,2439	798,77	1,718
0,2322	5,76	0,012	82,0737	776,96	1,672
0,5516	11,89	0,026	77,9628	728,82	1,568
0,9415	18,02	0,039	71,9478	659,56	1,419
1,3662	24,80	0,053	64,7013	574,11	1,235
1,8155	32,95	0,071	58,2686	512,78	1,103
2,4440	42,85	0,092	52,3378	460,95	0,992
3,1943	52,64	0,113	46,7240	423,67	0,911
4,0241	65,56	0,141	41,3316	387,39	0,833
4,9097	76,99	0,166	36,0674	358,05	0,770
5,8348	89,36	0,192	30,8776	329,37	0,709
6,7782	100,60	0,216	26,6840	305,88	0,658
7,7381	113,25	0,244	23,1840	286,46	0,616
9,0349	129,31	0,278	20,1594	262,65	0,565
10,5516	144,80	0,312	17,4432	243,08	0,523
12,2236	162,70	0,350	14,9561	222,46	0,479
13,9975	179,77	0,387	12,9423	204,22	0,439
15,8398	196,05	0,422	11,2493	187,64	0,404
18,6829	219,14	0,471	9,7762	171,22	0,368
22,2015	245,12	0,527	8,4580	157,06	0,338
26,1740	271,98	0,585	7,2389	143,27	0,308
30,4529	297,30	0,640	6,0874	129,14	0,278
34,9442	327,04	0,704	4,9880	114,13	0,246
39,5767	353,54	0,761	4,0844	102,20	0,220
45,8864	393,58	0,847	3,3082	90,14	0,194
53,3595	450,51	0,969	2,6261	80,38	0,173
61,6747	530,13	1,141	1,8164	68,10	0,147
70,6112	627,25	1,349	1,2565	58,66	0,126
80,0369	751,09	1,616			



**Şekil 3.14:** h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin kriyojenik sıcaklıktaki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi.



## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmanın bu kısmında ÇDKNT, h-BN ve modifiye örneklerin karakterizasyonuna ve bu örneklerin hidrojen depolama kapasitelerine ait deneysel sonuçlar tartışılmaktadır.

### 4.1 Sentez ve Karakterizasyon

#### 4.1.1 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Hacmi

BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, sulu çözeltilerden farklı adsorbatların ve gaz fazından farklı gazların bir adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunda büyük öneme sahiptirler. Özellikle hidrojen gibi gazların adsorpsiyonunda mikro gözenek hacmi çok önemlidir. Bu çalışmada hazır olarak temin edilen h-BN ve ÇDKNT ile fonksiyonelize edilen örneklerin BET yüzey alanları ile mezo, makro ve toplam gözenek hacimleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Tablo 3.1’den görüldüğü gibi tüm örneklerin mikro gözenek hacmine sahip olmadıkları görülmektedir.

h-BN’nin BET yüzey alanı ve toplam, makro ve mezo gözenek hacimleri sırasıyla  $19,6 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $0,079$ ,  $0,023$  ve  $0,056 \text{ cc/g}$  olarak ölçüldü. Fonksiyonelize h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>’nin BET yüzey alanı ve toplam, makro ve mezo gözenek hacimleri ise sırasıyla  $22,1 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $0,024$ ;  $0,002$  ve  $0,022 \text{ cc/g}$  olarak belirlendi. İki örnek karşılaştırıldığında fonksiyonelizasyon ile h-BN’nin BET yüzey alanının arttığı ancak toplam, makro ve mezo gözenek hacimlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni fonksiyonelizasyon ile h-BN’nin deformasyona uğraması ve yapıda kusurlu noktaların (defectlerin) oluşması olabilir [82; 83].

ÇDKNT,  $260,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ’lık bir BET yüzey alanına ve  $0,57$ ;  $0,09$  ve  $0,48 \text{ cc/g}$ ’lık sırasıyla toplam, makro ve mezo gözenek hacimlerine sahiptir. ÇDKNT’nin karboksilasyonu ve daha sonra tiyonil klorürle reaksiyonu sonucunda elde edilen fonksiyonelize örneklerin BET yüzey alanlarının azaldığı ve ÇDKNT-COOH hariç diğer örnek/örneklerin toplam, makro ve mezo gözenek hacimlerinin azaldığı bulunmuştur. ÇDKNT-COOH’ın gözenek hacminin artması karboksilasyon prosesi sırasında gözenekleri tıkayan safsızlıkların ve nemin giderilmesi olabilir.

Fonksiyonelize h-BN ile fonksiyonelize ÇDKNT’nin kenetlenmesi sonucu sentezlenen h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT maddesinin hem BET yüzey alanı hemde gözenek hacimleri ise başlangıç maddesi h-BN’nikinden daha yüksek ancak ÇDKNT’nikinden ise çok düşüktür. Bu, fonksiyonelizasyon ile ÇDKNT’nin ve kısmen de h-BN’nin yapısının deforme olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.2 FTIR-ATR Analizleri

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), 4000 ve 670  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında kullanılan bir analiz cihazıdır. Bu çalışmada FTIR-ATR, h-BN, ÇDKNT ve onların modifiye örneklerinin kimyasal yapısını niteliksel olarak belirlemek için kullanılmıştır. ÇDKNT fonksiyonel grup içermediği için FT-IR spektrumunda çok belirgin titreşimler mevcut değildir. ÇDKNT yapısının karboksilik asit grubu ile fonksiyonelleştirildiği ÇDKNT-COOH yapısında 3488  $\text{cm}^{-1}$  de -OH gerilme titreşimi ve 1653  $\text{cm}^{-1}$  de (C=O) karbonil grubu gerilme titreşimi görülmektedir [87]. ÇDKNT-COCl yapısındaki açıl grubundaki karbonil grubu titreşimi 1624  $\text{cm}^{-1}$  de çıkmıştır. Bu sonuçlar ÇDKNT'nin hem karboksillendiğinin hemde açıl klorürlendiğinin bir işaretidir. h-BN'nin FTIR spektrumundaki 1294  $\text{cm}^{-1}$ 'de B-N bağının düzlem içi gerilme titreşimi ve 749  $\text{cm}^{-1}$  de düzlem dışı eğilme titreşimi mevcuttur [88]. h-BN yüzeyinin aromatik aminle fonksiyonel hale getirilmesi ile oluşan h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> yapısına ait spektrumda h-BN yapısına ait temel titreşimler 1372 ve 771  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Ayrıca aromatik yapıdaki primer amine (-NH<sub>2</sub>) ait 3336-3203  $\text{cm}^{-1}$ 'de ikili gerilme titreşimi mevcuttur. Amin modifiye h-BN ve açıl modifiye ÇDKNT arasındaki reaksiyonu ile üretilen h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapısının FTIR spektrumunda primer aminin ikili titreşimi kaybolmuştur. Bu da h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve ÇDKNT-COCl yapılarının reaksiyonu sonucunda h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapısının oluştuğunu göstermektedir.

#### 4.1.3 SEM Analizleri

Şekil 3.3, h-BN, ÇDKNT ve fonksiyonelize örneklerin aynı büyütme oranlarındaki SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 3.3a'dan görüldüğü gibi ÇDKNT uzun yapılı ve homojen dağılımlı tüpsü yapılardan meydana gelmektedir. ÇDKNT'nin karboksil fonksiyonizasyonu ile karbon nanotüplerin bir araya gelerek çok az yığınlar oluşturdukları görülmektedir. Bu da ÇDKNT'nin hafiften morfolojisinin değişmesine neden olmaktadır. BET ölçümlerinden de ÇDKNT-COOH'ın ÇDKNT'den daha düşük spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda SEM fotoğrafı ile BET sonuçlarının uyumlu oldukları söylenebilir. ÇDKNT-COOH'ın tiyonil klorür ile reaksiyonu sonucuna elde edilen ÇDKNT-COCl yapısının SEM fotoğrafında kümelenmelerin arttığı ve yapının morfolojisinde önemli değişmelerin meydana geldiği görülmektedir. BET analiz sonuçları ÇDKNT-COCl'nin spesifik yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin önemli bir şekilde azaldığını göstermektedir. SEM fotoğrafları bu düşüşün morfolojide meydana gelen önemli değişmeden dolayı olabileceğini göstermektedir. Yine Şekil 3.3d'de h-BN yığın kümeler halinde bulunmaktadır. Yapının fenilamino grubu ile fonksiyonelize edilmesi ile yığın

kümelerinin azaldığı ve birbirlerinden ayrıldıkları görülmektedir. h-BN'nin fenilamino grubuyla fonksiyonelize edilmesiyle BET yüzey alanının arttığı görülmektedir. Bu sonuç h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin morfolojisinde meydana gelen değişimle oldukça iyi bir uyum içerisinde. h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve ÇDKNT-COCl arasındaki amit oluşum reaksiyonu ile sentezlenen h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapısının SEM fotoğrafı incelendiğinde yığın halde bulunan h-BN yapısının dağıldığı ve ÇDKNT yapısının ise bir derece kümelendiği ve başlangıç durumlarından farklı yeni bir morfolojik özellik sergiledikleri görülmektedir. Bu durum BET analiz sonuçları ile de uyumludur. h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve ÇDKNT-COCl örneği, h-BN'nin başlangıç yüzey alanından daha yüksek ve ÇDKNT'nin yüzey alanından daha düşük BET yüzey alanına sahiptir. Bu sonuçlar ÇDKNT'nin h-BN'nin yapısına başarılı bir şekilde bağlandığının bir işaretidir.

#### 4.1.4 DTA/TG Analizleri

Malzemelerin sıcaklıkla değişen özelliklerini inceleyen tekniklere, termal analiz teknikleri denir. Pratikte termal analiz entalpi, ısı kapasitesi, kütle değişimleri ve ısı genleşme katsayıları hakkında bilgi verir. Katı hal kimyası, termal bozunma reaksiyonları, faz geçişleri, faz diyagramları gibi reaksiyonları incelemek için termal analizi kullanır. Termal analiz yöntemlerinden birisi termogravimetrik analizdir. Bu yöntemde sıcaklıktaki değişime bağlı olarak malzemenin kütlelerinde meydana gelen değişim ölçülür. Bu ölçüm sonucu elde edilen eğrilere termogram eğrileri denir. Termogravimetrik analiz ile örneğin bileşiminde meydana gelen değişimler, örneğin termal kararlılığı ve malzemede meydana gelen reaksiyonların kinetik parametreleri hakkında bilgi edinilir. Bu çalışmada sentezlenen örneklerin termal kararlılıkları Perkin Elmer Dimond DTA/TG cihazı kullanılarak oda sıcaklığı ile 1100 °C arasında dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışlarıyla incelendi. Şekil 3.4-3.5, ÇDKNT ve modifiye ÇDKNT örneklerinin ve Şekil 3.6-3.7, h-BN ve modifiye h-BN örneklerinin TG ve d[TG] termogramlarını göstermektedir.

h-BN'nin incelenen sıcaklık aralığında termal olarak oldukça kararlı ve herhangi bir bozunma basamağına sahip olmadığı görülmektedir. Benzer sonuç Jia ve arkadaşları tarafından da bulunmuştur [89]. h-BN'nin termogramında başlangıçtan yaklaşık 210 °C'ye kadar %0,5'lik bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Bunun da h-BN'nin yapısında hapsedilmiş nemden kaynaklandığı söylenebilir [89]. h-BN'nin kütlesi 210 °C'den 1100 °C'ye kadar kararlıdır. h-BN için 1100 °C'deki rezidü miktarı %99,5'tir. h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin termogramı incelendiğinde 200 °C'ye kadar maddenin yapısındaki nemin uzaklaşması

sonucunda yaklaşık %4,5'lik ve 373 °C'de maddenin bozunması sonucunda yaklaşık %23,9'luk bir kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. Bu kaybın nedeni yapıya bağlanmış fenilamino grubunun bozunması sonucunda yapıdan NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> şeklinde uzaklaşan gazlardan dolayı olabilir. Sıcaklık 1100 °C'ye kadar arttırıldığında kütlede meydana gelen değişimin azaldığı ve rezidünün %71,6 olduğu görülmektedir. h-BN ve h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin 1100 °C'deki rezidüleri karşılaştırıldığında h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin yapısında meydana gelen kütle değişiminin daha fazla olduğu görülmektedir. Buda h-BN yapısının fonksiyonolize olduğunu göstermektedir.

ÇDKNT'nin incelenen sıcaklık aralığında termal olarak oldukça kararlı olduğu ve herhangi bir bozunmaya uğramadığı görülmektedir. 1100 °C'de toplam rezidü miktarı %97,2'dir. KNT'lerin bu yüksek termal kararlılığı aromatik yapı ile açıklanmıştır [90; 91]. ÇDKNT-COOH'ın termogramı incelendiğinde ise 73, 227 ve 443 °C'de bozunma basamakları olduğu görülmektedir. 73 °C'deki bozunma basamağı ÇDKNT-COOH'ın yapısındaki nemin uzaklaşmasından ve 227 ve 443 °C'deki bozunmalar ise yapıda oksijen içeren grupların CO<sub>x</sub> ve H<sub>2</sub>O şeklinde uzaklaşmasından dolayıdır [92]. Birinci, ikinci ve üçüncü basamakta sırasıyla meydana gelen kütle kayıpları %1,4; 6 ve 9,5'tir. ÇDKNT-COOH'ın 1100 °C'deki termogramında toplam rezidü miktarı %83,1'dir. ÇDKNT-COCl'nin termogramı incelendiğinde iki basamakta bozunduğu görülmektedir. 98 °C'deki ilk basamakta yapıdan nemin uzaklaştığı ve 290 °C'deki ikinci basamakta ise yapıdan CO<sub>x</sub> ve Cl<sub>2</sub> gazlarının uzaklaştığı söylenebilir. Birinci ve ikinci basamakta sırasıyla kütle kayıpları %21,2 ve 43,8 olarak belirlenmiştir. 1100 °C'deki toplam rezidü miktarı ise %34,1'dir.

h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve ÇDKNT-COCl arasındaki reaksiyonla elde edilen h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapısının termogramında bozunmanın iki basamakta meydana geldiği 60 °C'deki ilk basamakta yapıdan nemin uzaklaştığı ve 243 °C'deki ikinci basamakta ise yapıdan CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> gibi yapıların uzaklaştığı söylenebilir. İlk basamaktaki kütle kaybı %2,1 iken ikinci basamaktaki kütle kaybı %47,7'dir. 1100 °C'deki rezidü miktarı ise %48,7'dir.

Şekil 3.4-3.7'deki termogramlardan %5, 10, 20, 30 ve 50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar hesaplandı ve Tablo 4.1'de verildi. Tablo 4.1'deki hesaplanan veriler incelendiğinde ÇDKNT-COOH için %5 ve 10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 293 ve 552 °C; ÇDKNT-COCl için %5, 10, 20, 30 ve 50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 70, 88, 130, 251 ve 285 °C; h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> için %5, 10 ve 20 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 244, 360 ve 639 °C ve h-BN-Ph-NH-

CO-ÇDKNT için %5, 10, 20, 30 ve 50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 140, 190, 247, 426 ve 1036 °C olarak hesaplanmıştır. ÇDKNT ve h-BN için bu değerler hesaplanamamıştır. Bunun nedeni bu maddelerin incelenen sıcaklık aralığında termal olarak kararlı olmalarından ve bozunmamalarından kaynaklanmaktadır.

## 42 Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen en yaygın olarak gaz veya sıvı fazda bulunur ve ortam koşullarında gaz halindedir. Atom numarası 1, molekül ağırlığı 2.016 g/mol ve molekül boyutları 3.1 ile 2.4 Angstrom arasında değişmektedir. Atmosferik koşullarda moleküler hidrojen, farklı nükleer spinlerle ayırt edilen iki izomerik formun (%75 orto hidrojen ve %25 para-hidrojen) karışımı halinde bulunur. -253 °C'nin altında kararlı formu para-hidrojendir ve denge bileşimi -73 °C'de elde edilir.

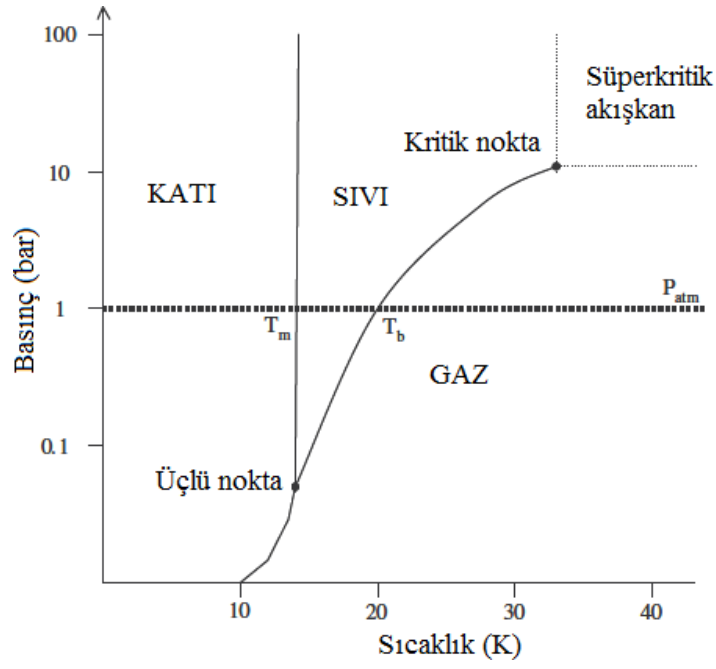
Şekil 4.1'den görüldüğü gibi hidrojen, -259,1 °C ve 0.07 bar'da bir üçlü nokta ve -239,8 °C ve 13 bar'da bir kritik noktaya sahiptir. Atmosferik basınçta kaynama noktası ( $T_k$ ) -253 °C ve erime noktası ( $T_e$ ) -259 °C'dir. Noktalı çizgiler hipotetiktir. Bu faz diyagramının en önemli özellikleri, atmosfer basıncı, üçlü ve kritik noktalarda faz geçişlerinin olmasıdır.

Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gaz halindeki hidrojenin yoğunluğu 0,09 kg/m<sup>3</sup>, -253 °C'de sıvı hidrojenin yoğunluğu 70,8 kg/m<sup>3</sup> ve -262 °C'de katı hidrojenin yoğunluğu 70,6 kg/m<sup>3</sup>'tür. Kritik noktanın üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta hidrojen, basınç ne olursa olsun gaz halinde bulunur ve oda sıcaklığında asla sıvı halde bulunmaz. Sıvı hidrojen için, sıcaklık ilgili basınçta -239,8 °C ile -259,1 °C arasında tutulmalıdır. Sıcaklık ne kadar düşük olursa hidrojeni sıvı hale getirmek için gerekli olan basınç o kadar düşük olacaktır.

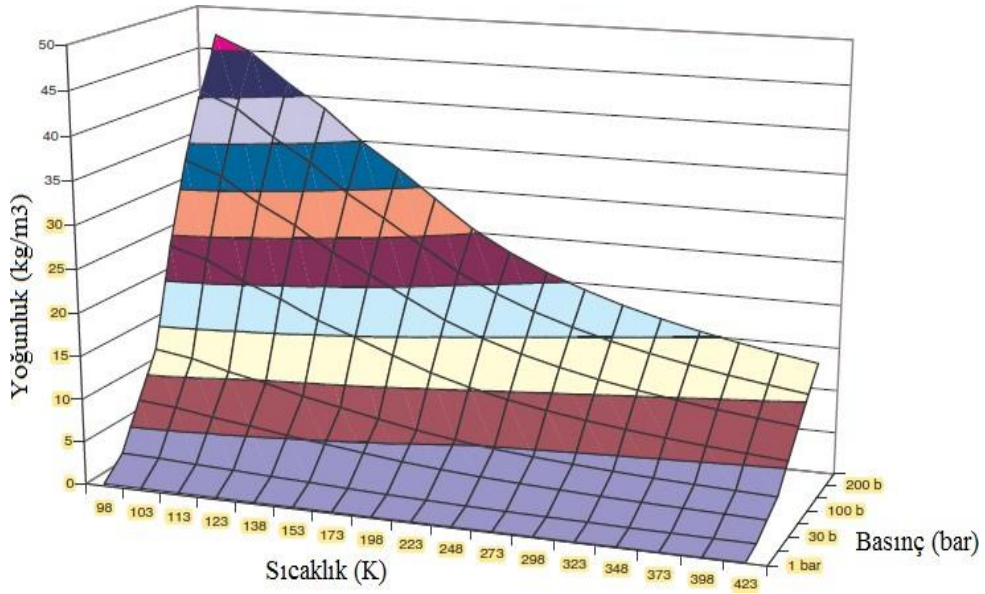
Gaz hidrojen, sıcaklık ve/veya basınç dalgalanmalarına karşı çok hassastır ve basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gaz yoğunluğundaki değişimler Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Gaz yoğunluğu sabit basınçta azalan sıcaklıkla artar ve sabit sıcaklıkta basınç arttıkça gaz yoğunluğu da artar. Sabit bir sıcaklıkta yoğunluğu arttırmak için basınç artırılmalı ve benzer şekilde sabit bir basınçta gaz yoğunluğunu arttırmak için sıcaklık düşürülmelidir.

**Tablo 4.1:** h-BN, ÇDKNT ve modifiye örneklerin Tmax, Tx ve rezidü miktarları.

<b>Örnekler</b>	<b>T<sub>max1</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Delta Y<sub>1</sub></b> <b>(%)</b>	<b>T<sub>max2</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Delta Y<sub>2</sub></b> <b>(%)</b>	<b>T<sub>max3</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Delta Y<sub>3</sub></b> <b>(%)</b>	<b>T<sub>5</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>10</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>20</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>30</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>50</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Rezidü</b> <b>(%)</b>
ÇDKNT	499	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97,2
ÇDKNT-COOH	73	1,4	227	6,0	443	9,5	293	552	-	-	-	83,1
ÇDKNT-COCl	98	21,2	290	43,8	-	-	70	88	130	251	285	34,1
h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT	60	2,1	243	47,7	-	-	140	190	247	426	1036	48,7
h-BN	209	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,5
h-BN-Ph-NH <sub>2</sub>	161	4,5	373	23,9	-	-	244	360	639	-	-	71,6



Şekil 4.1: Hidrojenin faz diyagramı.



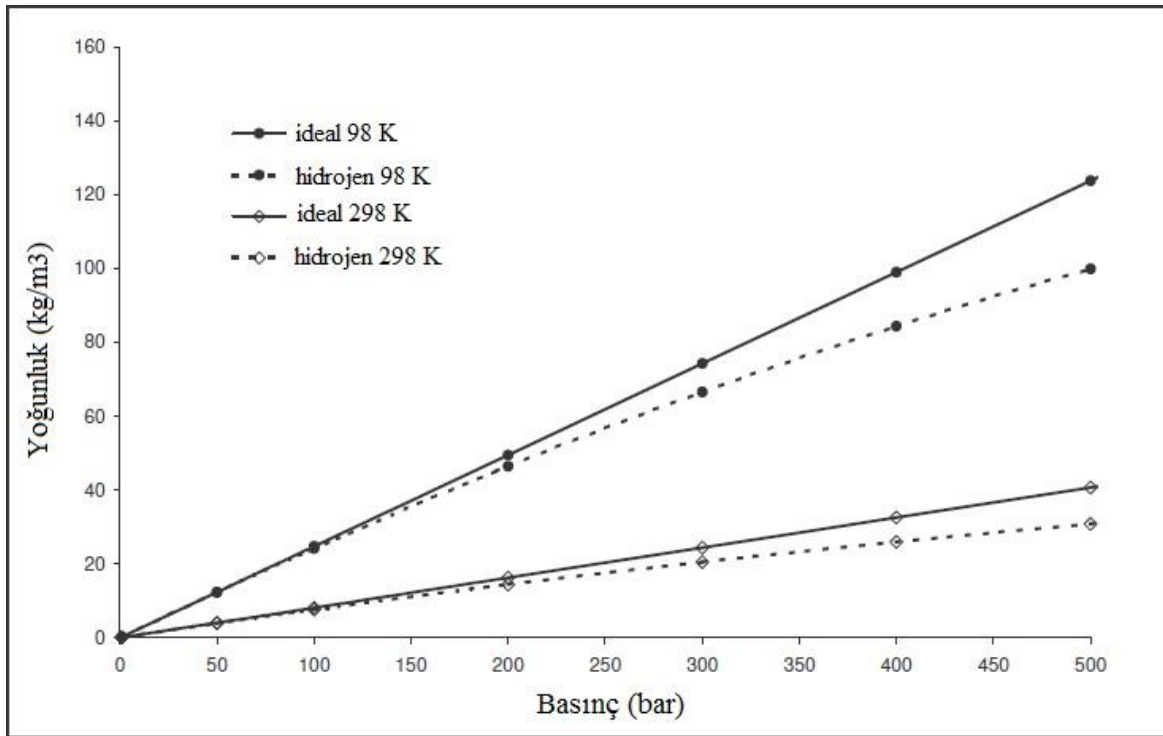
Şekil 4.2: Basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak hidrojenin yoğunluğunun üç boyutlu gösterimi.

Hidrojen depolamada ana nokta, farklı hidrojen depolama tekniklerinin kütle ve hacim depolama kapasitelerinin artırılmasıdır. Basınç altında depolama durumunda, depolama kapasitelerinin artışı basınçtaki artış ile birlikte meydana gelir, ancak hidrojen ideal bir gaz değildir ve ideal gaz yasası uygulanamaz. Bir gazın basıncı, hacmi, sıcaklığı ve mol sayısı arasındaki klasik ilişki, aşağıdaki denklem aracılığıyla bir sıkıştırılabilirlik faktörü ile birleştirilmelidir:

$$P \cdot V = n \cdot Z \cdot R \cdot T \quad (4.1)$$

Burada P, gazın mutlak basıncı (MPa); V, hacmi (m<sup>3</sup>); n, mol sayısı (mol); R, ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K); T, gazın sıcaklığı (K); ve Z, birimsiz gaz sıkıştırılabilirlik faktörüdür. Sıkıştırılabilirlik faktörü sabit değildir ve gazın sıcaklığına ve basıncına bağlıdır.

İdeal gaz yasasından bu sapma, ideal bir gaz ve hidrojen için basıncın bir fonksiyonu olarak gaz yoğunluğuna karşı Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Düz çizgiler ideal gaz davranışını, kesikli çizgiler ise hidrojenin davranışını temsil etmektedir.



**Şekil 4.3:** İdeal gaz yasasından sapmalar.

Hidrojenin gaz halinin yoğunluğu ideal gaz yoğunluğundan daha düşüktür. Hidrojen, yüksek basınçlarda ideal gaz yasasından sapar ve sıcaklık ne olursa olsun, özellikle ideal gaz yasasından sapmanın ihmal edilemez olduğu 150 bar üzerindeki basınçlarda sıkıştırılabilirlik faktörü ile düzeltmeler yapılmalıdır. Hidrojen son derece yanıcıdır ve onu tutuşturmak ve yakmak için sadece az miktarda enerji gerekir. Ayrıca geniş bir yanıcılık aralığına da sahiptir. Doğal gaz hacimsel olarak havada %5,3 ila 15'aralığında mevcut olduğunda yanıcı iken hidrojen 1 bar'da hacimsel olarak havanın yüzde 4 ile 75'ini oluşturduğunda yanıcıdır [93].



### 43 Hidrojen Depolama

Hidrojen adsorpsiyon ölçüm teknikleri üç grupta incelenebilir. Bunlar;

- i. Depolanmış hidrojenin miktarının eklenmiş miktarla belirlendiği gravimetrik teknik,
- ii. Depolanmış hidrojenin miktarının belli hacimde basınçtaki değişimin belirlenmesiyle ölçüldüğü volumetrik ya da manometrik teknik ve,
- iii. Desorbe olmuş hidrojenin miktarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü sıcaklık programlı desorpsiyon tekniğidir [76].

Mevcut çalışmada oda ve kriyojenik sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak volumetrik/manometrik adsorpsiyon yöntemi kullanılarak adsorbe edilen hidrojen miktarı belirlendi. Deneysel olarak, bu yöntemde gözenek boşluğu içindeki toplam hidrojen kütlesi ve adsorpsiyonun mevcut olmadığı bulk hidrojen kütlesi arasındaki fark olan "aşırı" hidrojen kütlesi ölçülür. Bu durumda aşağıdaki eşitlik yazılabilir;

$$m_{(aşırı)} = m_{(toplam)} - \rho_H \cdot V_a \quad (4.2)$$

burada  $\rho_H$ , hidrojenin sabit bulk yoğunluğu ve  $V_a$ , adsorbe edilen fazın hacmidir. Katı bir malzemenin adsorplanmış olduğu hidrojen içeriği genellikle kütle cinsinden adsorbe edilen hidrojenin kütlesi olan gravimetrik kapasite olarak ifade edilir. Gravimetrik kapasite, adsorplanmış hidrojenin kütlesinin adsorbent ve adsorplanmış hidrojenin kütlesinin toplamına bölünmesiyle elde edilir.

$$\% \text{ kapasite (ağırlıkça)} = \left[ \frac{\text{Adsorplanmış hidrojenin kütlesi}}{(\text{adsorbentin kütlesi} + \text{adsorplanmış hidrojenin kütlesi})} \cdot 100 \right] \quad (4.3)$$

Sentezlenen örneklerin 4.3 eşitliği kullanılarak hesaplanmış hidrojen depolama sonuçları aşağıda tartışılmaktadır.

#### 4.3.1 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler, grafit tabakalarının silindirik şekle yuvarlanmasıyla elde edilirler. Şekil 3.8, oda ve kriyojenik sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak çok duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Tablo 3.1’de ÇDKNT’nin BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri verilmektedir. ÇDKNT 260,8 m<sup>2</sup>/g’lık yüzey alanına ve 0,570 cc/g’lık toplam gözenek hacmine sahiptir. ÇDKNT’nin toplam gözenek hacmini mezo ve makro gözenekler oluşturmaktadır. ÇDKNT’nin h-BN’ye göre

oldukça yüksek yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip olduğu söylenebilir. ÇDKNT'nin h-BN'den daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olması ÇDKNT'nin daha yüksek BET yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip olmasından dolayıdır. Şekil 3.8'den ÇDKNT'nin oda sıcaklığındaki hidrojen depolama kapasitesinin kriyojenik sıcaklıktakinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni oda sıcaklıklarında hidrojen molekülleri arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin oldukça zayıf olması ve bu etkileşimin azalan sıcaklıkla artmasından dolayı ve artan basınç ve azalan sıcaklıkla hidrojen moleküllerinin yoğunluklarının artmasından dolayıdır. Yine Şekil 3.8'den görüldüğü gibi oda sıcaklığında artan basınçla ÇDKNT'nin hidrojen depolama kapasitesi doğrusal bir şekilde artmaktadır. Bu durumda ÇDKNT yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonunun Henry yasasına uyduğu görülmektedir. Kriyojenik sıcaklıkta ise düşük basınçlarda hızlı bir artışın daha sonra artan basınçla artışın yavaşladığı ve düzlüğe eriştiği görülmektedir. Daha sonra artan basınçla hidrojenin depolanan miktarının arttığı görülmektedir. ÇDKNT, kriyojenik sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilemektedir.

#### 4.3.2 ÇDKNT-COOH

ÇDKNT'nin HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyonu sonucunda ÇDKNT-COOH yapısı sentezlendi. Tablo 3.1'den görüldüğü gibi ÇDKNT'nin karboksilasyonu sonucunda BET yüzey alanı azalırken toplam gözenek hacmi artmaktadır. ÇDKNT'nin BET yüzey alanı 260,8 m<sup>2</sup>/g ve toplam, mezo ve makro gözenek hacimleri sırasıyla 0,57; 0,09 ve 0,48 cc/g iken ÇDKNT-COOH'ın BET yüzey alanı 225,6 m<sup>2</sup>/g ve toplam, mezo ve makro gözenek hacimleri ise sırasıyla 1,41; 0,93 ve 0,48 cc/g olarak ölçüldü. BET yüzey alanındaki azalmaya paralel olarak ÇDKNT'nin karboksilasyonu ile hidrojen depolama kapasitesi de azalmaktadır. Bu azalmanın nedeni modifikasyonla ÇDKNT'nin tüpsü yapısında yapısal bozuklukların meydana gelmesi olabilir. Yine azalan sıcaklıkla ve artan basınçla hidrojen gazının yoğunluğunun artmasının bir sonucu olarak hem kriyojenik sıcaklıkta hemde yüksek basınçlarda ÇDKNT-COOH'ın hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Hidrojen depolama kapasitesinin artmasının bir başka nedeni ise düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda adsorbent ile hidrojen moleküller arasında artan Van der Waals çekim kuvvetleridir. Yine oda sıcaklığındaki ÇDKNT-COOH'ın hidrojen adsorpsiyon davranışı Henry yasasına benzer davranış sergilerken kriyojenik sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilemektedir.

### 4.3.3 ÇDKNT-COCl

ÇDKNT-COOH yapısının tiyonil klorür ile klorinasyonu sonucunda ÇDKNT-COCl yapısı sentezlendi. Sentezlenen yapının BET yüzey alanı büyük oranda azalırken toplam, mezo ve makro gözenek hacimleri aynı oranda azalmadı. ÇDKNT-COCl'nin BET yüzey alanı 39,2 m<sup>2</sup>/g ve toplam, mezo ve makro gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,53; 0,42 ve 0,11 cc/g olarak ölçüldü. Diğer karbon nanotüp örneklerine benzer olarak ÇDKNT-COCl yapısının da mikro gözenek hacmine sahip olmadığı belirlendi. ÇDKNT-COCl'nin hidrojen depolama kapasitesi artan basınçla ve azalan sıcaklıkla artmaktadır. Düşük sıcaklıkta hidrojen depolama kapasitesi için elde edilen deneysel veriler çok tabakalı adsorpsiyon izoterm eğrisi sergilerken oda sıcaklığında elde edilen deneysel veriler artan basınçla doğrusal bir şekilde artmaktadır. Oda sıcaklığında deneysel veriler bir denge durumuna erişmemektedir. Bu durumda deneysel verilerin Henry yasasına uyduğu söylenebilir. ÇDKNT-COCl'nin BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi azalmasına rağmen hidrojen depolama kapasitesinde önemli bir artış meydana gelmiştir. Bu, modifikasyon sonucu -COCl fonksiyonel grubu ile hidrojen molekülleri arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir.

### 4.3.4 h-BN'nin Hidrojen Depolama Kapasitesi

h-BN'nin oda ve kriyojenik sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi artan basınç ve azalan sıcaklıkla h-BN'nin hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Hidrojenin kritik sıcaklığının koordinatları -239,8 °C ve 13 bar'dır. Deneyler 298 ve 77 K'de gerçekleştirildi. Grafikten görüldüğü gibi her iki çalışma sıcaklığı da kritik noktanın üzerindedir. Kritik noktanın üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta hidrojen, basınç ne olursa olsun gaz halinde bulunur. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi artan basınç ve azalan sıcaklıkla hidrojenin yoğunluğu da artmaktadır. Şekil 4.3'te 150 barın üzerindeki basınçlarda hidrojenin ideal gaz yasasından saptığı ve yoğunluğunun ideal gazinkinden daha düşük olduğu söylenebilir. Yine Şekil 3.11'de incelenen basınç aralığında artan basınçla hidrojenin adsorplanmış miktarının her iki sıcaklıkta da arttığı ancak oda sıcaklığında bir dengeye erişmediği görülmektedir. Oda sıcaklığında h-BN yüzeyinde adsorplanan hidrojen miktarı Henry yasasına benzer bir davranış sergileyerek artan basınçla doğrusal bir şekilde artmaktadır. Kriyojenik sıcaklıkta ise hidrojenin h-BN yüzeyindeki adsorpsiyonu çok tabakalı izoterm eğrisi sergilemektedir. İzoterm eğrisinden görüldüğü gibi artan basınçla adsorplanan miktar başlangıçta hızlı bir şekilde artmakta, daha yüksek basınçlarda bu artışın azaldığı ve belli bir basınç aralığında adsorpsiyon dengesine eriştiği görülmektedir. Basıncın daha fazla artırılmasıyla gaz

yoğunluğu artmakta ve ikinci tabakanın oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Yine şekilden kriyojenik sıcaklıkta h-BN'nin hidrojen depolama kapasitesinin oda sıcaklığından daha yüksek olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda h-BN ve hidrojen arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin oldukça zayıf olmasından dolayı h-BN'nin hidrojen depolama kapasitesinin düşük olduğu söylenebilir. Bu nedenle h-BN ve hidrojen arasındaki etkileşimleri arttırmak için deneyler kriyojenik sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Bu amaçla deneylerde h-BN, hava geçirmez ölçüm hücresi içerisine konarak vakum altında sıvı azotla doldurulmuş Dewar kabına daldırılarak gerçekleştirildi. Çünkü, büyük oranda hidrojenin depolanabilmesi için hidrojen moleküllerini bir arada tutan Van der Waals türü zayıf etkileşimler, kriyojenik sıcaklıklarda (77 K) ve/veya yüksek basınçlarda daha önemli hale gelmektedir. Tablo 3.1'de h-BN'nin yüzey alanı 19,6 m<sup>2</sup>/g ve toplam gözenek hacminin 0.079 cc/g olduğu görülmektedir. h-BN'nin makro ve mezo gözeneklerden oluştuğu ve mikro gözenek hacmine sahip olmadığı da görülmektedir. Hidrojenin adsorbent yüzeylerinde ve gözeneklerinde adsorpsiyonunda en etkili parametre adsorbentin mikro gözenek hacimidir. h-BN'nin hem BET yüzey alanının düşük olması ve hem de mikro gözenek hacmine sahip olmamasından dolayı hidrojen depolama kapasitesinin düşük olduğu söylenebilir.

#### 4.3.5 h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>

h-BN'nin diazolanmış p-fenilendiamin ile reaksiyonu sonucu h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> elde edilmiştir. Şekil 3.12, h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin oda ve kriyojenik sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak adsorplanmış hidrojen izoterm grafiklerini göstermektedir. Adsorplanmış hidrojen miktarının artan basınç ve azalan sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Azalan sıcaklıkla artmasının nedeni düşük sıcaklıklarda Van der Waals etkileşimlerinin artması ve artan basınçla ise hidrojenin yoğunluğunun artmasından dolayıdır. Sentezlenen h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri Tablo 3.1'de verilmektedir. Tablodan h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin BET yüzey alanı ve toplam, mezo ve makro gözenek hacimlerinin sırasıyla 22.1 m<sup>2</sup>/g ve 0.024, 0.022 ve 0.002 cc/g oldukları görülmektedir. h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>, h-BN'den daha yüksek yüzey alanına sahiptir, ancak daha düşük toplam gözenek hacmine sahiptir. Adsorbentlerin hidrojen depolama kapasitelerine etki eden en önemli parametre toplam gözenek hacmi, özellikle de mikro gözenek hacmidir. Tablo 3.1'den görüldüğü gibi hem h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve hemde h-BN mikro gözenek hacmine sahip değildirler. Her iki örnekte mezo ve makro gözenek hacmine sahiptirler. h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin h-BN'den daha yüksek BET yüzey alanına sahip olması ve fonksiyonel grupta azot içermelerinden dolayı daha yüksek

hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu söylenebilir. Oda sıcaklığındaki adsorpsiyon verilerinin Henry yasasına benzer davranış sergilediği ve kriyojenik sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinin de çok tabakalı adsorpsiyon davranışı sergiledikleri Şekil 3.12'den görülmektedir.

#### 4.3.6 h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT

ÇDKNT-COCl ve h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> yapılarının birleşmesi ile elde edilen h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapının BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri Tablo 3.1'de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi birleşme sonucunda h-BN-Ph-NH<sub>2</sub>'nin hem yüzey alanı hemde toplam gözenek hacmi artarken ÇDKNT-COCl yapısının yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi azalmaktadır. h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin BET yüzey alanı 26,9 m<sup>2</sup>/g ve toplam, mezo ve makro gözenek hacmi 0,093; 0,067 ve 0,026 cc/g olarak ölçüldü. Sentezlenen örneğin hidrojen depolama kapasitesi çıkış maddeleri olan h-BN'den daha yüksek ancak ÇDKNT'den daha düşüktür. Bunun nedeni modifikasyonla yapılarda oluşan bozukluklar ve tüplü yapının gözeneklerinin modifiyelerle kapatılması olabilir. h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT'nin artan basınçla hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Bunun nedeni artan basınçla hidrojen gazının yoğunluğunun artması sonucu yüzeyle daha fazla etkileşmesi olabilir. Kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama kapasitesi oda sıcaklığındakinden daha yüksektir. Ancak oda ve kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen adsorpsiyon izoterm eğrileri birbirlerinden farklı davranışlar sergilemektedir. Oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasitesi artan basınçla Henry yasasına uygun bir şekilde doğrusal bir davranış sergilemektedir. Ancak kriyojenik sıcaklıkta artan basınçla artan Van der Waals etkileşimlerinden dolayı çok tabakalı adsorpsiyon izotermi sergilemektedir. Görüldüğü gibi hidrojen adsorpsiyonu belli bir basınç aralığında tek tabaka kapasitesine erişmekte ve daha sonra artan basınçla hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Bu durum mikro gözenekli adsorbentlerden ziyade mezo ve makro gözenekli adsorbentlerde görülen bir durumdur.

Yukarıdaki sonuçlardan h-BN yüzeyinin modifikasyonu ile BET yüzey alanı artarken ÇDKNT yüzeyinin modifikasyonu ile BET yüzey alanı azalmaktaydı. Şekil 3.8-3.13 incelendiğinde BET yüzey alanlarına paralel olarak modifikasyonla h-BN yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri artarken ÇDKNT yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri azalmaktadır. h-BN, h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT maddelerinin 80 bar ve oda sıcaklığındaki hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 0,22; 0,20 ve 0,08 wt% iken

kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 1,26; 2,71 ve 1,62 wt% olarak bulunmuştur. Yine ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-COCl ve h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT maddelerinin 80 bar ve oda sıcaklığındaki hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 0,61; 0,13; 0,04 ve 0,08 wt% iken kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama kapasiteleri 2,02; 1,17; 3,2 ve 1,62 wt% olarak belirlenmiştir. Tablo 3.1’de sentezlenen örneklerin mezo ve makro gözenek hacimleri de verilmektedir. Tüm örneklerin mezo gözenek hacimleri makro gözenek hacimlerinden daha fazladır. Ancak örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri BET yüzey alanlarındaki değişime paralel değişim gösterirken benzer davranışı gözenek hacimlerindeki değişimle sergilememektedir. Bu da sentezlenen örneklerin hidrojen depolama kapasitelerinin gözenek hacminden ziyade BET yüzey alanına bağlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.1’den görüldüğü gibi h-BN’nin BET yüzey alanı modifikasyonla hafif bir şekilde artarken ÇDKNT örneklerinin BET yüzey alanları modifikasyonu ile oldukça fazla miktarda azalmaktadır. Yine her iki adsorbentin ve modifiye adsorbentlerin gözenek hacimleri incelendiğinde mikro gözenek hacmine sahip olmadıkları görülmektedir. Bu da bu örnekler yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonun Tip I olamayacağını göstermektedir. Tüm örneklerin gözenek hacimleri incelendiğinde en fazla mezo gözenek hacmine ve daha sonra makro gözenek hacmine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum örnekler yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonun Tip IV ve II olabileceğini veya bunların karışımı olabileceğini göstermektedir. Şekil 3.8-3.13’teki kriyojenik sıcaklıklardaki izoterm eğrileri incelendiğinde Tip IV ve Tip II izoterm eğrilerine oldukça benzer oldukları ve özellikle de Şekil 3.14’teki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Tip IV’e oldukça benzemektedir. Tip IV ve Tip II izotermi adsorpsiyon prosesinin çok tabakalı olabileceğini ve Tip IV ve Tip II izotermi adsorbentlerin sırasıyla mezo ve makro gözenekli olabileceğini varsaymaktadır. Şekil 3.14’teki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisinin histerizeye sahip olması deneysel verilerin Tip IV ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, izoterm eğrilerimizin şekli ve gözenek hacim türleri ile oldukça iyi bir uyum sergilemektedir.

#### **44 Sonuçlar**

Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- 1) h-BN’nin modifikasyonla BET yüzey alanı artarken ÇDKNT’nin BET yüzey alanı azalmıştır.

- 2) FTIR-ATR spektrumu, h-BN ve ÇDKNT'nin modifikasyonunu ve h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT yapısının sentezlendiğini doğrulamıştır.
- 3) Sentezlenen örneklerin morfolojisinde meydana gelen değişimler SEM görüntüleriyle doğrulandı ve elde edilen görüntüler BET yüzey alanı ölçümü ve FTIR-ATR analizleri ile uyum içerisindeydi.
- 4) Modifiye örneklerin DTA/TG termogramlarının h-BN ve ÇDKNT'ninkinden daha fazla kütle kaybı sergilemesi modifikasyon prosesinin başarılı olduğunu gösterdi.
- 5) h-BN, h-BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve h-BN-Ph-HN-CO-ÇDKNT örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri BET yüzey alanı ölçümlerine paralel olarak arttı. Ancak ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-COCl ve h-BN-Ph-NH-CO-ÇDKNT örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri BET yüzey alanındaki değişime ve fonksiyonel gruba bağlı olarak değişim gösterdi.
- 6) Kriyojenik sıcaklıkta örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri oda sıcaklığındakinden daha yüksekti.
- 7) Artan basınçla örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri arttı. Ancak bu artış sıcaklığa bağlı olarak farklı idi.
- 8) Oda sıcaklığında hidrojen adsorpsiyon izotermi Henry yasasına uygun biçimde artan basınçla doğrusal bir şekilde arttı. Bir maksimum adsorpsiyon noktası gözlenmedi.
- 9) Kriyojenik sıcaklıkta tüm örnekler çok tabakalı adsorpsiyon davranışı sergilediler.
- 10) Adsorpsiyon izoterm eğrileri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ve Tip II eğrilerine benzerlik gösterdi.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] P. Sabaz, “Hidrojen depolama için mandalina kabuğundan Aktif karbon üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [2] F. Barbir, “Hydrogen”. International association for hydrogen energy”, (2015).
- [3] M. Mormillan, T.N. Veziroglu, “Current status of hydrogen energy”, Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 6, pp. 141-179, 2002.
- [4] F.Ö. Tabakoğlu, G. Kurtuluş, E. Türe, “Hidrojen enerjisi ve Türkiye için sodyum borhidrürün önemi”, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi, 467-474, 2006.
- [5] A. Kantürk, “Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006.
- [6] B. McEnaney, “Go further with H<sub>2</sub>”, *Chemistry in Britain*, vol. 39, pp. 24-26, 2003.
- [7] J. M. Blackman, “High Pressure Hydrogen Storage on Carbon Materials for Mobile Applications”, PhD thesis, University of Nottingham, 2005.
- [8] F.M. Geylan, “Zeytin yaprağından nanoaktif karbon üretimi ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- [9] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Oxford; Boston, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [10] M.D. Jones, [www.bp.com.au/news\\_information/press\\_releases](http://www.bp.com.au/news_information/press_releases), 2003
- [11] N. Karatepe, A. Özyuğuran, and R. Yavuz, “Karbon yapıları malzemelerin hidrojen depolanmasında kullanımı”, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye*, vol. 10, pp. 407-416, 2006.
- [12] Systemtechnik (2003) [www.l-b-systemtechnik.com](http://www.l-b-systemtechnik.com) [Accessed 24th June 2003].
- [13] D.M. McNicol, (1913) “American telegraph practice; a complete technical course in modern telegraphy, including simultaneous telegraphy and telephony”, McGraw-Hill Book Company, New York, 1913.
- [14] J. Simonyan, V. Vahan, and J.K. Johnson, “Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers”, *J. Alloy. Compd.*, vol. 330, pp. 659-665, Jan. 2002.



- [15] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, and D.J. Siegel, "High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 656-675, 2010.
- [16] A. Bouza, J. Petrovic, C. Read, S. Satyapal, and Milliken, J., "The national hydrogen storage project" *ACS Division of Fuel Chemistry*, 49(2), 839, 2004.
- [17] S. Hynek, W. Fuller, and J. Bentley, (1997). "Hydrogen storage by carbon sorption" *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 22, pp. 601-610, Jun. 1997.
- [18] R. McAlister, "Solar hydrogen: powering the new millennium", *The World & I*, vol 14, pp. 164-172, 1999.
- [19] Quantum [www.qtw.com](http://www.qtw.com) [Accessed 23rd June 2003].
- [20] Dynetek, Erişim adresi: [www.dynetek.com](http://www.dynetek.com) [Accessed 23rd June 2003].
- [21] T. Karaca, "Yüksek kalitede  $Cu_xPt_{1-x}$  nanopartiküllerinin sentezi, yapısal tanımlamaları ve BNH tabanlı hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen üretiminde katalitik etkinliklerinin incelenmesi " Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [22] M.D. Mat, "Hidrojen depolama teknikleri", II. Ulusal Hidrojen Kongresi, pp. 123-155, 2003.
- [23] İ. Dinçer, "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 27, pp. 265-285, Mar. 2002.
- [24] R. Ewald, "Requirements for advanced mobile storage systems", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 23, pp. 803-814, Sep. 1998.
- [25] S.A. Sherif, N. Zeytinoglu, and T.N. Veziroglu, "Liquid hydrogen: Potential, problems, and a proposed research program", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 22, pp. 683-688, Jul. 1997.
- [26] W. Peschka, "Hydrogen: The future cryofuel in internal combustion engines", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol 23, pp. 27-43, Jan. 1998.
- [27] W. Peschka, "Liquid hydrogen Fuel For the Future ", New York, Springer-Verlag, 1992.
- [28] S. M. Aceves, Martinez-Frias, J. and Garcia-Villazana, O. Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels for cryogenic hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 25, pp. 1075-1085, Nov. 2000.
- [29] D. Browning, P. Jones, and K. Packer, "An investigation of hydrogen storage methods for fuel cell operation with man-portable equipment", *J. Power Sources*, 65, 187-195, 1997.

- [30] H.H. Ewe and H.J. Selbach, "The storage of hydrogen. In A Solar", *Hydrogen Energy System* (pp. 243-263). Springer, Boston, MA, 1987.
- [31] J.J. Bentzen, A.S. Pedersen, and J. Kjoller, "Screening of hydrogen storage media applying high pressure thermogravimetry", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 64, pp. 859-866, June, 2001.
- [32] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, New York, 1999.
- [33] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen, "Anocrystalline magnesium for hydrogen storage", *J. Alloy. and Comp.*, vol. 288, pp. 217-225, 1999.
- [34] R. Strobel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jorissen, and G. Wolf, G. "Hydrogen storage by carbon materials", *J. Power Sources*, vol. 159, pp. 781-801, 2006.
- [35] B. Bogdanovi, M. Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", *J. Alloy Compd.*, vol. 253-254, pp. 1-9, 1997.
- [36] F.L. Darkrim, P. Malbrunot, and G.P. Tartaglia, "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes". *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 27, pp.193-202, Feb. 2002.
- [37] R. Chahine, T.K. Bose, "Low-pressure adsorption storage of hydrogen", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, vol. 19, pp. 161-164, Feb. 1994.
- [38] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *J. Cryst. Growth.*, vol. 32, pp. 335-349, Mar. 1976.
- [39] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, Nov. 1991.
- [40] M. Hirscher, et al., "Hydrogen storage in carbon nanostructures", *J. Alloy. Compd.*, vol. 330-332, pp. 654-658, Jan. 2002.
- [41] D. S. Bethune, et al., "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls", *Nature*, vol. 363, pp. 605-607, Jun. 1993.
- [42] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, Jun. 1993.
- [43] E. Yanmaz, "Vinil grubu içeren bazı polimer / modifiye tek duvarlı karbon nanotüp nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [44] Z.G. Ayanoğlu, "Metakrilat türevi polimerleri/modifiye karbon nanotüp nanokompozitlerinin karakterizasyonu ve termal kinetik özellikleri", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.

- [45] A.C. Dillon, et al., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, vol. 386, pp. 377-379, Mar. 1997.
- [46] A.C. Dillon, et al., "Carbon nanotube materials for hydrogen storage", *Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, vol. 2, pp. 421-440, 2000.
- [47] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K.L. Tan, "High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures", *Science*, vol. 285, pp. 91-93, Jul. 1997.
- [48] R.T. Yang, "Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited", *Carbon*, vol. 38, pp. 623-641, 2000.
- [49] X.B. Wu, P. Chen, J. Lin, and K.L. Tan, "Hydrogen uptake by carbon nanotubes", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 25, pp. 261-265, Mar. 2000.
- [50] C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, and L. Schlapbach, "Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials", *Electrochem. Solid. St.*, vol. 2, pp. 30-32, Oct. 1999.
- [51] Y. Ye, et al., "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2307-2309, 1999.
- [52] C. Liu, et al., "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", *Science*, vol. 286, pp. 1127-1129, Nov. 1999.
- [53] D. Li, and W.Y. Ching, "Electronic Structures and Optical Properties of Low- and High-Pressure Phases of Crystalline B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B.*, vol. 54, pp. 13616-13622, Nov. 1996.
- [54] A. Erdemir, G.R. Fenske, and R.A. Erck, "A Study Of The Formation And Self-Lubrication Mechanisms Of Boric-Acid Films On Boric Oxide Coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 43/44, pp. 558-596, Dec. 1990.
- [55] M. Polat, "Türkiye ve dünyada Bor ve Bor Teknolojisi uygulamalarının Araştırılması", Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-6, 1987.
- [56] R. Tolun, Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi. *TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Gebze-Kocaeli*, 36, 1981.
- [57] Anonymous, Bor ve Bor bileşikleri, Kimya Sektör Araştırması, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., İstanbul, 1981.
- [58] C.T. Bayraktar, "Cevher hazırlamada zenginleştirme öncesi İşlemler", İTÜ Yayınları, Sayı:1150, 1979.

- [59] G. Önal, “Cevher hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri”, İTÜ Yayınları, Sayı:1156, 1980.
- [60] S. Atak, Flotasyon, İTÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Sayı: 101, 1974.
- [61] S. Baykut and M. Biran, Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası. *İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.* 1986.
- [62] M. Alkan, “Nano boroksit üretimi”, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. PROJE NO: 2010.Ç0259, 2018.
- [63] N. Puviarasan, V. Arjunan, and S. Mohan, “FT-IR and FT-Raman studies on 3-aminophthalhydrazide and N-aminophthalimide”, *Turk. J. Chem.*, vol. 26, pp. 323-334, 2002.
- [64] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1997.
- [65] H.U. Gremlich and B. Yan, Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [66] M.G. Rockley, D.M. Davis, and H.H. Richardson, “Fourier-transformed infrared photoacoustic spectroscopy of biological materials”, *Science*, vol. 210, pp. 918-920, 1980.
- [67] B. Stuart, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [68] O. Turhan, “Bazı Organik reaksiyonların ve Metal Ligant etkileşmelerinin FTIR ile Eş zamanlı İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [69] Y. Turhan, “Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [70] İ. Köktürk, Elektron Mikroskobu ve Genel Araştırma Metodları, 1967.
- [71] V.L. Solozhenko, V.Z. Turkevich, and W.B. Holzapfel, “On Nucleation of Cubic Boron Nitride in the BN– MgB<sub>2</sub> System”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 8137-8140, 1999.
- [72] M. Kagamida, et al., “Yüksek sıcaklık ve basınç altında Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> çözücü kullanılarak kübik bor nitrürün kristal büyümesi”, *J. Cryst. Growth.*, vol. 94, pp. 261-269, Jan. 1989.
- [73] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, and M. Iwata, “Formation mechanism of cBN crystals under isothermal conditions in the system BN-Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, *J. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 3054-3062, Oct. 1983.
- [74] B.P. Singh, V.L. Solozhenko, and G. Will, “On the low-pressure synthesis of cubic boron nitride”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, pp. 1193-1195, 1995.

- [75] X.P. Hao, et al., “Synthesis of Cubic Boron Nitride at Low-Temperature and Low-Pressure Conditions”, *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 2457-2459, Jul. 2001.
- [76] E. Budak, “Low temperature synthesis of hexagonal boron nitride by solid state reaction in the presence of lithium salts”, *Ceram. Int.*, 44, 13161–13164, 2018.
- [77] G. Lian, et al., “Hydrothermal synthesis of cubic boron nitride Microcrystals”, *Res Chem Intermed*, vol. 37, pp. 369–374, 2011.
- [78] I.K. Petrushenko, K.B. Petrushenko, “Hydrogen adsorption on graphene, hexagonal boron nitride, and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: A comparative theoretical study”, *Int. J. Hydrogen Energ*, vol. 43, pp. 801-808, Jan. 2018.
- [79] J. Ren, N.C. Zhang, H. Zhang, X.J. Peng, “First-principles study of hydrogen storage on Pt (Pd)-doped boron nitride sheet”, *Struct. Chem.*, vol. 26, pp. 731–738, 2015.
- [80] L. Han, P. Krstic, P. “A path for synthesis of boron-nitride nanostructures in volume of arc plasma”, *Nanotechnology*, vol. 28, pp. 7, Jan. 2017.
- [81] P. Ahmad, et al. “Synthesis of multilayered hexagonal boron nitride microcrystals as a potential hydrogen storage element”, *Ceramics International*, 43, 7358–7361, 2017.
- [82] R.N. Muthu, S. Rajashabala, R. Kannan, “Synthesis, characterization of hexagonal boron nitride nanoparticles decorated halloysite nanoclay composite and its application as hydrogen storage medium”, *Renew. Energ.*, vol. 90, pp. 554-564, May. 2016.
- [83] A. Lale, S. Bernard, and U.B. Demirci, “Boron nitride for hydrogen storage”, *ChemPlusChem.*, vol. 83, pp. 893 – 903, Sep. 2018.
- [84] K. Atkinson, S. Roth, M. Hirscher and W. Grünwald, “Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells”, *Fuel Cells Bulletin*, vol. 4, pp. 9-12, 2001.
- [85] K.J. Erickson, “Synthesis and Functionalization of Carbon and Boron Nitride Nanomaterials and Their Applications”, PhD thesis, University of California, Berkeley, 2012.
- [86] T. Sainsbury, et al., “Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 18758-18771, 2012.
- [87] C.L. Ngo, et al., “Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds”, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 035017, Jul. 2013.
- [88] Z. Wang, Q. Li, J. Liu, H. Li, and S. Zheng, “Covalent surface functionalization of boron nitride nanotubes fabricated with diazonium salt”, *J. Nanomater.*, 2018.

- [89] Y. Jia, et al., “Thermal properties of polymer-derived ceramic reinforced with boron nitride nanotubes”, *J. Am. Ceram Soc.*, vol. 102, pp. 7584–7593, Jul. 2019.
- [90] S. Ratkovic, N. Peica, C. Thomsen, D.B. Bukur, and G. Boskovic, “Thermal stability evolution of carbon nanotubes caused by liquid oxidation”, *J Therm Anal Calorim* vol. 115, pp. 1477–1486, 2014.
- [91] L.S.K. Pang, J.D. Saxsby, and S.P. Chatfield, “Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles”, *J Phys Chem*, vol. 97, pp. 6941–6942, May. 1993.
- [92] W.M. Silva, et al., “Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability”. *J. Therm.. Anal Calorim.*, vol. 115, pp. 1021–1027, 2014.
- [93] D. Langohr, “A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons”, PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ayşe SELEK ÖZBUDAK

Doğum tarihi ve yeri : 04.02.1994 - KONAK

e-posta : ayselek.1905.94@gmail.com

## Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2021
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2016
Lise	Sıdıka Rodop Anadolu Lisesi	2012

## Yayın Listesi

### **Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler**

Özbudak, A.S., Doğan, M., Turhan, O. (March, 19-20 2020). Bor Nitrür Nanopartikül-Karbon Nanotüp Yapılarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolamada Kullanımı. *3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*. Ankara, Türkiye. (Poster sunumu). [Tezden türetilmiştir]