

Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması

İlhan GÜLCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos 2011

Hydrogen Storage In Carbon Nanotubes

İlhan GÜLCAN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

August 2011

Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması

İlhan GÜLCAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER

Ağustos 2011

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İlhan GÜLCAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER

Üye : Prof. Dr. M. Celalettin BAYKUL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömer ÖZBAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Suat PAT

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zafer BALBAĞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Hidrojenin evrende bol miktarda bulunduğu ve günümüzde bir yakıt olarak kullandığımız diğer kaynaklarla kıyaslandığında daha temiz bir enerji kaynağı olduğu söylenebilmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının giderek azaldığını ve günümüz insanlığının enerjiye ne kadar ihtiyaç duyduğunu göz önüne alırsak, hidrojen enerjisine olan ihtiyacın kaçınılmaz olduğu görülür. Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılması ucuz ve temiz gözükse de, bunu başarabilmek için aşılması gereken üretim, depolanma ve taşınma gibi problemleri vardır. Hidrojenin bu problemleri üzerinde son yıllarda oldukça yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu problemlerin çözümleri için değişik metotlar geliştirilmiştir. Hidrojen evrendeki en küçük atomdur. Dolayısıyla ufak bir miktarı bile büyük hacim kapladığı için depolanması en büyük problemdir. Bu depolama problemini aşmak için birçok farklı materyal ve metot kullanılmıştır. Literatürler incelendiğinde bunlardan en ümit verici olan karbon nanotüplerdir. Hidrojen depolamak için oldukça yüksek yüzey alanına sahip olan karbon nanotüpler, depolama problemini çözebilecek en iyi materyallerden biridir. Karbon nanotüpler eşsiz elektronik, kimyasal, optiksel ve yapısal özellikler göstermektedir. Bu konu üzerinde de bilim adamları oldukça yoğunlaşmış ve değişik üretim metotları geliştirmişlerdir. Bu üretim metotları arasında en çok bilinenler ark deşarj, lazer ablasyon, kimyasal buhar depolama, alev sentezi metodu vb.dir. Dünya genelindeki değişik araştırmacıların belirttiği sonuçlara göre, 2000’li yıllara kadar Amerika Birleşik Devleti enerji departmanının (Department of Energy, DOE) koyduğu nanotüplerde hidrojen depolama hedefine yer yer ulaşıldığı görülse de, sonuçların kesinliği hakkında şüpheler mevcuttur. 2000 yılından sonra yapılan deneysel çalışmalarda ise; DOE’nin belirttiği hedefe ulaşamamıştır. Yeterli sayıda ve kalitede numunenin elde edilmesi ile yapılan deneylerin bizi daha umut verici sonuçlara götürmesi muhtemeldir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Depolama, Karbon Nanotüp, Ark Deşarj, Lazer Ablasyon, Kimyasal Buhar Depolama, Alev Sentezi.

SUMMARY

The universe contains large quantities of hydrogen as a fuel we use today and how much cleaner compared to other sources that is clear. Considering how much depletion of fossil fuel resources and today's humanity increasing energy needs the need for hydrogen energy is seen as inevitable. Although it was seen as cheap and green, some problems have been exiting such as production, storage and transportation. But its technologies still needs to be improved. In recent years, these complications have been studied, intensively and varied methods have been developed. An hydrogen atom is the smallest in known universe. Thus, even a small amount of storage for large volume occupied by the biggest problem. To overcome this problem of storage of many different materials and methods used. Carbon nano-tubes, no doubt you see the most popular of them. For storing hydrogen in carbon nano-tubes have a very high surface area, to solve the problem of storage is one of the best materials. Carbon nano-tube electronics, chemical, optical and structural properties is really unbelievable. This topic is quite focused on the scientists have developed different methods of production. This is the most widely known methods of production arc discharge, laser ablation, chemical vapor deposition and flame synthesis method. According to the results of different authors from the 2000s until the energy department put in place to reach the goal seems nanotubes hydrogen storage measurements were found to be an error. After 2000, this goal could not be reached in experimental studies. Obtaining an adequate number and quality of the sample with more smooth results of the experiments we are likely to take.

Keywords: Hydrogen Storage, Carbon Nanotube, Arc Discharge, Laser Ablation, Chemical Vapor Deposition, Flame Synthesis.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bana destek olan, yönlendiren ve kahrımı çeken tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca araştırma sürecinde bana yardımcı olan ve her türlü bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. Suat PAT hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi her türlü yardımlarından dolayı sevgili arkadaşım Mehtap ERİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; çok değerli annem ve babama, ayrıca tüm sevdiklerime canı gönülden teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	3
2.1. Hidrojenin Özellikleri	3
2.2. Hidrojen Enerjisinin Önemi.....	5
2.3. Hidrojen Üretimi.....	6
2.3.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi.....	6
2.3.2. Biokütleden hidrojen üretimi	9
2.3.3. Sudan hidrojen üretimi.....	9
2.4. Hidrojenin Depolanması	12
2.4.1. Tanklarda depolama.....	12
2.4.2. Metal hidrürlerde depolama.....	14
2.4.3. Sodyum bor hidrürde hidrojen depolama	15
2.4.4. Sodyum alanatlarda depolama	17
2.4.5. Hidrojenin cam kürelerde depolanması	18
2.4.6. Karbon nanotüplerde depolama	18

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. KARBON NANOTÜPLER.....	21
3.1. Karbon Nanotüplerin Tarihi Gelişimi.....	21
3.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı ve Tipleri	22
3.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri	27
3.3.1. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri	27
3.3.2. Karbon nanotüplerin termal özellikleri.....	28
3.3.3. Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri	29
3.3.4. Karbon nanotüplerin kimyasal ve koloidal davranışı	30
3.4. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri.....	35
3.4.1. Ark-buharlaştırma tekniği.....	35
3.4.2. Lazer ablasyon yöntemi.....	41
3.4.3. Kimyasal buhar depolama yöntemi	44
3.4.4. Alev sentezi.....	54
3.5. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları	54
4. KARBON NANOTÜPLERDE HİDROJEN DEPOLAMA.....	57
4.1. Adsorpsiyon	57
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	58
4.3. Fiziksel Adsorpsiyon	59
4.4. Kimyasal Adsorpsiyon.....	60
4.5. Karbon Nanotüplerde Hidrojen Adsorpsiyonu	60
4.5.1. Hidrojenin elektrokimyasal depolanması	60
4.5.2. Hidrojenin gaz fazında eklenmesi.....	63

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

4.6. Literatürde Yapılmış Bazı Deneysel Çalışmaların Nanotüp Tipine Göre Değerlendirmesi.....	67
4.6.1. Tek duvarlı nanotüpler.....	67
4.6.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler.....	69
4.6.3. Alkali katkılı karbon nanotüpler.....	70
4.7. Literatürde Yapılmış Diğer Deneysel Çalışmalar.....	71
5. SONUÇ.....	82
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Kısmi oksidasyon süreci genel akım şeması	8
Şekil 2.2	Otomobilin boyutları ile orantılı olarak, farklı yollarla depolanan 4 kg'lık hidrojenin kapladığı depo hacimleri	13
Şekil 2.3	NaBH ₄ yolu ile H ₂ depolama sistemi enerji döngüsü	16
Şekil 2.4	Bazı nanotüp çeşitlerinin temsili gösterimi	19
Şekil 3.1	Grafen örgü	23
Şekil 3.2	Ch = 5a ₁ + 3a ₂ ≡ (5, 3) nanotüp	23
Şekil 3.3	Çeşitli CNT'ler için birim hücreler.....	24
Şekil 3.4	(A) koltuk, (B) zigzag ve (C) kiral CNT'lerin şematik gösterimi	26
Şekil 3.5	Karbonun allotropları	31
Şekil 3.6	Ark buharlaştırma metodunun deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.7	Açık havada meşale ark metodunun deneysel kurulumu	40
Şekil 3.8	Lazer ablasyon yönteminin deney düzeneğinin şematik gösterimi	42
Şekil 3.9	Sürekli bir lazer ile üretilen Ni/Y (% 2:0.5) karışım katalizörlü SWNT demetinin TEM görüntüsü	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3.10	Plazma CVD aparatlarının şematik gösterimi	46
Şekil 3.11	Termal CVD aparatlarının şematik gösterimi	47
Şekil 3.12	ACCVD deneysel aparatları	48
Şekil 3.13	Buhar fazı büyümesi aparatlarının şematik gösterimi	49
Şekil 3.14	Lazer yardımcı CVD'nin deneysel şekli	50
Şekil 3.15	CoMoCat aparatlarının şematik gösterimi	52
Şekil 3.16	CO akış tüp reaktörünün düzeneği	53
Şekil 4.1.	Doldurma-boşaltma deney sisteminin şematik gösterimi	61
Şekil 4.2	Bir nanotüp demeti içerisinde hidrojen adsorpsiyonu için potansiyel yerlerin şematik gösterimi: (a) hidrojen atomlarının tüpler arası bölgede tutunması ve (b) iç bölgede tutunan hidrojen atomları	65

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 Hidrojenin özellikleri	3
Tablo 2.2 NaAlH ₄ 'ün Hidrojen Geri Bırakım Reaksiyonları	17
Tablo 3.1 SWNT Türleri	27
Tablo 3.2 Karbon nanotüplerin uygulama alanları	34
Tablo 3.3 Sıcaklıkla çap değişimi	52
Tablo 4.1. Elektrokimyasal sistemle karbon nanotüplerde hidrojen depolama değerleri	63
Tablo 4.2. 2001 yılına kadar rapor edilen çoğu oda sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojen depolama kapasiteleri	66
Tablo 4.3 Karbon nano yapıları üzerinde hidrojen depolaması çalışmalarının sonuçları	71
Tablo 4.4 2000-2005 yılları arası karbon nano yapılar üzerindeki çalışmalar	78
Tablo 4.5 2005 yılından günümüze yapılan hidrojen depolama çalışmaları	82

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom (10^{-10} m)
nm	Nanometre (10^{-9} m)
µm	Mikrometre (10^{-6} m)
Ch	Kiral (Chiral) Kiriş Açısı
\hat{a}_1, \hat{a}_2	Birim Vektörler
kW	Kilowatt
MJ	Megajoule
a_0	Birim Hücre
Fe, Co, Li, Ni	Demir, Kobalt, Lityum, Nikel
Mo	Molibden
Pt	Platintum
k_B	Boltzman Sabiti
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
AKM	Anot Katot Mesafesi
FEL	Fast Electron Laser
GNF	Grafın Nanofiber
E _{ads}	Adsorpsiyon Enerjisi
E _H	Hidrojen Enerjisi
E _C	Karbon Enerjisi
E _{grafit}	Grafit Enerjisi
U	Potansiyel Enerjisi
U _{LJ}	Lennard-Jones Potansiyeli
U _{F-H}	Feynman-Hibbs Etkin Potansiyeli
U _p (r)	Yarı ampirik Çift Potansiyeli
$P_{//}$	Grafite Paralel Polarisabilite
P_{\perp}	Grafite Dik Polarisabilite
P _H	Hidrojenin Polarisabilite
MM	Moleküler Mekanik

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
QM	Kuantum Mekanik
MD	Moleküler Dinamik
UFF	Universal Force Field
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
CNT	Carbon Nano Tube (Karbon Nanotüp)
MWNT	Multi Wall Nano Tube (Çok Duvarlı Nanotüp)
SWNT	Single Wall Nano Tube (Tek Duvarlı Nanotüp)
TPS	Temperature Programmed Spectroscopy (Sıcaklık Programlı Spektroskopi)
TPD	Temperature Programmed Desorpsiyon (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon)
AFM	Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Kimyasal Buhar Depolama)
ACCVD	Alcohol Catalytic Chemical Vapour Deposition (Katalitik Alkol Kimyasal Buhar Depolama)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	Tunneling Electron Microscope (Tünellemeli Elektron Mikroskobu)
HRTEM	High Resolution Field Emission Transmitted Electron Microscope (Yüksek Çözünürlüklü Alan Emisyonu İletim Elektron Mikroskobu)
XRD	X Ray Diffraction (X Işını Difraksiyonu)
TF-XRD	Thin Film X-Ray Diffractometer (İnce Film X-Işını Difraktometresi)
TH-CVD	Thermal-Heating Chemical Vapour Deposition (Termal-Isıtma Kimyasal Buhar Depolama)
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo (Büyük Kanonik Monte Karlo)
TPa, GPa	Tera Pascal, Giga Pascal

1. GİRİŞ

Dünya, insanlığın tüm yaşamını etkileyecek kadar büyük yeni teknolojik devrimlerin eşiğinde bulunmaktadır. Bu teknolojik devrimler sayesinde yaşantımız da önemli ölçüde etkilenmektedir. Dünya nüfusunun ve teknolojik devrimlerin artması ile birlikte insanoğlu, tükenmekte olan doğal kaynaklarını, bu teknolojik devrimlerle yenilenebilir enerji kaynaklarına dönüştürme çabasıdadır. Dünyamızın giderek artan enerji ihtiyacını, kirlenmeden ve yenilenebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknoloji, hidrojen enerji teknolojisidir. Nitekim enerji elde etmek için kullanılan kömür, petrol, doğal gazın oluşturduğu çevre kirliliği hidrojen ile kıyaslanamaz ölçülerdedir. Hidrojen, reaksiyon sonucu diğer yakıtların sebep olduğu CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x vb. zararlı oluşumların aksine atık ürün olarak sadece su oluşturmaktadır.

Enerji kaynağı olarak düşündüğümüzde hidrojen, doğada oldukça bol bulunması ve kolayca yeniden üretilmesi ile karşı konulamaz bir öneme sahiptir. Bununla birlikte hidrojen gerçek bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Maalesef, gerekli hacim ve ağırlık limitleri altında uygun bir depolama sistemi olmadığından bu teknoloji henüz mobil uygulamalarda yeterli ölçüde kullanılamamaktadır (Park, 1999).

Ekonomik olarak geçerli olan ve orta ölçekte hidrojen depolamak için çeşitli hidrojen depolama materyalleri üzerinde araştırmalar sürmektedir (Shaijumon, 2003). Karbon nanotüpler, çaplarına ve kıvrımlarına bağlı olarak çeşitli fiziksel özellikler gösterir. Şu ana kadar birçok potansiyel uygulamaları mevcuttur. Özellikle tek duvarlı karbon nanotüplerin iç kısmındaki büyük boşluk, büyük depolama kapasiteli hidrojen depolama araçları için bu nanotüplerin uygulanmasını mümkün kılar. Her zaman yüksek kapasiteli, düşük ağırlıklı ve yüksek istikrarlılığa sahip yeni depolama materyallerinin geliştirilmesi, taşınabilir elektronik cihazlar ve hareketli taşıtlar için oldukça çekici bir konudur. Karbon nanotüpler, bunun için en önemli alternatiflerin başında gelir, çünkü nanotüpler, kimyasal olarak kararlı ve düşük kütle yoğunluğuna sahiptirler. Henüz nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesi açık bir şekilde anlaşılabilmiş değildir (Lee, 2000).

Karbon nanotüplerde hidrojen depolamak için iki temel yol vardır bunlar: karbon atomları ile hidrojen arasında bağ yapmadan etkileşim yapması fizisorpsiyon ve nanotüpteki karbon atomlarının hidrojensayon ile tutunması kemisorpsiyondur.

Bu çalışmada hidrojen üretimi, depolanması, nano teknoloji ve nanotüpler, nanotüp üretimi ve karbon nanotüplerde hidrojen depolaması için yapılmış olan çalışmalar ele alınacaktır.

2. HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

2.1. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen evrende en çok bulunan elementtir ve moleküler olarak hidrojen (H_2) evrende % 1'den daha az bulunur. Hidrojenin birçok can alıcı özelliği vardır. Bunlardan ilki en temiz yakıt olmasıdır ve bu karbondioksit emisyonunu düşürücü bir etki sağlar. İkincisi hidrojenin kütle başına (39,4 kWsa/kg) olan enerjisi, sıvı hidrokarbonlar gibi diğer kimyasal yakıtlarla kıyaslandığında yaklaşık üç katı fazladır. Başka bir deyişle, 0,33 kg'lık hidrojenin içerdiği enerji, 1 kg'lık petrolünki ile eşdeğerdir. Üçüncü özelliği ise yenilenebilir olmasıdır (Zuttel, 2004). Sonuç olarak hidrojen geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Ancak, hidrojenin bu önemli özelliklerine rağmen günümüz dünyasında yakıt olarak yaygın biçimde kullanılmamaktadır. Bunun nedeni şu gerçeğe dayanır, hidrojen doğal bir yakıt değildir ancak sudan veya hidrokarbonlardan üretilebilir. Bu nedenle hidrojen üretilmelidir, ancak üretimi petrolün üretiminden üç kat daha fazlaya gelmektedir (Zhou, 2005). Sonuç olarak, iyi bir hidrojen depolama metodu geliştirmeli ve hidrojen üretim maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Tablo (2.1.) hidrojenin bazı önemli özelliklerini göstermektedir (Veziroğlu, Barbir, 1998).

Tablo 2.1. Hidrojenin özellikleri (Veziroğlu, Barbir, 1998; Zhou, 2005; Zuttel, 2004; verilerinden derlenerek).

GENEL ÖZELLİKLER	
Kimyasal serisi	Ametal
Görünüm	Renksiz
Standart atomik ağırlığı	1,00794 g/mol
Moleküler ağırlığı	2,016 amu
Elektron dizilimi	1s ¹
Kabuk başına elektron	1
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
Faz	Gaz
Yoğunluk	(0°C, 101,325 kPa) 0,08988 g/L
Sıvı olarak	70,8 kg/m ³
Gaz olarak	36 kg/m ³
Erime noktası sıcaklığı	14,01 K (-259,14 °C)
Kaynama noktası sıcaklığı	20,28 K (-252,87 °C)
Geçiş noktası	
Sıcaklığı	13,8033 K
Basıncı	7,042 kPa
Kritik nokta	
Sıcaklığı	32,97 K
Basıncı	1,293 MPa
Yoğunluğu	31,40 kg/m ³
Yüksek ısı değeri	141,90 MJ/kg, 11,89 MJ/m ³
Düşük ısı değeri	119,90 MJ/kg, 10,05 MJ/m ³
Erime sıcaklığı	(H ₂) 0,117 kJ/mol
Buharlaştırma sıcaklığı	(H ₂) 0,904 kJ/mol
Isı sığası	(25 °C) (H ₂) 28,836 J/mol K
Kendiliğinden tutuşma derecesi	858 K
Difüzyon katsayısı	0,61 cm ² /sn

2.2. Hidrojen Enerjisinin Önemi

Enerjiye olan talebin artması ve çevresel kirliliğin endişe verici bir hal alması daha verimli ve temiz yakıtların geliştirilmesi için bir baskı yaratmaktadır. Konvansiyonel içten yanmalı yakıtlar; nitrojen oksit, sülfür oksit, hidrokarbonlar, karbon monoksit ve büyük miktarda karbon dioksit gibi birçok kirletici moleküller açığa çıkartmaktadırlar (Park, 1999).

Alternatif enerji stratejileri araştırmaları son zamanlarda, özellikle dünya geleceğinin devamı için önemli hale gelmektedir. Alternatif enerji kaynaklarının en önemli özelliği onların çevreye uyumluluğudur. Bu karakteristikleri kendinde barındıran hidrojen, yakın gelecekte en cazip enerji taşıyıcısı olacağı şüphesizdir. Yakın zamanda hidrojen enerjisi üzerinde yapılmış birçok teorik ve deneysel çalışmalar mevcuttur. Ancak, yinede hidrojen enerjisinin daha geniş bir açıdan anlaşılması gerekmektedir (Midilli et al., 2005).

Enerji depolamada hidrojenin yaygın olarak kullanımını bir diğer deyişle hidrojen ekonomisi bize aşağıdaki avantajları sunmaktadır:

- Hidrojen toksik olmayan temiz bir enerji taşıyıcısıdır ve çok yüksek kütleel enerjiye sahiptir (9,5 kg'lık hidrojenin enerji içeriği 25 kg'lık benzinin enerjisine eř değerdir) (Ultanir, 1997).
- Hidrojenin birçok üretim metodu vardır (Rosen and Scott, 1998). Fosil yakıtlardan (doğalgazın veya hafif hidrokarbonların buhar dönüşümü, kömür veya diğer ağır hidrokarbonların gazifikasyonu), suyun elektrolizi, termo kimyasal ayrışma ve güneş ışığı gibi birçok yöntem ile hidrojen elde edilebilir.
- Hidrojen uzun mesafelere boru hatları ile taşınabilir (Rosen and Scott, 1998).
- Hidrojen petrokimya, gıda, mikro elektronik, demir ve demir dışı metal, kimyasal ve polimer sentezi ve metalurjik süreç endüstrilerinde bir kimyasal hammadde olarak avantajlı bir biçimde kullanılabilir (Rosen and Scott, 1998).

- Hidrojen, örneğin fosil yakıtlar, yenilenebilir yakıtlar ve nükleer güç gibi birçok birincil kaynaktan üretilebilir böylece petrol üretiminde olduğu gibi kartelleşme riskini de azaltmış olur (Rand and Dell, 2005).
- Elektrik ile kıyaslandığında hidrojen uzun zaman depolanarak saklanabilir (Rand and Dell, 2005).
- Hidrojen ekonominin her alanında kullanılabilir (örneğin otomobil yakıtı olarak ve yakıt hücrelerinden elektrik elde etmede) (Rand and Dell, 2005).

Bazı dezavantajları da vardır bunlar:

- Hidrojen hava ile karıştığında düşük konsantrasyonlarda yanabilir buda güvenlik sorunlarına yol açar (Midilli et al., 2005).
- Hidrojen çok düşük sıcaklıklarda sıvı hale geldiğinden sıvı halde depolanması oldukça zordur (Midilli et al., 2005).

2.3. Hidrojen Üretimi

Günümüzde dünya çapında hidrojenin üretiminin yaklaşık % 90'ı fosil materyallerden elde edilmektedir (Rand and Dell, 2005). Karbon bazlı materyallerin her biri buhar dönüşümünden hidrojen elde etmek için kullanılabilir. Fakat karbon bazlı materyaller doğalgazdan daha fazla kirletici madde içermektedir ve kullanmadan önce temizleme gerektirmektedir. Doğalgaz kullanmanın ana nedeni ise bol bulunması ve düşük fiyatlı olmasıdır. Eğer doğalgazın fiyatı artar veya doğalgazın kullanımı kısıtlanırsa su, hidrojen üretimi için diğer bir kaynak olarak gösterilebilir (Fuel Cell Handbook 6th Edition, 2002). Hidrojen üretimi için ana işlemler aşağıda tanımlanmıştır.

2.3.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Fosil yakıtlardan hidrojen elde etmenin en eski yöntemlerinden biri kömürün gazlaştırılması yöntemidir. Kömür gazlaştırılması işleminde hidrojen elde etmek için, toz haline getirilmiş kömürün atmosferik basınç altında oksijen ve buhar ile hızlıca

parçalanarak oksidasyona uğratılır. Alternatif olarak, kömür ısıtıldığında buharla tepkiye girer ve su-gaz reaksiyonu oluşur. Örnek olarak,



reaksiyonu verilebilir.

Kömürlerin gazlaştırılmasıyla elde edilen gazların bileşim ve miktarı, kömürün tepkime yeteneğine, kullanılan gazların cinsine ve uygulanan gazlaştırma işlemine (basınç, sıcaklık, kömür ve gazın akış yönleri v.b.) bağlıdır. Bu adımda ele geçen ham gaz, çeşitli oranda CO, CH₄, H₂, CO₂, su buharı ve N₂ içerir. Kullanılan kömürdeki kükürdün önemli bir kısmı da H₂S ve COS halinde ham gaz içinde bulunur. Ham gaz karışımı suyla yıkanarak CO₂'in uzaklaştırılması, CO'in CO₂'ye dönüştürülmesi, kükürtlü bileşiklerden arındırma ve hidrokarbonların parçalanması gibi işlemlerle istenen özellikteki karışıma dönüştürülür. Örneğin,



reaksiyonu gibi verilebilir. Daha sonra tepkime sonucunda ortaya çıkan istenmeyen gazların bulunduğu bu karışım saflaştırılarak hidrojen elde edilir. Kömürün ucuz olması ve kömürden yüksek verim elde edilmesine rağmen kömürün gazlaştırılarak hidrojen üretimi pahalı olmaktadır (Canel, 1986).

Doğalgazın buhar dönüşümü, hidrojen elde etmek için oldukça yaygın ve etkin bir işlemdir. Günümüzde de en ucuz yoldur. Metan, nikel bazlı bir katalizör üzerinden hava ve buhar ile reaksiyona girer. Örnek olarak,



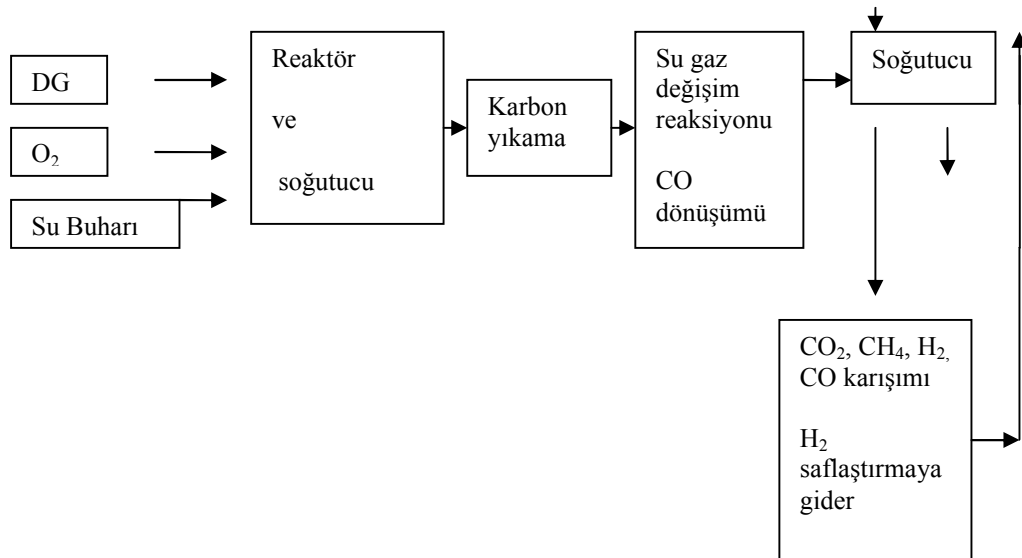
reaksiyonu verilebilir. Ortaya çıkan ürüne “sentez gazı” adı verilir. Çünkü ortaya çıkan metanol, amonyak, hidrojen ve çeşitli organik kimyasallar geniş bir yelpazedeki ticari

ürünlerin hazırlanması için kullanılabilir. Kömürün gazlaştırılmasıyla da gaz dönüşümü, hidrojenden verim sağlamak için su-gaz değişim reaksiyonu ile birleştirilir (Rand and Dell, 2005).

Üçüncü metot ise kısmi oksidasyondur. Şekil (2.1.)’de görüldüğü gibi kapalı bir yanma odasında başlangıç hidrokarbonun su buharı eşliğinde, sınırlı miktarda O₂ ile alev sıcaklığı 1300-1500 °C arasında katalitik olmayan kısmi bir yanma ile gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda hidrojen, karbon monoksit ile bunların yanında az miktarda CO₂, CH₄ ve benzeri içeren ham sentez gazı açığa çıkar. Bu metodun temel reaksiyonu Eşitlik (2.4.)’te verilmiştir (Murcak, 2003).



Hidrokarbonun kısmi oksidasyon basamağından önce kükürt giderme işlemine gerek olmadığından kısmi oksidasyon yönteminin geniş bir çalışma aralığında olduğu ifade edilir. Kısmi oksidasyon düzeneğinin şematik gösterimi Şekil (2.1.)’de gösterilmiştir (Açıkgöz, 2009).



Şekil 2.1. Kısmi oksidasyon süreci genel akım şeması (Açıkgöz, 2009).

Fosil yakıtların kullanımı esnasında karbondioksit açığa çıkar, aksine hidrojen yakıt olarak kullanıldığında sanki doğada kendi kendini yok ediyormuş gibi görünür. Gelecekte, bu sera gazı ve sonuçlarından uzaklaşmak hidrojen için verimli araçlar geliştirmeye bağlıdır. Bu yüzden, bu çalışmalar hem emisyonları hem de maliyetleri azaltacak teknolojileri geliştirmeye ön ayak olacaktır.

Hidrojen, metanın direkt termo-katalitik ayrışmasıyla veya diğer hidrokarbonlarla da üretilebilir. Metanın molü başına enerji gereksinimi gerçekte, yarısı kadar hidrojen üretmesine rağmen buhar dönüşümündekinden daha azdır ve süreç daha basittir. Buna ek olarak, önemli ölçekte ve temiz katı karbonda, bu işlem sırasında elde edilir ki katı haldeki karbon gaz halindeki karbona kıyasla daha kolay tutulup depolanabilir (Rand and Dell, 2005).

2.3.2. Biokütleden hidrojen üretimi

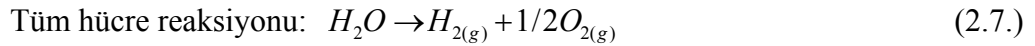
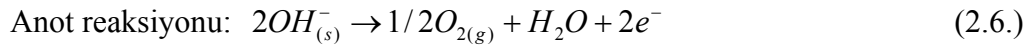
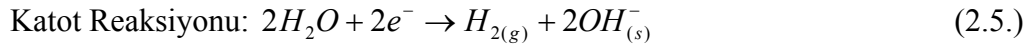
Hidrojen, piroliz/gazifikasyon süreci ile biokütleden de üretilebilir. Biokütle hazırlanmasında ilk aşama, biokütle/su bulamacını bir reaktörde basınç altında, yüksek sıcaklıkla ısıtılmasını içerir. Bu işlem, biokütleyi kısmen okside eder ve parçalar, bu aşamada içerisinde hidrojen, metan, CO₂, CO ve nitrojen olan gaz ürünler açığa çıkar. Mineral madde reaktörün ortasından çıkartılır. Gaz akışının yönü yüksek sıcaklıklı reaktöre çevrilir ve burada hidrojen içeriği arttırılır. Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir. Tüm sistem biokütle hazırlama birimi ve reaktör tasarımı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer. Biokütle başına elde edilen termaldeğer kömürle kıyaslandığında az olduğu için işlemin gerçekleştiği fabrikada kömür gazlaştırma fabrikalarından daha büyüktür (Osmanbaş, 2008).

2.3.3. Sudan hidrojen üretimi

Su diğer bir büyük hidrojen kaynağıdır. Enerji için gerekli olan hidrojen suyun parçalanması ile elde edilebilir. Bu işlem elektriksel, kimyasal ve termal yollarla gerçekleştirilebilir.

a) Elektroliz

Elektroliz işlemi, bir hücrenin içerisine elektrolit olarak adlandırılan iletken sıvının içerisine iki adet metal elektrot daldırılarak bunların üzerinden verilen akım ile yapılmaktadır. Bu akım sayesinde anottan oksijen ve katottan da hidrojen gazı olarak çıkmaktadır. Oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bu süreçte enerji kaybı nispeten azdır ve yaklaşık % 65 enerji verimi elde edilir. Elektroliz mevcut hidrojen pazarında küçük bir paya sahip olsa da, temiz bir süreç olması ve suyun bol bulunması nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Ancak, yüksek maliyet nedeniyle yakın ve orta vadede elektrolizin pazarda büyümesi sınırlı görülmektedir (Dinçer, 2002).

b) Foto-elektroliz

Bu yöntemin temel prensibi yarıiletken veya ergimiş metal karışımlarının kullanımına dayanır. Yarı iletkenlerin kullanıldığı sistemlerde güneş enerjisini absorbe edecek yapıdaki yarı iletken yüzey aynı zamanda elektroliz için elektrot da içermekte ve elde edilen enerji ile suyun ayrışması işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu teknolojinin enerji dönüşüm verimliliği ilk denendiği yıllar olan 1974'te % 1'den daha az iken günümüzde % 8'in üzerinde çıkılmakta ve ilgili çalışmalar verim artırımı yönünde sürmektedir (Murcak, 2003).

Ergimiş metal karışımlarının katalizör olarak kullanıldığı sistemlerde ise eriyik metal karışımlarının sahip olduğu enerjinin kullanılması ve yine suyun ayrışması

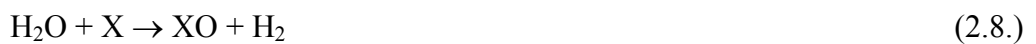
prensibine göre çalışılır. Verimli enerji dönüşü sağlayacak katalizör geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir ancak bu metot yarı iletken teknolojilere göre günümüzde daha az gelişmiştir (Murcak, 2003).

c) Bio-fotoliz

Bu yöntem ile hidrojen üretiminde çeşitli bakteriler ve yeşil yosunlar kullanılır ve bu biyolojik yapılar güneş ışığını absorbe ederek değişik kimyasallar ve enzimler içeren ortamlarda diğer birçok kimyasalın yanı sıra hidrojen gazı da oluştururlar. Uzun vadede düşünüldüğünde verimli olarak değerlendirilen bu metot için iki önemli sınırlama mevcuttur. Birincisi düşük ışık enerjisi ile hidrojen üretimi veriminin düşmesidir ve güneş enerjisinin ancak % 5-6'sı bu kimyasal dönüşümde kullanılabilir. İkinci sınırlayıcı faktör ise reaksiyonun sulu ortamda gerçekleşmesi nedeni ile ayrılan hidrojenin büyük kısmı oluşan diğer enzimler veya oksijen ile reaksiyona girerek hidrojenin saf elde edilebilen miktarının azalmasıdır (Murcak, 2003).

d) Termoliz

Dünyamızda en geniş anlamda, sınırsız sayılabilecek enerji kaynağı olarak görülen suyun kullanılması ve yer değiştirme reaksiyonları ile suyun bünyesinde bulunan hidrojenin ayrıştırılarak elde edilmesi prensibi ile yapılan birçok ısıl prosesin tümü için termokimyasal metotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmalar metallerin veya halojenlerin kullanıldığı birkaç farklı reaksiyon basamağı içerebilen temel olarak yer değiştirme reaksiyonları olarak karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak bu çalışmalara esas teşkil eden reaksiyon Eşitlik (2.8.)'de verilmiştir (Murcak, 2003).



Hidrojen üretimi sonrası sistemi tekrar kullanılabilir hale getirmek için ise genel olarak Eşitlik (2.9.)'de verilen reaksiyondan yararlanılarak dönüşüm işlemi uygulanır.



Burada X, su ile reaksiyona girebilen ve genellikle metal veya halojen olan elementleri simgelemektedir.

2.4. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin etkin ve verimli kullanılabilmesi doğru ve ekonomik şekilde depolanabilmesine bağlıdır. Taşınabilir uygulamalarda depolamada hafiflik ve farklı şartlar altında güvenlik önem kazanmaktadır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür bileşikleri şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama işlemi hem katı halde hem de sıvı halde depolama imkanı sunmaktadır (Eward, 1998).

2.4.1. Tanklarda depolama

Hidrojen yaklaşık 20 K ve 2 bar basınç altında sıvılaşmaktadır. Bu düşük sıcaklık için süper izoleli çift cidarlı tasarlanmış kaplar ile depolama yapılmaktadır. Bu sıvılaştırma ve taşınır hale getirme yöntemleri Japonya Almanya ve Amerika'da gösterim amaçlı olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanıma engel olan depolama sistemlerinin yüksek hacmi, sıvı hidrojen maliyetinin yüksekliği ve hidrojenin buharlaşma kayıpları gibi faktörler vardır.

Sıvı hidrojen tankları ağırlık olarak diğer yakıt depolarına göre fazlaca ağır olmamalarına karşılık hacim olarak büyüktürler, örneğin bir sıvı hidrojen (LH₂) deposu için 117 lt'lik bir depo 65 kg tank ağırlığına ve sistem olarak 73 kg'a ulaşmaktadır.

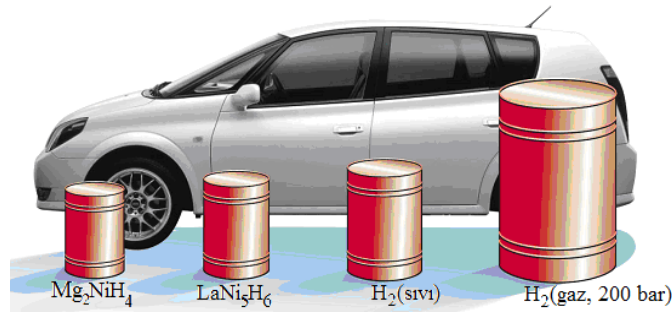
Gaz olarak depolama bazı ülkeler tarafından kullanılmış petrol ve doğalgaz mağaralarında, madencilik sektörüne ait kullanılmayan madenlerde halen gaz depolaması şeklinde yapılmaktadır. Fransa'da Baynes yakınlarında petrol ve doğal gaz mağarası içerisinde hidrojen depolanmaktadır. Difüzyon ve pompalama sisteminden

kaynaklanan kayıplar yaklaşık gazın % 3'ü olmaktadır. Suni depolamaların yerleşim bölgeleri için önerilen depolama şekli olması ve kullanım kapasitesine uygun ölçülerde yapılması çalışmaları sürmektedir (Eward, 1998).

Hidrojenin doğalgazların depolandığı şekilde alüminyum tanklar içerisinde 200 bar altında saklanması mümkün değildir bunun için 690 bar basınçta karbon/alüminyum depolama kabı ile depolanabilmekte ancak aynı amaçla kullanılacak bir başka yakıt deposundan yaklaşık 3 kat daha ağır ve 9 kat daha büyük olmaktadır (Yıldız, 2004).

Yerleşik enerji depolamak için gerekli olan araçların kompakt, hafif, güvenli ve uygun olması gerekir. Modern bir içten yanmalı motora sahip ticari otomobilin 400 km mesafe kat etmesi için gerekli yakıt yaklaşık olarak 24 kg ise, aynı mesafe için gerekli olan hidrojen miktarı aynı motor için 8 kg veya yakıt hücresi kullanan bir elektrikli araba için 4 kg'a eşdeğerdir.

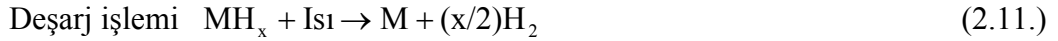
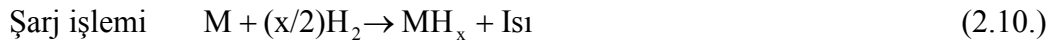
Hidrojen moleküler bir gazdır. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta 4 kg hidrojen 45 m³'lük bir hacim kaplar. Bunu yarıçapı 5m olan bir balon olarak düşünebiliriz ve dolayısıyla araçlar için pek pratik bir çözüm değildir. Şekil (2.2.), 4 kg'lık hidrojenin değişik depolama biçimleri ile depolandığında tankların araca kıyasla nasıl olduğunun gösterimidir (Zuttel and Schlapbach, 2001).



Şekil 2.2. Otomobilin boyutları ile orantılı olarak, farklı yollarla depolanan 4kg'lık hidrojenin kapladığı depo hacimleri (Zuttel and Schlapbach, 2001).

2.4.2. Metal hidrürlerde depolama

Hidrojenin metal hidrürleri şeklinde depolanması işlemi küçük hacimler için tercih edilmektedir. Metal alaşımları ile kimyasal bileşikleri şeklinde depolanabilen ve daha sonra sistemin ısıtılması şeklinde hidrojenin tekrar gaz haline getirildiği sistemlerdir. Şarj prosesinin egzotermik ve deşarj prosesinin endotermik olduğu reaksiyonlar Eşitlik (2.10.) ve Eşitlik (2.11.)'de verilmiştir (Yıldız, 2004).

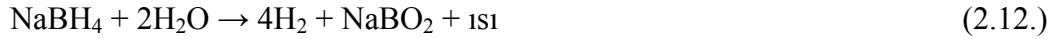


Reaksiyon hızının metal yüzey alanı ile doğru orantılı olduğu sistemler genellikle reaksiyon hızının artması için toz veya granül haldeki metal ile muamele edilirler. En çok kullanılan metaller demir, magnezyum, nikel, mangan ve titanyumdur. Bu amaçla kullanılacak metalin seçiminde esas olarak fiyatının düşüklüğü, enerji yoğunluğunun yüksek olması, atık miktarının az olması, yüksek hidrojen absorbe kapasitesine sahip olması, gaz içerisinde bulunabilecek yabancı maddelere karşı dirençli olması ve işlem sonrası hacimsel genişlemenin düşük olması gibi kriterlere bakılmalıdır.

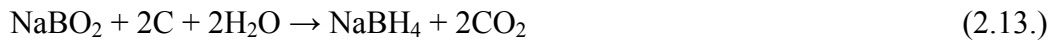
Metal hidrürler şeklinde depolama işleminin gram metal başına depolanan hidrojen hacminin ağırlıkça % 0,5 ila 2 arasında olması bu yöntemin yüksek depolama verimi sunmadığı için mobil kullanımlar için uygun olmadığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bu yöntemde esas olan hidrojenin safsızlık içerme ihtimali metal yapının tekrarlı şarj deşarj işlemleri sonrası ciddi performans kaybı ile neticelenmekte ve metal yapının değişim gerekliliği nedeni ile kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Yıldız, 2004).

2.4.3. Sodyum bor hidrürde hidrojen depolama

Yapılan çalışmalar, NaBH₄'ün yüksek H₂ içeriğinden dolayı hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur. NaBH₄ ağırlıkça % 10,6 H₂ içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı birçok bileşikten çok daha yüksektir (Schlinger et al., 1953, Levy et al., 1960, Kaufman and Sen, 1985, Aillo et al., 1999, Amendola et al., 2000, Kim et al., 2004). NaBH₄'ün yapısındaki H₂ aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre serbest kalmakta ve yan ürün olarak NaBO₂ elde edilmektedir.



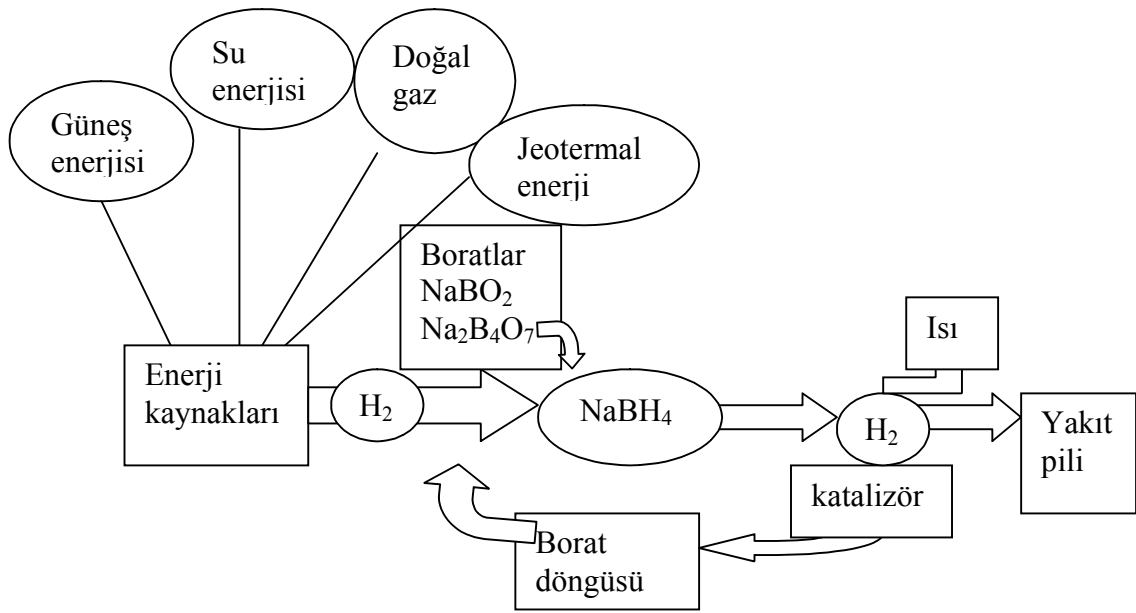
Oda sıcaklığında, teorik H₂ miktarının sadece çok az bir kısmından H₂ üretimi sağlanmaktadır. Hidroliz reaksiyonu ancak katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. H₂ üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Kojima ve çalışma arkadaşları, Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit katalizörleri üzerinde yapılan denemeler sonucunda hidroliz reaksiyonu Pt-LiCoO₂ en iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir (Kojima et al., 2002). Ayrıca Amendola ve çalışma arkadaşları, Rutenyum temelli katalizör hazırlayarak hidrojeni daha hızlı şekilde elde edebilmişlerdir (Amendola et al., 2000). Hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşan NaBO₂'nin ana yakıtta geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak metanın karbona olan pirolizi (oksijensiz ortamda yanma) enerji ve ekonomik açıdan verimsiz olması nedeniyle indirgeyici olarak kömürün kullanılması önerilmektedir (Kojima and Haga, 2003).



Kömür esaslı geri dönüşüm işlemi reaksiyonu ile genel hidroliz reaksiyonu birleştirildiğinde 2 mol kömürün 4 mol H₂ üretmek için kullanıldığı görülmektedir. Aynı şekilde 2 mol metan kullanılarak 8 mol hidrojen üretilmektedir.



Şekil (2.3.)’te verildiği gibi, yan ürünün yeniden NaBH_4 üretiminde kullanımı ile depolama sisteminin enerji döngüsü oluşturulmuştur.



Şekil 2.3. NaBH_4 yolu ile H_2 depolama sistemi enerji döngüsü (Sharke, 2002).

Sodyum bor hidrürde, hidrojen depolamanın birçok avantajı vardır bunlar;

- Hidroliz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir ve kontrol edilebilirliği çok yüksektir. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır. Katalizör pek çok kez kullanılabilir (Mat, 2003).
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmakta ve ekzotermik olması nedeniyle hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur (Mat, 2003).
- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir (Baykara ve Figen, 2003).
- Tepkime ürünleri çevreye zararsızdır. Yan ürün olarak su buharı ve NaBO_2 oluşmaktadır (Baykara ve Figen, 2003).

- NaBO₂, yeniden NaBH₄ üretiminde kullanılabilir (Baykara ve Figen, 2003).
- NaBH₄ çözeltisi yanıcı değildir (Baykara ve Figen, 2003).
- NaBH₄ çözeltisi açık havada bile bozunmadan aylarca bekleyebilir (Mat, 2003; Baykara ve Figen, 2003).

2.4.4. Sodyum alanatlarda depolama

Alanatlarda (aliminyum içerikli metal alaşımlar) hidrojen depolama metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber Na₂LiAlH₆ gibi daha karmaşık alanatları konu alan çalışmalarda mevcuttur. Sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7,4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda Tablo (2.2.)’de görüleceği gibi birkaç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada serbest kalan hidrojen 185 °C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmekte, ancak burada geri dönüşüm kapasitesi % 3,7 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum hidrürün ayrılması esaslı son aşama ise yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve pratikte kullanım dışı olarak değerlendirilmektedir. Bu koşullarda sodyum alanatlarda elde edilebilecek en yüksek kapasite ağırlıkça % 5,55 düzeyinde kalmaktadır (Yıldız, 2004). Tablo (2.2.)’de NaAlH₄’ün hidrojen geri bırakımı reaksiyonları yer almaktadır.

Tablo 2.2. NaAlH₄ ‘ün Hidrojen Geri Bırakım Reaksiyonları (Meisner,et al., 2002).

Reaksiyon No	Reaksiyon	Kapasite (ağ.%)	Sıcaklık (°C)
1	$3\text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$	3,7	185
2	$\text{Na}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$	1,85	260
3	$\text{NaH} \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{H}_2$	1,85	>425

Sodyum alanatlar ile son yıllarda yapılan çalışmalar; alanatların sentezlenmesi, 1. ve 2. reaksiyonlar esas alınarak geri dönüşümlü depolamanın sağlanması, reaksiyon

hızlarının arttırılması odaklı olarak sürdürülmektedir. Özellikle son birkaç yıldır yürütülen çalışmalarda sodyum alanatın Ca, Ti, TiCl₃ gibi ilavelerle mekanik öğütülmesi ve bu şekilde reaksiyonun hızlandırılması hedeflenmiştir.

2.4.5. Hidrojenin cam kürelerde depolanması

Bu teknikte küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 µm arasında değişen ve kalınlıkları 1µm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400 °C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar (Dinçer, 2002).

2.4.6. Karbon nanotüplerde depolama

Karbon nano yapıların hidrojen soğurma yetenek ve kapasiteleri çok tartışılan bir konudur. Teorik çalışmalar, karbon nano yapıların oldukça fazla hidrojen soğurma kapasitesine sahip olduğunu göstermekte ise de deneysel çalışmalar, değişik basınç ve sıcaklık durumlarına göre % 0-10 arası hidrojen soğurma değerleri göstermektedir. Karbon nanotüpler gözenekli ve yüzey alanı oldukça yüksek malzemelerdir.

Hidrojen, karbon nanotüplerde fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde soğurulabilir. Zayıf van der Waals etkileşimi sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabilmektedir (Atkinson et al., 2001).

Karbon bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar “fullerene” merkezli bazı sistemlerde hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir (Türker, 2003; Türker ve Erkoç, 2003). Bazı çalışmalarda ise karbon nanotüplerde ağırlıkça % 4 ile 14 arasında hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir (Meregalli and Parrinello, 2001). Meregalli ve Parrinello, alınan bu depolama

değerlerinin ne kadarının fiziksel veya kimyasal temelli olduğunun hesaplanmasının mümkün olmadığını bildirmişlerdir.

Karbon nanotüplerin birçok tipi mevcuttur bunlardan bazıları Şekil (2.4.)’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Bazı nanotüp çeşitlerinin temsili gösterimi (Guay, 2003).

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu v.b) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Darkrim et al., 2002). Son 10 yılda karbon nanotüplerde hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalar, bir birinden çok farklı sonuçlar vermiştir. Chen ve çalışma arkadaşları, alkali metal ilaveli çok duvarlı nanotüplerde, 380°C’de ve atmosferik basınçta, ağırlıkça % 20 hidrojen depoladıklarını belirtmişler, Yang ise, aynı üretim metodu ve koşullar için kuru hidrojen gazında % 2,5’luk, yaş hidrojen için % 12’lik, depolama elde etmiştir (Chen et al., 1999; Yang, 2000). Yang, yaptığı değerlendirme sonucunda Chen ve arkadaşlarının elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değerinin altında olduğunu belirtmiştir (Chen et al., 1999).

Çelişkili sonuçlar nedeni ile nanotüplerde depolanabilecek hidrojen miktarının güvenilir tarzda tespiti amacıyla tüm Avrupa genelinde üniversite ve araştırma enstitüleri nezdinde bir ortak program başlatılmıştır (Atkinson et al., 2001). Sonraki yıllarda bu konuda birçok araştırma yapılmıştır ve bu konu 4. bölümde ele alınmıştır.

3. KARBON NANOTÜPLER

3.1. Karbon Nanotüplerin Tarihi Gelişimi

Karbon nanotüpler, (Carbon nanotubes, CNT) silindirlerden oluşan fulleren tipi yapılardır. Karbon nanotüplerin bulunması, 1985'te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin keşfiyle başlamıştır. Bu topların diğer atom veya moleküllerle yaptığı bileşiklere “fulleren” denir. Bu keşiften sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmıştır. Bu deneme işleminde, küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima fullerenlerin ark buharlaştırması sentezi sırasında katotta biriken malzemeyi araştırma sırasında bulunmuştur (Iijima, 1991). Kısa bir süre sonra Thomas Ebbeson ve Pulickel Ajayan (Iijima'nın laboratuvarından) çeşitli ark-buharlaştırması parametreleri ile büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermiştir. Ama standart ark-buharlaştırması metoduyla ancak çok katmanlı tüpler üretilebilmiştir. Sonraki araştırmalar sonucunda, grafit elektrotuna kobalt gibi bazı metallerin eklenmesi sonucunda tek katmanlı mükemmel tüpler elde edilmiştir (Ebbesen and Ajayan, 1992).

1993'de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200°C fırında karbonun lazer buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark buharlaştırma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde etmişlerdir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilmektedir (Journet et al., 1998).

Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın dört bir yanında yoğun bir şekilde karbon nanotüplerin özelliklerinin araştırılmasına yol açmıştır. Karbon nanotüplerin olağanüstü mekanik, elektriksel, termal ve kimyasal özellikleri vardır. Grafın yapısının karbon bağları arasındaki kimyasal bağların çok güçlü olması ve karbon nanotüplerin şekli sayesinde CNT'ler, belki de bilinen en sağlam malzemelerdir. Ayrıca, elektriksel olarak hem metalik hem de yarıiletken olabilirler.

3.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı ve Tipleri

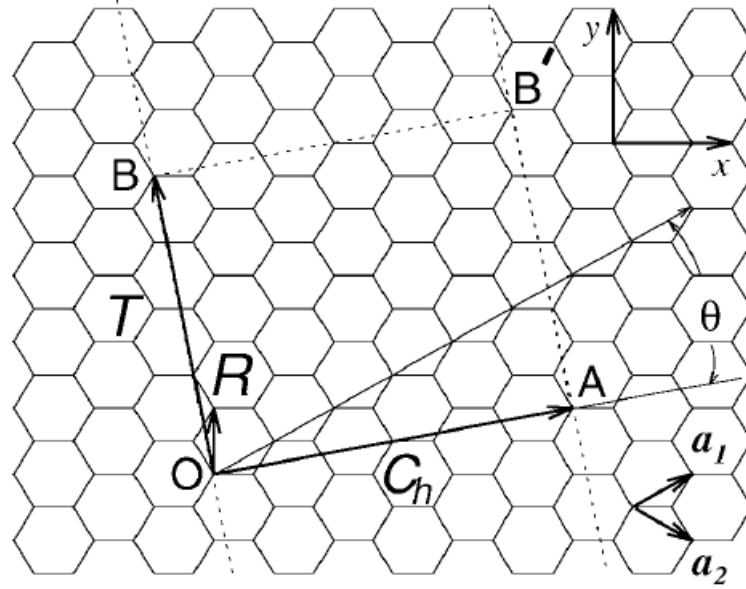
Karbon nanotüpler, uzunlukları mikron mertebesinde çapları nanometre mertebesinde olan grafit tabakasının silindirik şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan yapılardır. Sadece tek grafit tabakasından oluşanlara tek duvarlı nanotüp adı verilir. İç içe eşmerkezli birkaç grafit tabakasından oluşan nanotüplere ise çok duvarlı nanotüp adı verilir.

CNT'leri tanımlamada Hamada ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve grafen kristal örgü yapısını (Şekil 3.1.), esas alan bir yöntem kullanılır (Hamada et al., 1992, Ajayan and Ebbesen, 1997). Karbon nanotüpleri geometrik açıdan tümüyle tarif edebilenler ise Charlier ve arkadaşlarıdır (Charlier et al., 2007). Bu kristal örgü yapısı üzerinde, her bir CNT'ye bir kiral (Chiral) vektör, atanır ve C_h ile sembolize edilir. Bu Kiral vektör;

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

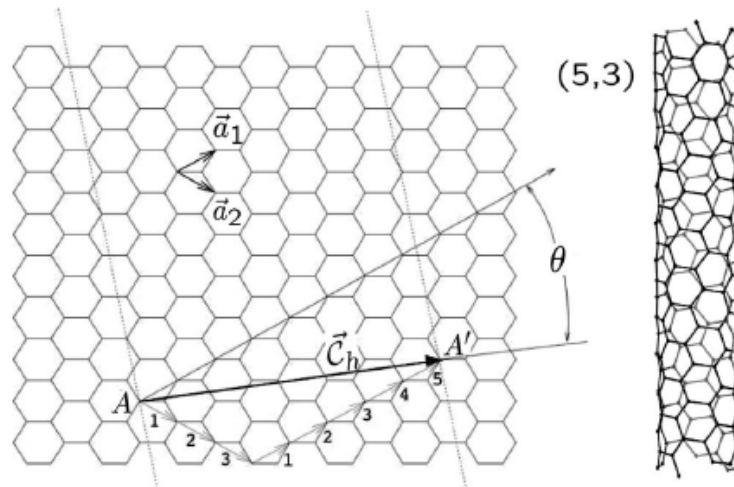
denklemleri ile ifade edilir (Terrones, 2003; Dresselhaus et al., 2004). Denklem (3.1.)'de a_1 ve a_2 birim vektörlerdir (Dresselhaus et al., 2004). Şekil (3.1.)'de görüldüğü gibi kiral vektör, bir grafen levhanın geometrik olarak nanotüpe dönüşümü sırasındaki katlanma yönünü belirler (Kuchibhatla et al., 2007). Daha açık bir ifade ile kiral vektörün ucu ve kuyruğu olan sırası ile O ve A noktaları, kristalografik açıdan özdeş olup (Dresselhaus et al., 2004, Charlier et al., 2007), bunlar üst üste çakışacak biçimde

kiral vektör çember halinde katlandığında (Charlier et al., 2007) AB' ve OB çizgileri de birleşir ve böylece nanotüpün birim hücresi elde edilmiş olur (Dresselhaus et al., 2004).



Şekil 3.1. Grafen örgü (Dresselhaus et al., 2004).

Şekil (3.2.)'de verilen bir C_h için buna karşılık gelen nanotüpün oluşumu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi C_h , birim vektörlerin toplamlarından ibarettir.



Şekil 3.2. $C_h = 5a_1 + 3a_2 \equiv (5, 3)$ nanotüp (Charlier et al., 2007).

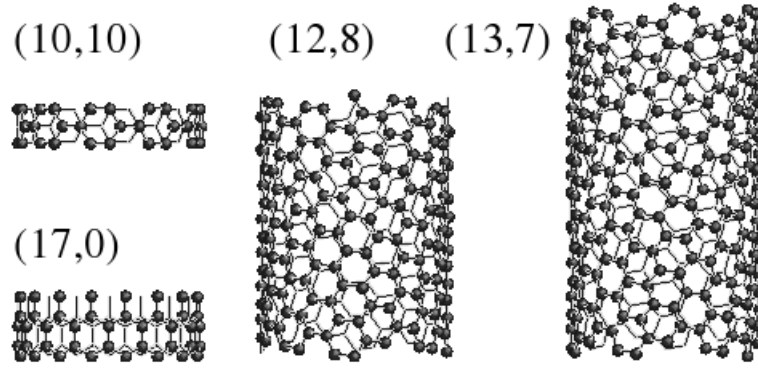
Karbon nano tüpün çapı d_t , Denklem (3.2.) ile hesaplanır (Terrones, 2003; Dresselhaus et al., 2004).

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a_{C-C}}{\pi} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)} \quad (3.2.)$$

Burada a_{C-C} karbon-karbon bağ uzunluğu olup, grafitte $a_{C-C} = 0,1421$ nm alınabilir. C_h ise, nanotüpün çevresini verir ve sayısal b y kl ğu Denklem (3.3.) ile hesaplanır (Dresselhaus et al., 2004).

$$C_h = \pi d_t \quad (3.3.)$$

(5,3) CNT için $m=5$, $n=3$ 'tür. Farklı n , m değerlerine göre çizilmiŐ CNT'ler Şekil (3.3.)'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Çeşitli CNT'ler için birim hücreler (Reich, 2002).

a_1 doğrultusu ("zigzag" doğrultu) ile C_h arasındaki açıya "kiral aı - θ " adı verilir (Mauron 2003; Dresselhaus et al., 2004; Maultzsch, 2004). Kiral aının değeri, (n,m) cinsinden, Denklem (3.4.)'teki gibi ifade edilebilir (Terrones, 2003; Dresselhaus et al., 2004).

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right) \quad (3.4.)$$

Şekil (3.1.)’deki OB vektörü, nanotüp eksenini boyunca en kısa kristalografik tekrar mesafesi, yani öteleme vektörü \mathbf{T} ’dir ve öteleme vektörü, Denklem (3.5.) ile verilir (Dresselhaus et al., 2004; Charlier et al., 2007).

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (3.5.)$$

(t_1, t_2) ikilisi ile (n,m) ikilisi arasındaki ilişki,

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad (3.6a.)$$

$$t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (3.6b.)$$

(3.6.) denklemlerindeki d_R katsayısı,

$$d_R = \begin{cases} b & n-m \text{ } 3b' \text{ nin katı değilse} \\ 3b & n-m \text{ } 3b' \text{ nin katı ise} \end{cases} \quad (3.7.)$$

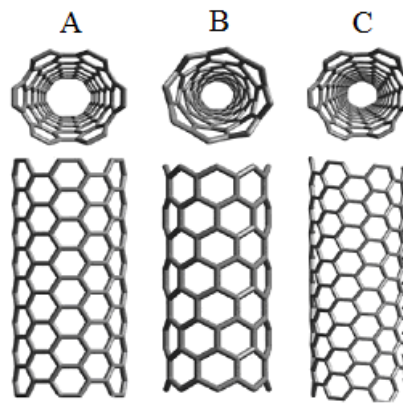
olur. b , (n,m) ’in OBEB değeridir (Dresselhaus et al., 2004). Öteleme vektörünün büyüklüğü ise Denklem (3.8.) ile ölçülür.

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{C_h\sqrt{3}}{d_R} \quad (3.8.)$$

CNT kristalinin birim hücresi, Şekil (3.1.)’deki OBB’A grafen parçasına karşılık geldiği (Dresselhaus et al., 2004) dolayısı ile de yüksekliği T , çevresi ise C_h

vektöründen oluşan bir silindirdir (Mauron, 2003; Dresselhaus et al., 2004; Charlier et al., 2007).

Tek duvarlı karbon nanotüplerin üç türü mevcuttur. Bunlar Şekil (3.4.)'te gösterilmiş olan koltuk, zig-zag ve kiral türü nanotüplerdir.



Şekil 3.4. (A) koltuk, (B) zigzag ve (C) kiral CNT'lerin şematik gösterimi (Terrones, 2003).

SWNT'lere verilen koltuk ve zig-zag adlandırmaları, nanotüplerin kesit halkalarının görünümüne göre belirlenmiştir (Chen et al., 2000; Charlier et al., 2007). Koltuk ve zig-zag nanotüplerin ayna görüntüleri asılları ile özdeş iken kiral SWNT'ler sarmal bir simetri göstermektedir ve ayna görüntüleri kendileri ile çakışmamaktadır (Kuchibhatla et al., 2007).

SWNT'lerin sınıflandırılmasına ait koşullar ve özellikler Tablo (3.1.)'de özetlenmiştir. $\theta = 0^\circ$ veya $m = 0$ ise ilgili CNT zig-zag türündendir. $\theta = 30^\circ$ veya $m = n$ ise bu nanotüp koltuk cinsinden olacaktır (Terrones, 2003; Dresselhaus et al., 2004; Charlier et al., 2007). Bunların dışında kalan diğer tüm nanotüpler kiraldir (Mauron, 2003).

Tablo 3.1. SWNT Türleri (Ajayan and Ebbesen, 1997; Terrones, 2003; Dresselhaus et al., 2004; Charlier et al., 2007).

SWNT Türü	Kiral açısı	(n,m)	Yapı
Koltuk	$\theta = 30^\circ$	$n = m$	Trans-
Zig-zag	$\theta = 0^\circ$	$m = 0$	Cis-
Kiral	$0 < \theta < 30^\circ$	$n \neq m$ ve $m \neq 0$	Trans- ve cis-

CNT'lerin simetrileri “çizgi grubu” adı verilen simetri grupları ile açıklanır. Çizgi grupları, 1B sistemlerin uzay grupları olup öteleme ve nokta (dönme, yansıma vb.) gruplarını içerir. Her bir (n,m) nanotüp ayrı bir çizgi grubuna dahildir. Yalnızca aynı n değerine sahip nanotüpler aynı simetri grubuna dahildir. Tek bir karbon atomundan yola çıkıp çizgi grubuna ait simetri işlemleri uygulanarak tam bir nanotüp yapılandırılabilir (Charlier et al., 2007).

3.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 nm'den küçük olan silindir şeklinde ve uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır (Bundly, 2003).

Karbon nanotüpler, bilinen en güçlü fiberlerdir. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıtabildiği yük göz önüne alındığında, çelikten 10^{100} kat daha güçlüdür (Oral, 2005).

3.3.1. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

Grafin tabakasındaki karbonlar arası kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağlar olduğundan, karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Dolayısıyla bileşik malzemelerin güçlendirilmesinde karbon nanotüpler önemli bir potansiyele sahiptir (Sevi, 2006).

CNT'lerin mekanik özelliklerini belirleyen önemli parametreler, esneklik sabiti, Young modülü (Y) ve Poisson oranıdır. Bu parametreler esnek yapıdaki bozulma, germe zoru, eğilme mekanizması, bükülmeye karşı dayanıklılık gibi durumları açıklar (Sevi, 2006). Nanotüplerin Young modüllerinin ilk ölçümlerinde sabitlenmiş nanotüplerin serbest uçlarının termal titreşim genlikleri ile sıcaklık ilişkisi incelenmiştir. Hesaplara göre izole edilmiş tek duvarlı karbon nanotüplerin (Single Wall Carbon Nano Tube, SWCNT) Young modülleri yaklaşık 1 TPa değere sahiptir. CNT'ler çok yüksek Young modülüne sahip olmalarına rağmen, atomik kuvvet mikroskobu, (Atomic Force Microscope, AFM) ölçümlerine göre, kırılmaksızın düğüm halinde bükülebilmektedir. Böylece CNT'lerin esnekliği, dayanıklılığı ve geri dönüşümlü şekil değişiklikleri kapasitesi incelenmektedir. Küçük çaplı SWCNT'ler kırılmadan yaklaşık % 30 uzatılabilmekte ve kırılma baskısının değeri 55 GPa olarak belirlenmiştir. SWCNT'ler de eksiklikler düzenlenerek büyük gerilmelere uyum sağlanabilir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi Walled Carbon Nano Tubes, MWCNT) ile yapılan gerilme kuvveti deneylerine göre en dıştaki tabaka kırılırken iç tabakalar sıyrılarak çıkmaktadır. Bükme kuvveti etkisinde dış tabakalarda bükülme ve iç tabakalarda baskı ile MWCNT'ler bükülürler. Çapı 12 nm'den küçük olan nanotüpler için etkin bükülme modülü yaklaşık 1 TPa değerinde belirlenmiştir. Bununla birlikte daha büyük çaplardaki MWCNT'ler için etkin bükülme modülü yaklaşık olarak 100 GPa değerine kadar düşmektedir (Sevi, 2006).

Deneyler sonucunda, MWCNT'lerin eksenleri boyunca uzamasının zor olmasına rağmen, yanal olarak eğilmelerinin kolay olduğu ve büyük yanal şekil değişikliklerine karşı geri dönüşümlü olarak dayanabildikleri ortaya çıkmıştır. Nanotüplerin gerçek dayanıklılığının belirlenmesi; oldukça değişken ölçeklendirmeler gerektirdiğinden dolayı zahmetli bir iştir (Sevi, 2006).

3.3.2. Karbon nanotüplerin termal özellikleri

CNT'lerin özgül ısı, termal iletkenlik ve termal güç gibi termal özelliklerinin oldukça özel olmalarına rağmen, elektronik özellikleri veya mekanik özellikleri kadar geniş olarak incelenmemiş olmasının nedeni kısmen bu çalışmalar için gereken

tekniklerin gelişmelerin ilerisinde olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda 2 nm'den küçük çaplı SWCNT'ler için fonon kuantizasyon etkisi görülebilirken, yüksek sıcaklıklarda tek bir nanotüpün özgül ısısı sıcaklığa lineer bağlı olarak, iki boyutlu grafinin ki ile benzerdir. Nanotüplerin gerçek termal iletkenliklerinin ve termoelektrik güçlerinin incelenmesi ve ölçümleri tek bir nanotüp düzeyinde yapılmalıdır. Fakat bu tür ölçümler teknik olarak oldukça zor olduklarından dolayı bu alandaki çalışmalar sadece teoride görülmektedir (Sevi, 2006).

CNT'lerin çok yüksek termal iletkenliğe sahip olmaları çok büyük Young modülüne sahip olmalarıyla ilişkilidir. Tek başına 14 nm çaplı MWCNT'ün termal iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değerlerinin ölçümleri sonucu düzlem grafin ile karşılaştırılabilen 3000 W/mK'den büyük değerler ortaya çıkar. Küçük çaplı tüplerin ise grafinden daha büyük termal iletkenliğe sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca termal iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değerlerinin çizimlerinde, düşük sıcaklıkta 14 nm çaplı MWCNT'lerin iki boyutlu sistemler gibi davrandığı görülür (Sevi, 2006).

3.3.3. Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri

CNT üzerindeki elektron dalgaları birbirlerini yok edecek ya da destekleyebilecek biçimde girişim yapabileceğinden ancak doğru dalga boyundaki elektronlar ilerleyebilir. Bu bakımdan, bir düz grafen levhadaki tüm olası elektron dalga boylarından veya kuantum durumlarından, çap ve kirallığe bağlı olarak yalnızca bazıları nanotüpte oluşabilir (Mamalis et al. 2004). Aralarında Hamada ve arkadaşlarının geliştirdiği (n,m) kavramı da bulunan, 1992 yılına ait önemli çalışmalarla (Hamada et al. 1992, Mintmire et al. 1992, Saito et al. 1992) ortaya çıkan tabloya göre gerçekten de nanotüplerin geometrilerine bağlı olarak elektronik özellikleri sıradışı bir biçimde değişmektedir (Dresselhaus et al. 2004). Buna göre, nanotüpün elektronik davranışı şöylece belirlenir, herhangi bir (n,m) SWNT için (Dresselhaus et al. 2004, Mamalis et al. 2004):

- $n = m$ ise nanotüp metaliktir. Yani tüm koltuk nanotüpler metalik olacaktır.

- $n - m = 3k$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise “dar-aralıklı” yarıiletkendir. Bununla birlikte, verilen geometri de ki nanotüpler pratik açıdan oda sıcaklığında metaliktirler.
- $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise “geniş-aralıklı”, yani basit manası ile, gerçek yarıiletkendir.

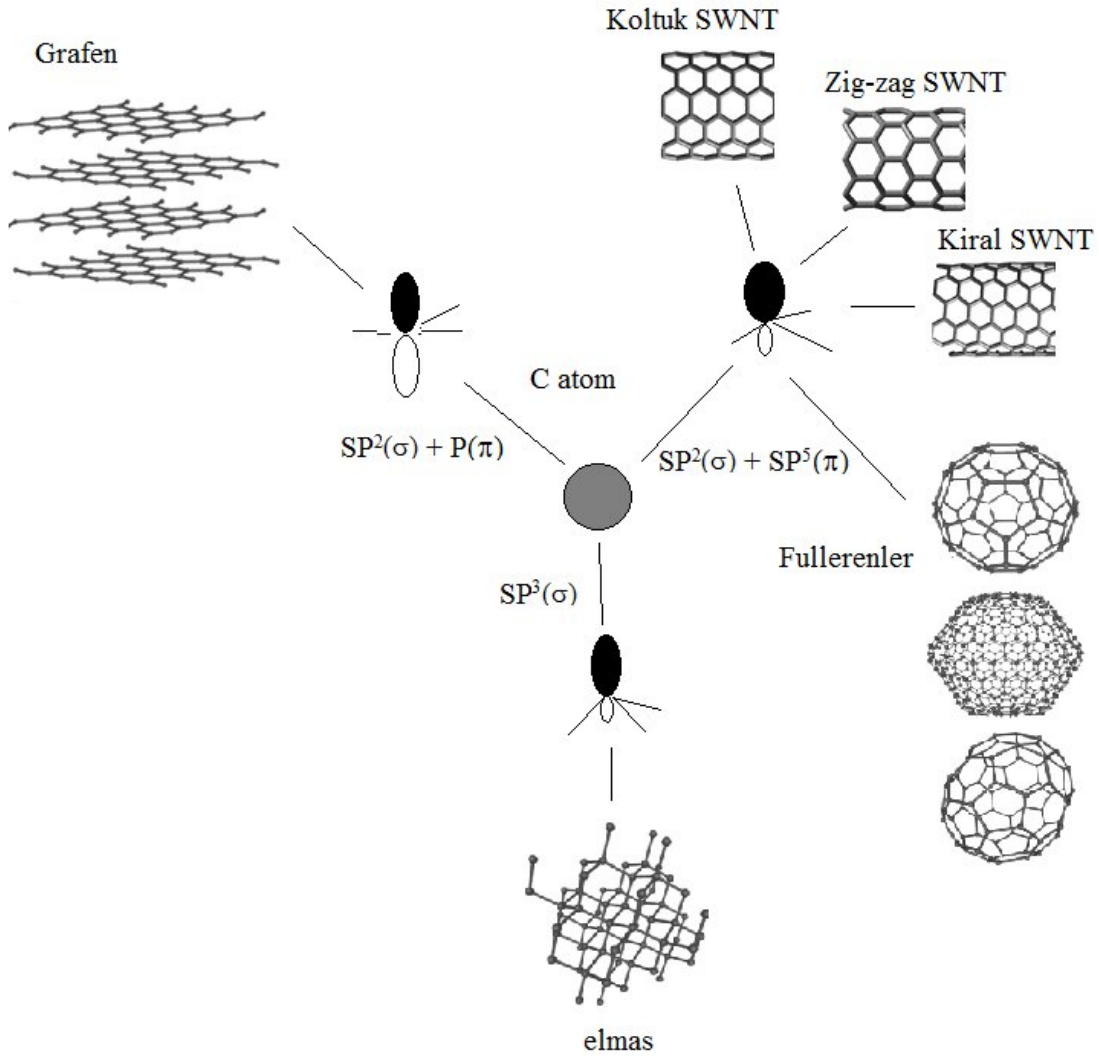
Nanotüplerin yapısı değiştikçe iletkenlik band davranışı metallere silisyuma kadar değişir ki bilinen hiçbir malzemede elektronik davranış bu kadar kolay ayarlanamaz. Kristal kusuru barındırmayan nanotüplerde elektronlar, elektriksel direnç kavramının temelini oluşturan saçılımlar göstermeden seyahat edebilirler. MWNT’lerde her bir katman farklı kristal yapısında olduğundan davranışları yukarıda bahsedilenden daha karmaşıktır. (Mamalis et al. 2004).

3.3.4. Karbon nanotüplerin kimyasal ve kolloidal davranışı

CNT kimyası, uygulamada olağanüstü önem arz etse de halen tam olarak anlaşılammıştır. Aslında bu durumun nanotüplerin ilk keşfedildikleri günden itibaren bir molekülden çok bir malzeme olarak görülmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Sebebi ne olursa ne olsun, nanotüplerin elektronik uygulamalarında bile kimyasal davranışlarının denetlenebilecek kadar öğrenilmiş olması gerektiği düşünülürse, bu alanda çok daha ciddi çalışmaların gerektiği açıktır (Mutlay, 2007; Sevi, 2006).

Karbon malzemelerin kimyası, saf elementli diğer malzemelere nazaran olağanüstü çarpıcı davranışlara sahne olmaktadır. Grafit, elmas, fullerenler, CNT’ler ve lonsdaleit gibi farklı allotroplar ile camsı yapılar içeren karbon lifleri, karbon siyahı (gaz ve sıvı haldeki hidrokarbonların eksik yanmasıyla elde edilen çok ince tanecikli elementer karbon) ve camsı karbon gibi malzemeler birbirlerinden tümüyle farklı davranışlardadır. Yalın hali ile ideal SWCNT’ler, düz grafinden, eğrilikleri sebebi ile daha reaktif olmakla beraber reaksiyona girmez. Nanotüplerin reaktifliği π -orbitalerinin yönlendiği ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. SWCNT’lerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu

sebeple π -orbitalleri düzgün yönlenebilir. π - orbitallerin de gözlenen bu olgu reaktifliği belirleyen temel etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı vardır. Şekil 3.5'te karbonun allotroplarının temsili gösterimleri mevcuttur.



Şekil 3.5 Karbonun allotropları (Li et al., 2007).

Ancak belirtmek gerekir ki piramitleşme kuramı tek başına SWNT'lerin kimyasal davranışını açıklamaktan çok uzaktadır. Buna karşın “bağ-eğriselliği” yaklaşımını CNT'lerin reaktifliklerini açıklamada çok başarılıdır (Sevi, 2006; Dresselhaus et al., 2004).

Kimyasal açıdan bakıldığında bir CNT iki kısımdan oluşur: uç ve gövde duvarları. Uçlar, beş-halkalı yapılarla ve yüksek eğrisellikli geometrisi ile fullerenlere benzerler ve daha yüksek reaktivite gösterir. Gövde duvarları ise daha az reaktiftir. Bununla birlikte pratikte nanotüpler duvarlarında ciddi oranlarda kristal kusuru barındırabilir. Sıradan bir numunede, CNT'deki karbon atomlarının % 1-3'ü kusurlu yerlerde dir. Gövde duvarlarındaki kusurlar Stone-Wales yapıları, sp^3 hibritleşmeleri ve örgü yapısında boşluklar biçiminde olabilir. Bu tür kusurlar kimyasal olarak bilinçli olarak da oluşturulabilir (Sevi, 2006; Mutlay, 2007).

SWCNT'lerin birçok uygulamasında kimyasal modifikasyon gereklidir. Kompozitlerde ayrılma ve matriksle bağlanma; sensör uygulamalarında ortamdaki türleri tespit edecek türleri yüzeylere tutturma; gaz depolama ve lityum katkılama çalışmalarında duvarlarda delikler açma vb. amaçlarla kimyasal modifikasyon zorunludur. Bu bakımdan düşünülünce SWCNT duvarlarına yan grupların denetimli ve sistematik biçimde bağlanması başarılı olabilirse bunun birçok uygulamanın önünü açabileceği açıktır.

İşlevselleştirme kovalent ya da kovalent-olmayan yollarla gerçekleştirilebilir. Kovalent-olmayan işlevselleştirmenin ana üstünlüklerinden biri SWCNT'nin elektronik yapısına zarar vermemesidir. Kovalent-olmayan işlevselleştirmeye örnek olarak SWCNT'leri çizgisel polimerlerle sararak suda çözünür hale getirme verilebilir. Polimerlerle sarmanın yanında, özel biyolojik moleküllerin SWCNT yüzeylerine adsorplanması sağlanarak da işlevselleştirme yapılmıştır. Kovalent işlevselleştirme, bu tür modifikasyon yaklaşımlarına nazaran SWCNT özellikleri ve yapısının ayarlanmasında müthiş bir esneklik sağlar.

SWCNT'ler çok yüksek oranlarda işlevselleştirilebilse de yan duvarlara gerçekleşen kovalent bağlanma elektronik yapıyı bozar. Bu tür kovalent bağlanmalarla SWCNT'lerin burkulma dayanımının % 15'e kadar düşeceği tahmin edilmiştir. Benzer biçimde, sadece % 1 oranında fenil grubu bağlı SWCNT'lerin ısı iletkenlik katsayısı üçte birine ineceği hesaplanmıştır (Sevi, 2006; Mutlay, 2007). Kesilerek kısaltılmış CNT'lerin uçlarına uzun zincirli hidrokarbonlar bağlanarak organik çözücülerde

çözünürlük sağlanabilir. Suda çözünürlüğü artırmak için de farklı kimyasal gruplar bağlanabilir. SWCNT'ler de yüzey alanı 3000 m²/g değerine kadar çıkar. Ayrıca karbon esaslı malzemelerin katalizör destek malzemesi olarak, asit/bazlara olan dayanımları, yüzey kimyası ve özelliklerinin denetlenebilirliği, geri dönüşümlerinin basitçe yakma ile sağlanabilmesi gibi üstünlükleri bilinmektedir. Bu bakımdan nanotüplerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasının yolları aranmıştır. Destek malzemesi uygulamalarında SWCNT'lerin metal koordinasyon bileşiklerine karşı olan reaktifliği büyük önem taşır. CNT ucu ve kusurlu noktalarındaki oksijenli işlevsel gruplarla yapılacak metal koordinasyon etkileşimleri, bu noktalardan nanotüpe metal kümecikleri ve nano tanecikleri tutturabilme olanağı sağlar. Genel olarak da bakıldığında, CNT esaslı katalizör destek malzemeleri, aktif karbona göre, işlevini kaybetmeden uzun ömürlü çalışma, mezo gözenekli yapı ve metalle kendine has etkileşimleri gibi üstünlükler göstermektedir (Sevi, 2006; Mutlay, 2007).

CNT'lerdeki tüm atomlar aslen yüzey atomu olduğundan nanotüpler kimyasal sensör yapımı için muhteşem adaylardır. CNT'lerden yapılmış gaz sensörleri, oda sıcaklığında bile yüksek duyarlılık gösterirken mevcut geleneksel ticari yarıiletken sensörler ancak 200 °C üstünde çalışır. CNT sensörler, kendisine adsorplanan molekülün iletkenliğinde yol açtığı değişimin tespit edilmesi esasına göre çalışır (Sevi, 2006; Mutlay, 2007). Ancak izlenen molekül eğer nanotüp yüzeyine çok zayıf biçimde adsorplanıyorsa CNT'ler uygun biçimde modifiye edilmelidir. CNT'ler, yüksek elektron aktarım hızları ile çözelti ortamlarında çalışacak amfoterik-elektrokimyasal sensörler ve özellikle biyosensörler için çok uygundur. Kimyasal kuvvet mikroskopisinde AFM ucu özel kimyasal işlevsel gruplarla modifiye edilir. Böylece incelenen yüzeyin kimyasal özelliklerine bağlı bir görüntü elde edilebilir. Görüntü sinyali, uç ile numune arasındaki yapışma etkilerinden oluşur. Geleneksel silisyum ve silisyum nitrür uçlarla çalışılan kimyasal kuvvet mikroskopisinde hayli yol kat edilmiş ise de bu uçların eğrilik yarıçaplarının yüksek olması ve teşhisi sağlayacak işlevsel grubun uç üzerinde bağlanacağı noktanın denetimli olmaması pratikte ciddi sınırlamalar getirmektedir (Mutlay, 2007). Ancak CNT uçlar kullanarak bu sorunlar aşılabılır. Nanotüp uçların eğrilik yarıçapı çok küçük olup işlevsel grubun uca bağlanacağı yer

neredeşse tümüyle bellidir. Bu tür SWCNT uçları ile nanometre-altı çözünlükte kimyasal yüzey analizi yapılabilir (Sevi, 2006; Mutlay, 2007).

CNT'lerin yüksek yüzey alanları ve düşük dirençleri elektrokimya alanında muazzam bir ilgiye yol açmıştır. CNT'lerin yakıt hücrelerinde metal desteği olarak kullanılan geleneksel karbon siyahının yerini alabileceği belirtilmiştir. Yanı sıra, CNT'ler birim ağırlık başına en yüksek iletkenlik değerine sahip olmaları ve yüksek yüzey alanları ile süper kapasitörler için ideal bir elektrot malzemesidir. Amorf karbon elektrotlarla kıyaslayınca CNT'ler, yüksek iletkenlik, yapısal dayanım ve bağlayıcı gerektirmeden film hazırlayabilme gibi üstünlükler göstermektedir (Sevi, 2006; Mutlay, 2007). Aşağıdaki Tablo (3.2.)'de karbon nanotüplerin bazı kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 3.2. Karbon nanotüplerin uygulama alanları (Balasubramanian and Burghard 2005).

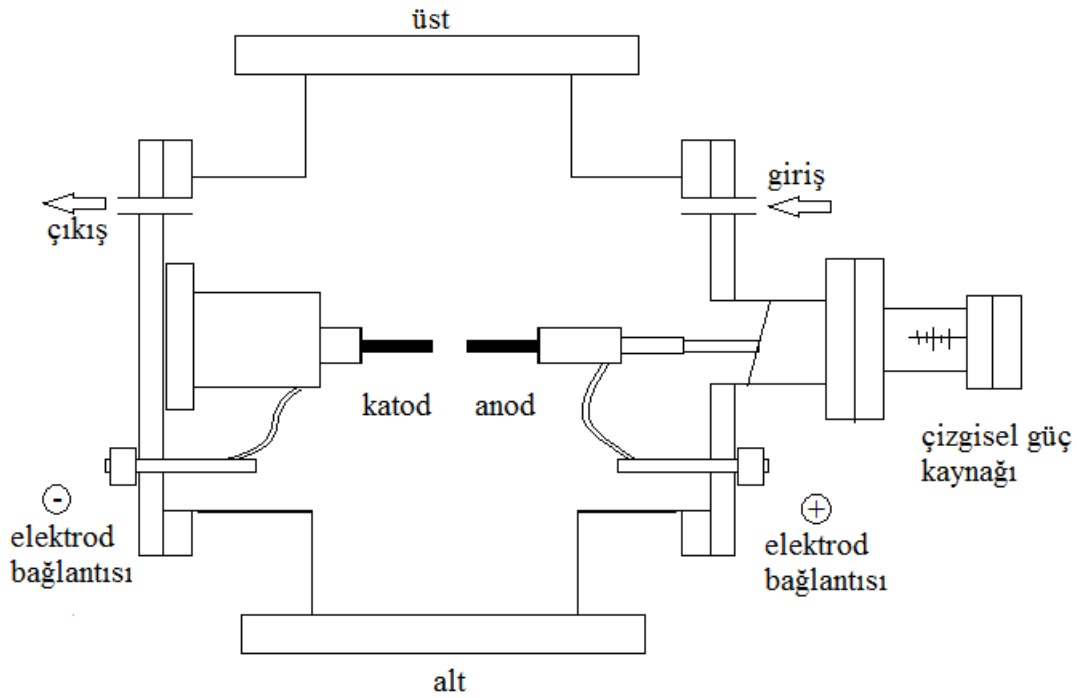
Uygulama	Kimyasal modifikasyonun işlevi
Nanoelektronikler	Elektronik bant yapısının lokal modifikasyonu
(Biyo-) kimyasal sensörler	Analit moleküllerinin seçimli tespiti
Katalizör destek malzemeleri	Moleküllerin veya metal nanotaneçiklerin tutturulması
Kompozit malzemeler	Matrisle bağlanma
Kimyasal kuvvet mikroskopisi	Yüzeylerle kimyasal açıdan seçimli etkileşim
Alan emisyonu	Tüp uçlarındaki iş fonksiyonunun düşürülmesi
Nanofiltrasyon	Moleküllerin veya iyonların sterik engellerle seçimli geçişi
Yapay kaslar	Çapraz bağlanma ile nanotüp filmlerin kararlılıklarını arttırmak
Denetimli ilaç salımı	Biyo-uyumluluk, hedef moleküllerin tespiti
Farmakoloji	Enzim inhibisyonu, hücre zarındaki iyon kanallarının bloke edilmesi
Hücre büyümesi	Hücre yüzeyleri ile özel etkileşimler

3.4. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

Karbon nanotüpleri üretmek için temel olarak üç yöntem vardır. Bunlar Ark-buharlaştırma tekniği, lazer ablasyon tekniği ve kimyasal buhar depolama yöntemidir. İstenilen türde ve çapta karbon nanotüp üretebilmek için zamanla bu metotlar geliştirilmiş ve birçok ara metot bulunmuştur.

3.4.1. Ark-buharlaştırma tekniği

Iijima tarafından nanotüp elde etmek için kullanılan yöntemdir. Kratschmer-Huffman tarafından C_{60} üretmek için kullanılan yöntemden biraz farklı olarak grafit elektrotları arklama sırasında kontak halinde değildir. Bu koşullar altında, anottan buharlaşan karbonun bir kısmı, katotta silindirik bir şekilde tekrar yoğunlaşıyor. Iijima bu silindirik tortunun tam merkezinde hem nanotüp hem de nano parçacıklar olduğunu buldu. Ancak ilk deneylerde verim oldukça düşük olduğu için, bu alanda ilerleme de oldukça yavaş sağlandı. Daha sonra Ebbesen ve Ajayan tarafından geliştirilen yöntemdeki yenilikler ark-buharlaştırma ile elde edilen verimin çok daha fazla yükselmesini sağladı. Şekil (3.6.), Ebbesen ve Ajayan tarafından geliştirilen ark buharlaştırma metodunun deneysel düzeneğinin şematik gösterimidir. Aşağıda, Ebbesen tarafından geliştirilen nanotüp sentezi hakkında bilgi verilmektedir (Ebbesen and Ajayan, 1992; Iijima, 1991).



Şekil 3.6. Ark buharlaştırma metodunun deney düzeneğinin şematik gösterimi (Ebbesen and Ajayan, 1992).

Nanotüp sentezi için, birçok değişik ark buharlaştırma reaktörü kullanılmıştır. Ancak, paslanmaz çelik vakum odası en iyi sonucu vermiştir. Kratschmer-Hoffman deneylerinde kullanılan cam kubbe (Bell Jour) oda ideal değildir. Çünkü buharlaşma sırasında çubukların ayrılmasına kolayca izin vermez. Oda hem bir difüzyon pompalı bir vakum hattına, hem de bir helyum kaynağına bağlıdır. Genelde durgun bir gaz basıncı yerine, istenen basınçta sürekli helyum akışı tercih edilir. Elektrotlar yüksek saflıkta iki grafit çubuktan oluşur. Çubukların saf olması gerektiğine dair bir bilgi olmasa da, saf grafit kullanılır. Anot 6mm çapında, uzun, katot ise çok daha kısa, 9 mm çapındadır. Katodun su ile soğutulması iyi kalitede nanotüp yapabilmek için gereklidir. Ayrıca anotta soğutulur. Anodun konumu vakum odası dışından ayarlanabilir olmalıdır. Böylelikle ark buharlaştırması sırasında sabit uzaklık korunabilir. Genelde gerilimi sabitlenmiş bir DC güç kaynağı kullanılır, deşarj ise 20 V'da ortaya çıkar. Akım, çubukların çapına, aralarındaki uzaklığa, gaz basıncına göre değişir ama genelde 50-100 A civarındadır. Voltaj, basınç sabitlenince verilmelidir. Deneyin başında akım

geçmemesi için çubuklar birbirine değmemelidir. Hareket ettirilebilen anot, ark olayı gerçekleşinceye kadar katoda yaklaştırılır. Sabit bir ark elde edildiğinde, çubuklar arası uzaklık 1 mm ya da daha az tutulmalıdır. Çubuklar genelde dakikada birkaç mm'lik bir hızla erir. Çubuk eridiğinde güç kesilmeli ve vakum odası açılmadan önce soğumaya bırakılmalıdır (Ebbesen and Ajayan, 1992).

Yüksek kalitede nanotüp üretebilmek için bir dizi etken oldukça önemlidir. Belki de en önemlisi, Ebbesen ve Ajayan'ın 1992'deki çalışmalarında belirttikleri gibi, buharlaşma odasındaki helyum basıncıdır. Basınç arttırıldıkça, nanotüp sayısında da önemli bir artış olmaktadır. 500 Torr'un üstündeki basınçlarda ürün kalitesinde belli bir değişim olmamakla beraber, toplam verimde bir düşüş gözlenmektedir. Böylece 500 Torr'un nanotüp üretimi için en ideal helyum basıncı olduğu görülür. Ancak bu koşulların, 100 Torr altında basınç gerektiren C₆₀ üretimi için uygun olmadığı hatırlanmalıdır (Ebbesen and Ajayan, 1992).

Bu yöntem kullanılarak üretilen nanotüpler uygulanan tekniğe göre tek duvarlı veya çok duvarlı olabilir. Eğer SWNT üretmek istersek, anot, Fe, Co, Ni, Y veya Mo gibi metal katalizörlerle katkılanmak zorundadır. Birçok element ve element karışımları çeşitli bilim adamları tarafından test edilmiş ve aynı elementleri kullanmalarına rağmen oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir (Journet and Bernier, 1998). Bu aslında hiç de şaşırtıcı değildir çünkü deneysel koşullar farklıdır. Elde edilen CNT'lerin kalitesi ve miktarı, metal konsantrasyonu, iç gaz basıncı, gazın tipi akım ve sistem geometrisi gibi birçok parametreye bağlıdır. Genellikle çapları 1,2 ile 1,4 nm arasındadır. Ark deşarj işlemini gerçekleştirmek için aşağıdaki gibi birkaç yöntem vardır (Ebbesen and Ajayan, 1992; Journet and Bernier, 1998; Farhat et al., 2001; Huang H. et al., 2002; Takikawa et al., 2001).

a) Soygaz tekniği

SWNT sentezindeki en büyük problem ürünün birçok metal katalizör içermesidir ve bu saflaştırma işlemini oldukça zorlaştırır. Öte yandan, difüzyon ve termal transfer değiştirilerek çapın kolayca kontrol edilebilmesi büyük bir avantajdır ve

katot çevresi ve plazma arasındaki metaller ve atomik karbonun yoğunlaştığında ark işlemi ile esnasında nanotüp çapı kontrol edilebilir. Deneylede farklı soygaz karışımları kullanıldığı görülmüştür (Farhat et al., 2001).

Düşük termal iletkenlik ve difüzyon katsayılı argon gazı kullanılarak ortalama 1,2 nm çaplı küçük SWNT'ler elde edilmiştir. Nikel/itriyum kullanıldığında argon helyum oranındaki her % 10'luk düşüşte nanotüp çapının 0,2 nm azaldığı görülmüştür (Farhat et al., 2001).

b) Optiksel plazma kontrolü tekniği

Kontrolün ikinci yolu anot katot arasındaki mesafeyi (AKM) değiştirme ile yapılan plazma kontrolüdür. AKM, katot etrafındaki girdapları iyi bir şekilde görebilmemiz için ayarlanır. Anot buharlaşırken nanotüpler oluşur. Argon-helyum karışımının kontrollü bir şekilde karıştırılması ile aynı anda nanotüplerin mikroskopik ve makroskopik parametrelerini kontrol edebiliriz (Farhat et al., 2001).

Nikel ve itriyum katalizörlü (C/Ni/Y 94,8: 4,2: 1'dir) en uygun nanotüp verimini saf argon için 100 mbar (~75 torr) ve saf helyum için 660 mbar (~495 torr) basınçta bulunmuştur. Elde edilen nanotüp çapları 1,27 nm ile 1,37 nm arasındadır (Farhat et al., 2001).

c) Katalizör

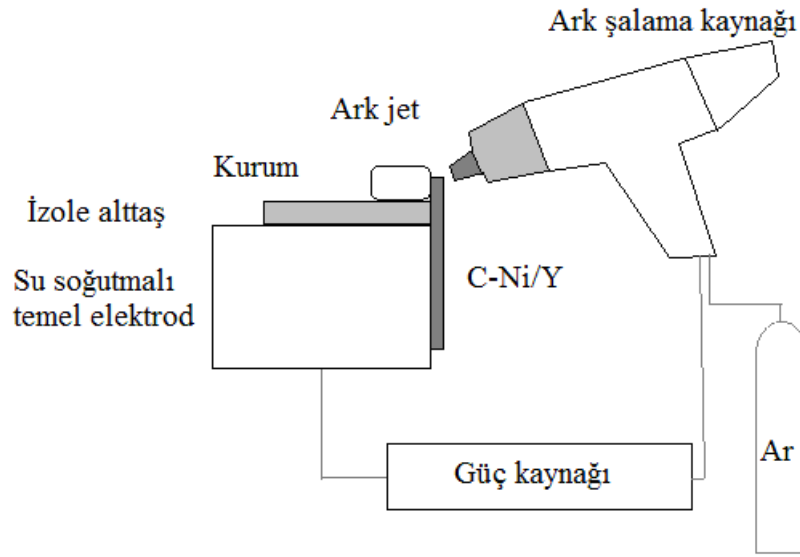
Bilindiği üzere kimyasal buhar depolama (Chemical Vapour Deposition, CVD), 0,6-1,2 nm çapında SWNT'ler üretilmiştir. Araştırmacılar ark deşarj üzerinde CVD deki ile aynı katalizörü denediler. Her iki metot için nanotüplerde görülen sonuç kullanılan tüm katalizörlerde aynı değildir. Katalizör olarak yüksek konsantrasyonda Co ve Mo karışımı kullanılmıştır. Elde edilen SWNT'lerin çapları 1,2-1,4 nm'den küçüktür (Journet and Bernier, 1998). Ancak ark deşarjdan elde edilen SWNT çapları 0,6-1,2 nm arasında normal bir değerdedir (Huang Z. et al., 2002).

d) Oksitlenme direncinin arttırılması

SWNT'lerin oksitlenme direncini arttırmak için henüz gelişim aşamasındaki bir metottur. Nanotüpler için güçlü bir oksitlenme direnci, alan emisyon görüntülemeleri gibi bazı uygulamalar için gereklidir. Son araştırmalar, kâse şeklinde katot kullanan modifiyeli ark deşarj yöntemi ile kusurların azaldığını ve Raman spektrumuna göre daha temiz nanotüpler elde edildiğini işaret ediyor ve böylece oksitlenme direnci de artmaktadır (Huang H. et al., 2002).

e) Atmosferik basınç ark şalama kaynaklı sentez

Sadece birkaç yıl önce araştırmacılar tarafından, atmosfer basıncının MWNT üretmek için uygun olabileceği keşfedildi (Takikawa et al., 2001). Ark şalama kaynağı atmosferik basınçta çalıştırılmış ve işlem esnasında argon gaz akışı kullanılmıştır. Anot ve katot Ni ve Y içeren grafiten yapılmıştır (Ni/Y, yüzde 4.2:1'dir). Bu metot SWNT elde etmek için geliştirilmiştir (Takikawa et al., 2002). Şekil (3.7.)'deki deney düzeneğinin şematik gösteriminde görüldüğü gibi, Ni ve Y (Ni/Y %'de 3,6:0,8'dir) metal katalizör içeren grafiten yapılmış olan hedef tabaka, su soğutmalı bir çelik elektrotun yan duvarına sabitlenmiştir. Şalama kaynağı hedef malzemenin ucuna tutulur ve is hedefin altındaki taban malzemedede tortulaştırılır. Ark 100 A direk akımla çalıştırılmış ve şalamadan çıkan koruyucu argon gazı, hedef dışının ark jet şekline geçmesini arttırmıştır.



Şekil 3.7. Açık havada meşale ark metodunun deneysel kurulumu
(Takikawa et al., 2002).

Oluşan kurumda ortalama 1,32 nm çaplı SWNT demetleri ve karbon nano borular (CNH) bulunmuştur. Ancak verim alışıla gelmiş düşük basınç ark deşarj metodundan daha düşüktür. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi açık havada olduğundan çakmağın isisi atmosfere kaçacaktır. İkincisi ise karbon buharı oksitlenebilir ve karbon dioksit gazı olarak dağılabilir. Bu metotta verimi arttırmak için uygun bir hedef malzemeye ve oluşan isisi daha iyi toplayabilen düzeneklere ihtiyaç vardır (Takikawa et al., 2002).

Ark deşarj metodu ile üretilecek olan karbon nanotüpün çok duvarlı olmasını istiyorsak eğer kullanılan her iki elektrotunda grafit olması yeterlidir. Fakat MWNT'lerin haricinde fullerenerler, amorf karbonlar ve bazı grafit tabakaları gibi yan ürünlerde oluşur. MWNT'lerin saflaştırılması, duvarlardaki bozukluklar ve yapısal kayıplar anlamına gelmektedir. Ancak yinede bilim adamları saflaştırma işlemi olmadan büyük ölçekli işlemlerde saf MWNT elde etme yollarını geliştiriyorlar.

MWNT'lerde iç çap 1-3 nm, dış çap ortalama 10 nm civarındadır. Çünkü bu işlemde katalizöre gerek yoktur ve böylece ağır asidik saflaştırma evresine de gerek

kalmaz. Bu da demek oluyor ki; MWNT'ler az bir kusurla sentezlenebilirler. Bu metotla MWNT sentezlemek için üç yöntem vardır. Bunlar sıvı nitrojende sentezleme, manyetik alan sentezi ve plazma dönmeli ark deşarj yöntemidir.

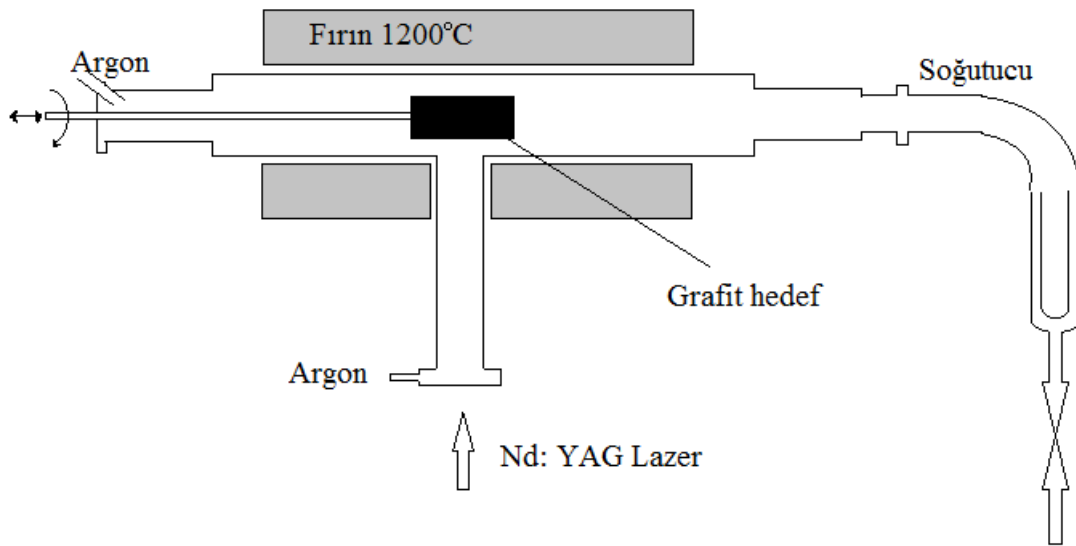
Sıvı nitrojenli ark deşarj yöntemi yüksek kristal yapısına sahip MWNT üretimi için iyi bir yoldur (Jung et al., 2003). Ayrıca bu yöntem için düşük basınç ve pahalı soygazlarda ihtiyaç yoktur. MWNT'lerin içeriği, reaksiyon ürününün % 70'inden daha fazla olabilir.

Manyetik alan sentezi yönteminde, manyetik alanda MWNT'lerin sentezlenmesi ile yüksek saflıkta ve kusursuz MWNT'ler elde edilebilir (Anazawa et al., 2002).

MWNT'leri ekonomik olarak üretmek için üçüncü bir yöntem ise plazma dönmeli ark deşarj yöntemidir. Bu metotla metal katalizör kullanılmadan 1025 °C sıcaklık oluşmuş ve % 60'luk bir verim elde edilmiştir. Bu sıcaklık 1150 °C'ye ulaştırılırsa saflaştırma işleminden sonra % 90'luk bir verim elde edilebilmektedir (Lee, Seung Jong et al., 2002).

3.4.2 Lazer ablasyon yöntemi

Lazer ablasyon (kesip çıkarma) işleminde, darbeli bir lazer, hedef grafiti yüksek sıcaklıktaki bir reaktörde ortama kabarcık şeklinde bir soygaz vererek buharlaştırır. Nanotüpler, buharlaştırılmış karbon yoğunlukları olarak reaktörün soğutucu yüzeyleri üzerinde büyütülür. Su soğutmalı bir yüzey, sistemde nanotüpleri toplamak için dahil edilebilir. Şekil (3.8.), Lazer ablasyon yönteminin deney düzeneğinin şematik gösterimidir (Lebedkin et al., 2002).



Şekil 3.8. Lazer ablasyon yönteminin deney düzeneğinin şematik gösterimi (Lebedkin et al., 2002).

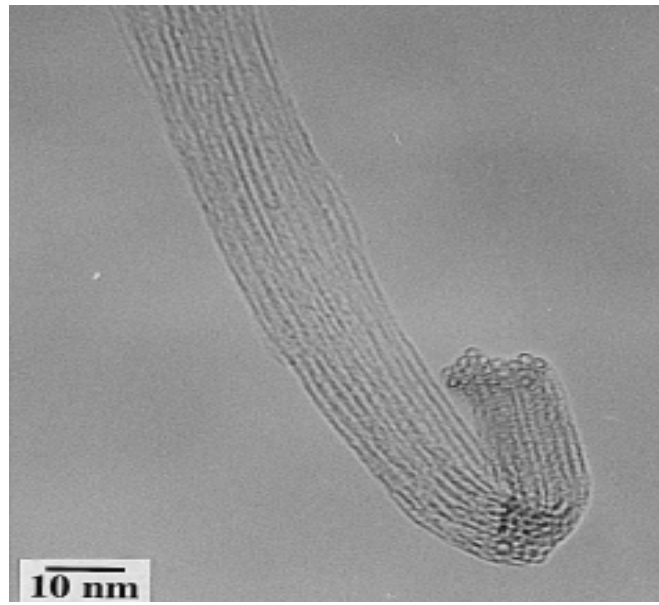
Bu işlem, Dr. Richard Smalley ve Rice Üniversitesindeki çalışma arkadaşları tarafından geliştirildi (Guo et al., 1995). Onlar, çeşitli metal molekülleri üretmek için bir lazer ile metalleri patlatırken karbon nanotüpleri keşfetmişlerdir. Nanotüplerin varlığını duyduklarında çok duvarlı karbon nanotüp üretmek için metalin yerine grafit kullanmışlardır. Daha sonraki yıllarda, tek duvarlı karbon nanotüp sentezlemek için metal katalizör parçacıkları ve kompozit bir grafit kullanılmıştır (Guo et al., 1995).

Lazer ablasyon metodu yaklaşık % 70 verimlidir ve öncelikli olarak reaksiyon sıcaklığı ile belirlenmiş kontrol edilebilir çaplı tek duvarlı karbon nanotüp üretimi için kullanılır. Ancak, bu metot ark-buharlaştırma ve CVD yönteminden daha pahalıdır (Guo et al., 1995).

a) Lazer Ablasyon yöntemi ile üretilen SWNT ve MWNT'lerin kıyaslaması

Çoğunlukla lazer ablasyon metoduyla karbon nanotüpler ve karbon nano parçacıklar elde edilir. Saf grafit elektrotlar kullanıldığında MWNT'ler sentezlenmiş

olur, ancak SWNT'ler, saf grafit yerine Co, Ni, Fe ve Y'li grafit karışımları kullanıldığında sentezlenebilir. Bu yöntemle SWNT sentezlendiğinde Şekil (3.9.)'da görüldüğü gibi iplikçikler şeklinde oluşur (Maser et al., 1998; Scott et al., 2001).



Şekil 3.9. Sürekli bir lazer ile üretilen Ni/Y (% 2:0.5) karışım katalizörlü SWNT demetinin TEM görüntüsü (Maser, et al., 1998).

Lazer buharlaştırmada, SWNT'ler daha yüksek verimli olduğu ve nanotüplerin, ark deşarj ile üretilen SWNT'lerden daha dar bir boyut dağılımına ve daha iyi özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir. Lazer ablasyon ile üretilen nanotüpler ark deşarj yöntemi ile üretilenlerden daha saftır (% 90 ve üstü). Ni/Y katalizör karışımı en iyi verimi verir (Ni/Y 4.2/1'dir). Şekil (3.9.)'da üretilen SWNT'lerin TEM görüntüsü gösterilmiştir (Maser et al., 1998; Scott et al., 2001).

SWNT'lerin boyutu 1-2 nm civarında, örnek olarak Ni/Co katalizör ve darbeli lazer ile 1470 °C'de 1,3-1,4 nm çaplı SWNT'ler elde edilebiliyor (Yudasaka et al., 1999). 1200 °C'de sürekli lazer kullanıldığında ve Ni/Y katalizörle (Ni/Y % 2:0,5'dir) ortalama çapı 1,4 nm olan ve % 20-30 verimli SWNT'ler oluşturulmuştur (Maser, et al., 1998).

b) Lazer Ablasyon yöntemi ile yüksek ölçekte SWNT sentezi

Bu metotla iyi kalitede nanotüp üretildiği için bilim adamları, lazer ablasyonunu arttırmayı denediler. Ancak sonuçlar ark deşarj metodunda olduğu kadar iyi değildi, ancak ümit vericidir. Büyük ölçüde SWNT sentezi için geliştirilen iki yeni yöntem vardır. Bunlardan ilki; “ultra hızlı darbeleri serbest elektron lazeri” metodu (Eklund et al., 2002), ikincisi ise; “sürekli lazer-toz dalgası metodu” (Bolshakov et al., 2002). Ultra hızlı darbeleri serbest elektron lazeri metodu ile NiCo veya NiY katalizörlerle, 1000 °C’de argon atmosferinde ve yaklaşık 3000 nm dalga boylu şuan ki lazerle verim 45 g/sa’tir. Üretilen SWNT’ler, 8-200 nm demetler halinde, uzunluğu 5-20 mikron ve 1-1,4 nm çapına sahiptir (Eklund et al., 2002). Sürekli lazer-toz dalgası metodu tekniğiyle elde edilen verim, 5 g/sa olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak Ni/Co karışımı (Ni/Co 1:1’dir) kullanılmış ve sıcaklık 1100 °C’ye getirilmiştir. Kurumdaki SWNT ağırlıkça % 20-40 civarında ve çapları 1,2-1,3 nm olarak bulunmuştur (Bolshakov et al., 2002). Ancak bu iki teknik yüksek miktarda güç gereksinimi ve lazer yüzünden oldukça pahalıdır.

3.4.3 Kimyasal buhar depolama yöntemi

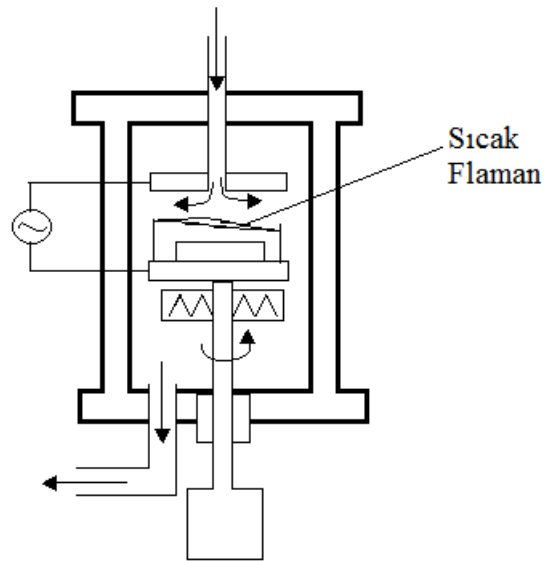
Kimyasal buhar depolama (Chemical vapour deposition, CVD) yönteminde, gaz fazındaki bir karbon kaynağı ve gaz karbon molekülüne enerjiyi transfer etmek için dirençli ısıtmalı bobin veya plazma gibi bir enerji kaynağı kullanılır. Genellikle gaz karbon kaynakları olarak metan, karbonmonoksit ve asetilen kullanılır. Enerji kaynağı, molekül halinde olan karbonu, reaktif atomik karbona ayırmak için kullanılır. Daha sonra karbon, bir katalizör ile kaplanmış (genellikle periyodik tablonun ilk satırındaki Fe, Ni veya Co gibi geçiş metalleri kullanılır) ve ısıtılmış olan alttaşa difüze olur ve orada bağlanır. Karbon nanotüpler eğer uygun parametreler korunursa oluşacaklardır. CVD metodu ile mükemmel hizalama (Ren et al., 1998) ve nanometre ölçeğinde bir pozisyonel kontrol (Ren et al., 1999) elde edilebilir. Nanotüplerin büyüme oranı ve çaplarının kontrolü sağlanabilir. Uygun metal katalizör, tek yerine çok duvarlı nanotüpler büyötmek için tercih edilebilir (Sinnot et al., 1999).

CVD ile karbon nanotüp üretimi esasen, katalizör hazırlama ve bunun devamında nanotüp üretimi olan iki adımdan oluşur. Katalizör genellikle alltaş üzerine bir geçiş metali kaplanarak ve katalizör parçacığı çekirdeklenmeye indüklemek için kimyasal aşındırma ve termaltavlama ile hazırlanır. Termaltavlama sonucunda alltaş üzerinde nanotüpler kümeler halinde büyüyecektir. Amonyak aşındırmak için kullanılmıştır (Ren et al., 1998; Ren et al., 1999; Yudakasa et al., 1995; Yudakasa et al., 1997). CVD yöntemi ile karbon nanotüp üretimi için genelde 650-900 °C arasında sıcaklık gerekmektedir. CVD yöntemi için verim ortalama % 30 civarındadır.

Bunlar CVD işleminin temel çalışma prensibidir. Son yıllarda CVD yöntemi ile karbon nanotüp üretimi için birçok farklı teknik geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; geliştirilmiş plazma kimyasal buhar depolama, termalkimyasal buhar depolama, Katalitik alkol kimyasal buhar depolama, katalitik alkol kimyasal buhar depolama, buhar fazı büyümesi, aero jel destekli kimyasal buhar depolama, lazer yardımcı termalkimyasal buhar depolama, CoMoCat işlemi ve yüksek basınçlı CO kimyasal tepkime işlemi teknikleridir.

a) Geliştirilmiş plazma kimyasal buhar depolama

Geliştirilmiş plazma CVD metodu, her iki elektrota da yüksek frekanslı voltaj uygulanması ile bir reaksiyon odaası veya çemberinde ışmalı bir deşarj üretir. Şekil (3.10.)'da paralel levha elektrotlu plazma CVD'nin şematik diyagramı gösterilmektedir (Chen et al., 2002).



Şekil 3.10. Plazma CVD aparatlarının şematik gösterimi (Chen et al., 2002).

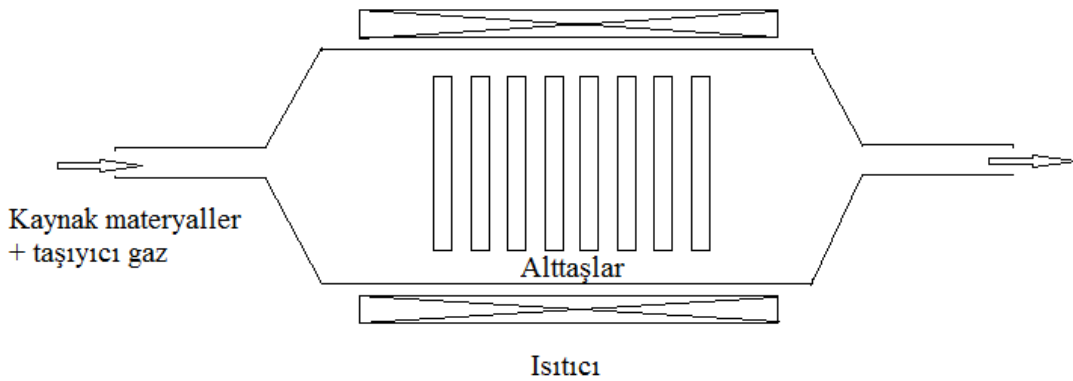
Altaş topraklanmış bir elektrot üzerine yerleştirilir. İnce filmi şekillendirmek için reaksiyon gazı, karşıt elektrottan verilir. Fe, Ni ve Co gibi katalitik metaller, püskürtmede veya termal CVD’de kullanılan Si, SiO₂ veya cam altaşlar üzerinde kullanılır. Nanoboyutlu ince metal parçacıklar şekillendikten sonra karbon nanotüpler, yüksek frekans gücü ile deşarj olan altaş üzerindeki metal parçacıklar üzerinde büyüebilmektedir. Karbon içeren C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO gibi reaksiyon gazları deşarj esnasında ortama verilir (Chen, et al., 2002).

Katalizörün nanotüp çapı, büyüme oranı, duvar kalınlığı, morfoloji ve mikro yapısı üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Ni, MWNT düzenlemek ve büyütme için en uygun saf metal katalizör olarak gözükmektedir (Huang, Z. et al., 2002). MWNT’lerin çapı, ortalama 15 nm’dir. Karbon nanotüplerde en yüksek verim, düşük sıcaklıklarda (330 °C altında) % 50 civarında elde edilmiştir (Chen et al., 2002).

b) Termal kimyasal buhar depolama

Bu metotta Fe, Ni, Co veya bu üç metalin bir alaşımı, altaş üzerinde tortulaştırılır. Damıtılmış su ile seyreltilmiş bir HF çözeltisinde asitle aşındırıldıktan

sonra numune kuartz bir kaba yerleştirilir. Kap bir CVD reaksiyon odasına yerleştirilir ve 750 ile 1050 °C arasında bir sıcaklıkta NH₃ gazı ile ek bir asit aşındırmadan sonra nanometre boyutundaki katalitik metal parçacıklar oluşur. Karbon nanotüpler CVD sentezinde bu ince katalitik metal paracıklar üzerinde büyüdüğü için bu metal parçacıkların şekli işlem için oldukça önemlidir. Şekil (3.11.), karbon nanotüp sentezi yapan termal CVD yönteminin şematik gösterimini içermektedir (Park et al., 2002).



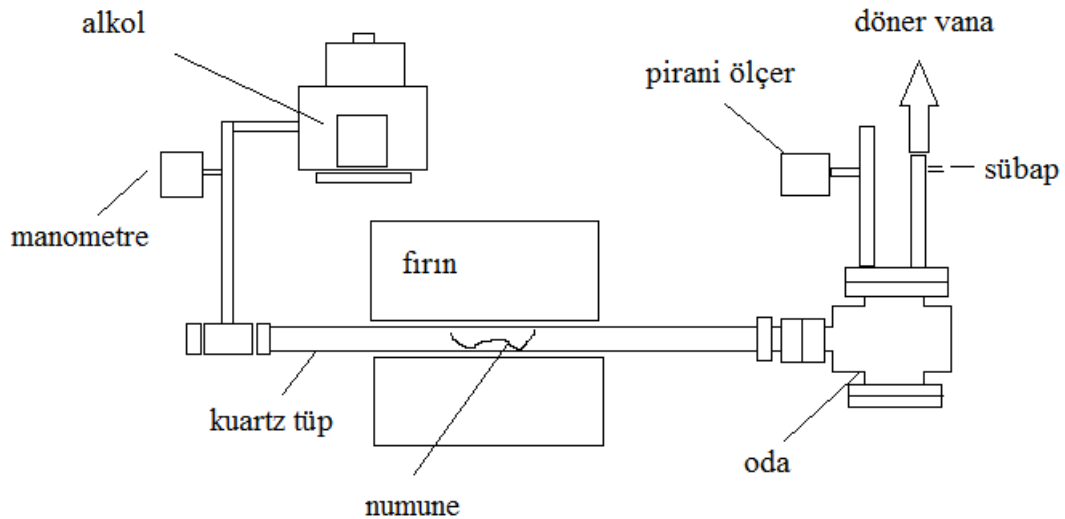
Şekil 3.11. Termal CVD aparatlarının şematik gösterimi (Park et al., 2002).

Termal CVD ile Fe katalitik bir film üzerinde karbon nanotüpler büyütülürken, karbon nanotüplerin çap aralığı kullanılan katalitik filmin inceliğine bağlıdır. 13 nm kalınlığında bir film kullanıldığında çap, 30 ila 40 nm arasında değişim gösterir. 27 nm kalınlığında kullanıldığında çap, 100 ila 200 nm arasında değişir. Oluşan karbon nanotüpler MWNT şekildedir (Park et al., 2002).

c) Katalitik alkol kimyasal buhar depolama

Katalitik alkol CVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapour Deposition, ACCVD) metodu büyük miktarda ve düşük maliyetle SWNT üretmek için geliştirilmiş bir tekniktir. Bu teknikte buharlaşan alkoller metanol ve etanol, zeolitle desteklenen demir ve kobalt katalitik metal parçacıkları üzerine kullanılır. Üretim en az 550 °C'de mümkün olabilir. Katalitik metal parçacıkları üzerine alkol reaksiyonundan meydana gelen hidroksil radikalleri sarkan bağlardan karbon atomlarını çıkarır ve bu yüksek

safılıkta SWNT üretmeye engel olur. Oluşan SWNT'lerin çapı 1 nm civarındadır. Üretim şeması Şekil (3.12.)'de şematize edilmiştir (Maruyama et al., 2003).



Şekil 3.12. ACCVD deneysel aparatları (Maruyama et al., 2003).

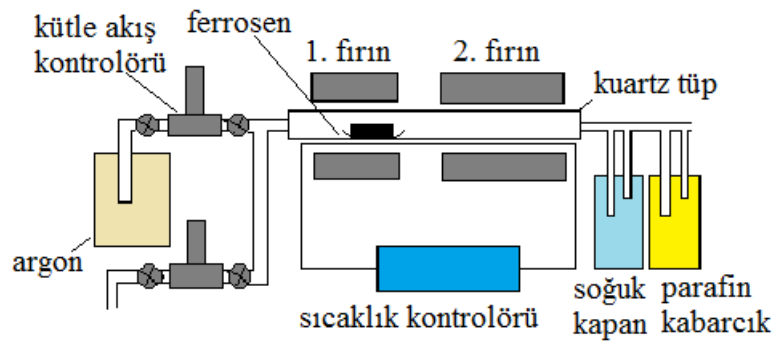
ACCVD metodunun düşük reaksiyon sıcaklığı ve yüksek saflık özelliği, düşük maliyet ve kolay ürün geliştirmeyi garantiler. Dahası bu yöntemde reaksiyon ısısının 600 °C'den aşağıda olması SWNT'leri kolay bir şekilde alüminyum yapıli yarıiletken cihazlar üzerinde direkt olarak büyütmeyi mümkün kılar (Maruyama et al., 2003).

d) Buhar fazı büyümesi

Buhar fazı büyümesi, alttaşsız direkt olarak katalitik metal ve reaksiyon gazı kullanılarak yapılan karbon nanotüp sentezleme metodudur (Lee, Lyu et al., 2002).

Şekil (3.13.)'te buhar fazı büyümesinin şematik bir gösterimi mevcuttur. İki fırın reaksiyon odasına yerleştirilmiştir. Ferrosen katalizör olarak kullanılmıştır. İlk fırında buharlaşan katalitik karbon düşük bir sıcaklıkta muhafaza edilir. İkinci fırına ulaştıklarında ince katalitik parçacıklar halini alırlar ve ayrılmış karbonlar katalitik parçacıklar üzerine adsorbe ve difüze olurlar. İşte burada karbon nanotüp olarak

sentezlenirler. Buhar fazı büyümesi kullanılarak elde edilen karbon nanotüplerin çapları SWNT'ler için 2-4 nm aralığında (Ge and Sattler, 1994) ve MWNT'ler için 70-100 nm civarındadır (Lee, Lyu et al., 2002).



Şekil 3.13. Buhar fazı büyümesi aparatlarının şematik gösterimi
(Lee, Lyu et al., 2002).

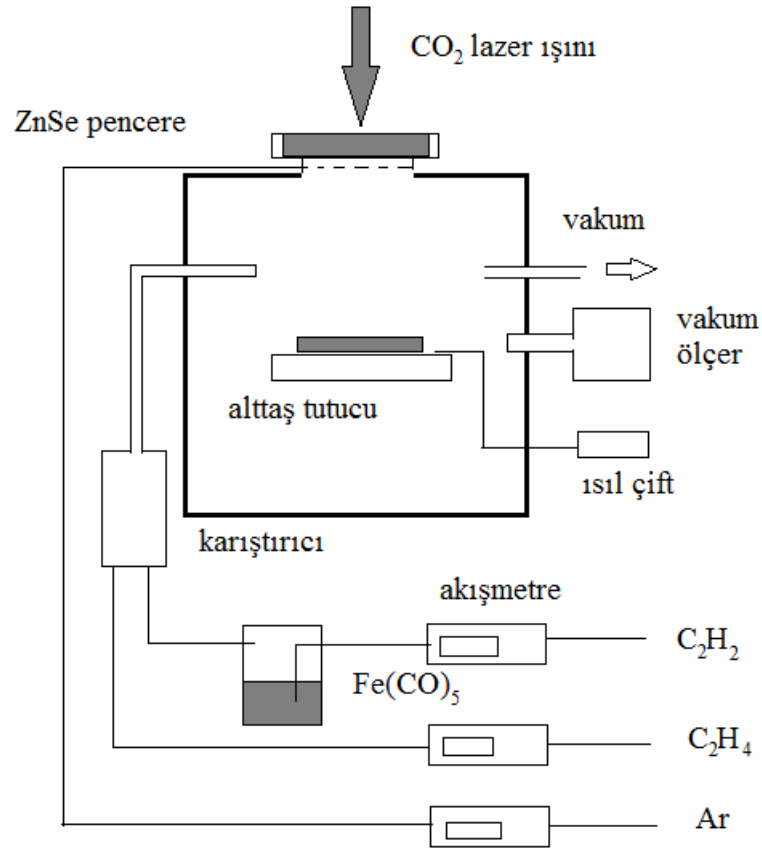
e) Aerojel destekli kimyasal buhar depolama

Bu metotla SWNT'ler, aero jel destekli Fe/Mo katalizör üzerinde karbonmonoksitin ayrışmasıyla sentezlenir. SWNT'lerin miktarını ve verimini etkileyen, destek materyalin yüzey alanı, reaksiyon sıcaklığı ve besleme gazı gibi birçok önemli faktör vardır. Yüksek alanlı olduğu için, arojellerin (içerisindeki sıvı komponenti hava ile değiştirilmiş olan silikon tabanlı katı maddelerdir) ultra-az yoğunluğu ve gözenekliliği, katalizörlerin üretilebilirliğinin diğer yöntemlerden çok daha fazladır. Basit bir asit aşındırması ve oksidasyon işlemiyle yüksek saflıklı (>%99) SWNT'ler elde edilebilir (Su et al., 2000).

Besleme gazı olarak karbon monoksit kullanıldığında nanotüplerdeki verim düşüktür fakat materyallerin saflığı oldukça iyidir. Nanotüplerin çap dağılımı 1,0 nm ile 1,5 nm arasındadır. Uygun reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 860 °C civarındadır (Zheng, et al., 2002).

f) Lazer yardımcı termal kimyasal buhar depolama

Lazer yardımcı termal CVD, (Lazer Cut Chemical Vapour Deposition, LCCVD) ortalama bir güçte, alttaş üzerine dik olarak yöneltilen sürekli dalgalı CO₂ lazeri ile termal olarak ayrıştırılarak duyarlılaştırılan Fe(CO)₅ ve asetilen reaksiyona akitılır. Karbon nanotüpler, çok küçük demir parçacıklarının katalizlenme hareketi ile oluşur. Şekil (3.14.) lazer yardımcı CVD'nin deneysel şekli göstermektedir (Alexandrescu et al., 2003).



Şekil 3.14. Lazer yardımcı CVD'nin deneysel şekli (Alexandrescu et al., 2003).

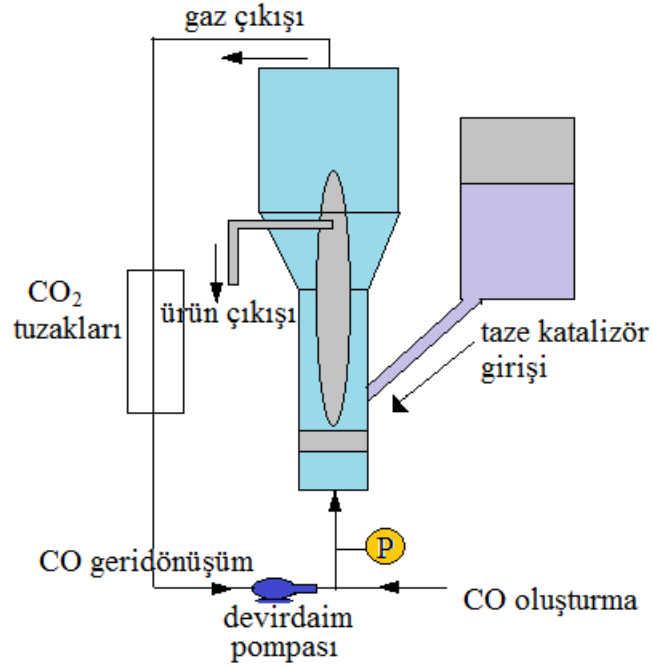
Reaksiyon gazı olarak etilen, asetilen ve pentakarbonil buharlarının karışımı kullanılarak, hem tek duvarlı karbon nanotüp hem de çok duvarlı karbon nanotüp üretilir. Silika alttaş olarak kullanılmıştır. SWNT'lerin çapları 0,7 ile 2,5 nm arasında

değişmektedir. MWNT'lerin çapları ise 30 ile 80 nm arasındadır (Alexandrescu et al., 2003).

g) CoMoCat işlemi

Bu metotta SWNT'ler, 700-950 °C'de CO kimyasal tepkimesi ile büyütülür. Bu metot, Co (kobalt) parçacıklarının sinterlemesini engelleyen eşsiz bir Co-Mo katalizör formülasyonu üzerine dayalıdır. Böylece istenmeyen alt karbon formlarının oluşması engellenmiş olur. SWNT reaksiyonu esnasında kobalt, oksidik durumdan metalik forma gittikçe indirgenir. Aynı anda Molibden (Mo) karbidik forma dönüştürülür (Mo_2C). Mo muhtemelen çift rol oynarken Co, CO aktivasyonundaki aktif türler olarak davranır. Co, indirgenmeden kaçınarak düzgün dağılımlı Co^{+2} olarak kararlı hale gelir ve karbon büyütme işleminde istenmeyen karbon formlarının oluşmasını engellemede bir karbon giderici olarak rol oynar (Herrera, et al., 2003).

Etkin bir reaktör işlemi için kritik durumlardan biri, CO dönüşümünün mümkün olduğunca düşük tutmak için alan hızının da o denli yüksek tutulması gerektiğidir. Şekil (3.15.) bir CoMoCat işlemi için akışkan yataklı reaktörü göstermektedir. Akışkan yataklı reaktörlerin en önemli avantajı operasyonu durdurmadan katı parçacıkların eklenmesini ve çıkarılmasına izin vermesidir (Herrera, et al., 2003).



Şekil 3.15. CoMoCat aparatlarının şematik gösterimi (Herrera, et al., 2003).

Bu metot, SWNT kalitesinde herhangi bir kayıp olmaksızın büyüme işlemini gerçekleştirebilir. Çeşitli işlem şartları ile SWNT'ler farklı çaplarda üretilebilir.

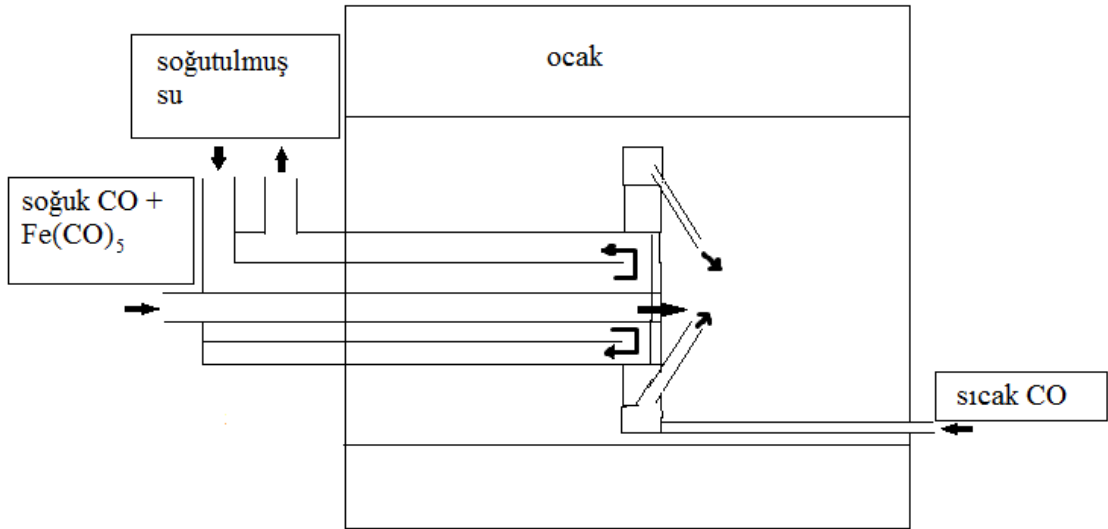
Tablo (3.3.)'te farklı sıcaklıklarda elde edilen nanotüplerin çapları verilmiştir (Herrera et al., 2003).

Tablo 3.3. Sıcaklıkla çap değişimi (Herrera, et al., 2003).

Sıcaklık (°C)	Yarıçap aralığı
750	0,9 ± 0,05
850	0,9 - 1,25
950	1,00 - 1,40

h) Yüksek basınçlı CO kimyasal tepkime işlemi

Yüksek basınçlı CO kimyasal tepkime işlemi (High Pressure CO, HiPco), demir içeren katalitik ön çalışma gazı olarak $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve karbon hammaddesi olarak CO kullanan ve bu gazların sürekli akışı altında SWNT'lerin katalitik ürünlerini elde etmek için kullanılan bir tekniktir. SWNT'ler, ısıtılmış reaktöre doğru akan az miktarda $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve CO'nun karışımı ile üretilir. Şekil (3.16.), CO akış tüp reaktörünün şematik çizimi gösterilmiştir. Nanotüplerin boyutu ve çapı CO'nun basınç kontrolü ile ayarlanabilir. Bu işlem, karbon nanotüplerin toplu üretimi için umut vericidir (Nikolaev et al., 1999).



Şekil 3.16. CO akış tüp reaktörünün düzeni (Nikolaev et al., 1999).

Bu metotla elde edilen nanotüpler, 0,7 nm gibi küçük bir çapa sahiptir ki bu kimyasal olarak kararlı bir SWNT'de ulaşılabilen en küçük değerdir (Smalley et al., 1998). HiPco metodu ile üretilen SWNT'lerin ortalama çapları 1,1 nm civarındadır. Verim olarak % 70'lik bir değere ulaşılabilmektedir. En verimli ve en dar nanotüpler ulaşılabilen en yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinden üretilebilmiştir (Nikolaev et al., 1999). % 97 saflık değerine sahip SWNT materyalleri bu işlemle 450 mg/sa'lik bir oranla üretilebilmiştir (Bronikowski et al., 2001).

3.4.4. Alev sentezi

Bu metot kontrollü alev ortamında SWNT sentezlenmesi temeline dayanır ve pahalı olmayan hidrokarbon yakıtlar ve küçük aerosol metal katalizör adacıklarından, karbon atom formları sıcaklıkla elde edilir (Wal et al., 2002; Wal et al., 2001; Wal, Randy et al., 2002). SWNT'ler, bu metal adacıkları üzerinde lazer ablasyonu ve ark deşarj yöntemindeki ile aynı yöntemle büyütülür.

Bu metal katalizör adaları, üç yolla üretilebilir. Birinci yol, metal katalizör (kobalt), fiziksel buhar depolama ile oluşmuş (Wal et al., 2002) damlaya benzeyen metal adacıkları üzerine ya da bir ağa kaplanabilir. Bu ufak adalar aerosolun aleve maruz kalmasından kaynaklanır. İkinci yol ise, bir metal iyon çözeltisi (Fe veya Ni) ile çalkalanmış filtre kağıdın yakılması ile aerosol küçük metal parçacıkları oluşturulmasıdır (Wal, Randy et al., 2002). Üçüncü yolda da, (Fe veya Ni) içeren metal tozun termal buharlaştırma tekniğidir (Vander Wal et al., 2001).

Yakıt gaz kontrolü olarak doğru sıcaklık olan yaklaşık 800 °C elde edilir ve SWNT ürünü için karbon atomları bu sıcaklıkta yakılır. Küçük metal parçacıkları üzerinde de SWNT'ler oluşur (Wal et al., 2002). Optimizasyon parametreleri olarak yakıt gaz karışımı, katalizör, katalizör taşıyıcı yüzey ve sıcaklık kontrol edilmelidir.

3.5. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Karbon nanotüplerin, elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nano aygıt yapımında; ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanı bulmaktadır. Kimyasal açıdan karbon nanotüpler etkili sonuç veren makro moleküllerdir. Bu makro moleküller kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko gibi ağır metalleri sulu ortamlardan ayırmada denenmiş ve etkili olduğu gözlemlenmiştir. Karbon nanotüpler ile ağır metal adsorpsiyonu çok karmaşıktır ve metal iyonları ve CNT yüzeyindeki negatif yüklü fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur (Lu et al., 2007).

Karbon nanotüplerinin fiziksel özelliklerinden dolayı çeşitli gazların adsorpsiyonunda kullanılabileceği düşüncesi ile ilk simülasyon çalışması Pederson ve Broughton (1992) tarafından nanotüplerin keşfinden hemen sonra gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon esnasında silindirik boşlukları olan karbon nanotüplerin dış yüzeyindeki karbon atomları ile adsorplanan arasında bir etkileşim oluşur. Aktif karbondan çok daha yüksek grafitik özellikler gösteren karbon nanotüp yüzeylerinin aromatik özellik göstermesi ve çok sayıda bağ içermesinden dolayı iyi bir adsorblayıcı olacağı düşünülmüştür (Pederson and Broughton, 1992). Dar ve uzun şekilde boşlukları olan aktif karbona göre bu düzenli boşluklar ve yüzeylerdeki adsorpsiyon özellikleri çeşitli simülasyon çalışmaları ile He, Xe, CH₄ ve N₂ gazlarının adsorpsiyonu çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Genel olarak grafit yüzeyindeki adsorpsiyonun en az iki katı adsorpsiyon örneklerde gözlenmiştir (Yang, 2003). Ancak karbon nanotüplerinin en çok ilgi çeken ve önemli adsorpsiyon özelliği enerji depolama amaçlı hidrojen adsorpsiyonu olmuştur.

Grafit, karbon kökenli malzemeler ve karbon fiber elektrotlar yakıt hücrelerinde ve diğer elektrokimyasal uygulamalarda geniş olarak kullanılmaktadır. Nanotüplerin enerji depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerinin kapasiteler etkilerin yardımı ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği düşünülmüştür (Ajayan and Zhou, 2001). Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (USA, DOE) tarafından hidrojenin ekonomik olarak taşıtlarda kullanılabilmesi için ağırlıkça % 6,5 ve 62 kg H₂/m³ depolama kapasitesi hedefine ulaşmak için karbon nanotüplerinin hidrojen depolama kapasiteleri hem deneysel hem de simülasyon çalışmaları ile araştırılmıştır (Yang, 2003). Depolama kapasitesini artırmaya yönelik deneysel pek çok çalışma yapılmıştır (Yang, 2003; Goddard et al., 2003, Darkrim et al., 2002).

Tüm bu üstün özellikler karbon nanotüplerine geniş bir kullanım alanı sunmaktadır. Ancak nanotüplerin uygulamalarının en büyük sorunlarından birisi yüksek miktarlarda üretimlerinden sonra safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Farklı yöntemlerle elde edilen nanotüpler pek çok safsızlık içerir. En önemli safsızlıklar grafit tabakaları,

amorf karbon, metal katalizörleri ve küçük fullerenlerdir. Bu safsızlıklar SWCNT'lere ait istenen özellikleri engellemektedir. Safılaştırmada oksidasyon, asit işlemleri, tavlama, ultrasonik etkileşim, mikro filtrasyon, ferromanyetik ayırma, kesme, fonksiyonelleştirme ve kromatografi en önemli tekniklerdir (Dresselhaus et al. 1996; Daenen et al., 2003).

4. KARBON NANOTÜPLERDE HİDROJEN DEPOLAMA

4.1. Adsorpsiyon

Bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, taneciklerin bir yüzeye tutunmasıdır. Tutunan maddeye adsorbent, ona destek olan alttaki yüzeye ise adsorban adı verilir. Bu olayın tersine ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyon, seçimli bir yüzey olayıdır ve adsorbe olan maddeler iyon ya da molekül olabilirler. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayı birbiriyle karıştırılmamalıdır Adsorpsiyonda sınır yüzeyinde birikme olurken, absorpsiyonda madde adsorban içine doğru yayılır (Çalışkan, 2007).

Karbon aracılığı ile adsorpsiyon mekanizmasını açıklamakta üç temel kavram kullanılmaktadır (Gökçe, 2005). Bunlar yüzey gerilim kuvvetleri, fiziksel kuvvetler ve kimyasal kuvvetlerdir.

i) Yüzey Gerilim Kuvvetleri

Bir sıvının yüzey serbest enerjisini minimuma indirmek için kendi molekülleri arasında çekici kuvvetlere sahip olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilimi olarak bilinen bu kuvvetler, sıvı içinde başka bir maddenin dağılmasını önleyip, onları yüzeye doğru iterler. İşte bu güçler adsorpsiyonu meydana getirmektedir (Gökçe, 2005).

ii) Fiziksel Kuvvetler

Adsorpsiyonun belki de en önemli nedeni, sıvı ile sıvı içindeki maddenin molekülleri arasındaki iyofobik kuvvetler veya sıvı içindeki mevcut moleküllerin adsorbe edecek fazın adsorban moleküllerine duyacağı özel ilgidir. Bu özellikleri en iyi belirleyen parametre çözünürlüktür. Çözünürlüğü fazla olan maddeler zor, az olanlar ise kolay adsorbe edilirler. Diğer fiziksel kuvvetler moleküller arasındaki van der Waals kuvvetleri ve elektrik güçlerden doğan elektro-kinetik kuvvetlerdir (Gökçe, 2005).

iii) Kimyasal Kuvvetler

Adsorpsiyonun bir diğ er nedeni de adsorbanın sıvı içindeki moleküller ile kimyasal reaksiyona girerek sabit kimyasal bağlar oluşturmasıdır. Bu tür adsorpsiyonun genellikle adsorpsiyon enerjisi taşıdığı ve adsorbe edilen moleküllerin konumlarını değıştirmedeğı gözlenmiştir (Gökçe, 2005).

Karbon nanotüplerinin keşfi ve üretim tekniklerinin çeşitlendirilmesi ile birlikte, mikrogözenek hacminin fazlalığından dolayı bu materyallerin özellikle hidrojen depolama amaçlı iyi bir adsorbent olabileceğı düşünce si ile pek çok çalışma gerçekteştirilmiştir.

Hidrojen karbon nanotüplerde adsorpsiyon yolu ile depolanır. İleriki konularda bu mekanizma üzerinde durulacak ve bu alanda yapılmış çalışmalar değışlendirilecektir.

4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

- Çözeltinin derişimi ya da gazın basıncı: Adsorpsiyon, çözeltiler için derişimle ve gazlar için basınçla artar. Bu artış, adsorban üzerinde denge derişimine ulaşılana kadar sürer. Adsorban doyduğ unda gazın basıncının ya da çözeltinin derişiminin artması, adsorplanan madde miktarını değıştirmez (Gökçe, 2005).
- Genel olarak sıcaklık değışimine su ve atık su arıtma sistemlerinde karşılaşılır. Ancak sıcaklığ ın adsorpsiyon işlemi üzerinde çok az bir etkisi vardır. Bununla beraber 4 °C ve 60 °C arasında sıcaklık değışimleri adsorpsiyon kapasitesini ve hızını değıştirdiğı saptanmıştır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik, difüzyon işlemleri ise endotermiktir. Bundan dolayı ısı artışına paralel olarak adsorpsiyon hızı artar. Aynı zamanda aynı sistem içinde adsorpsiyon kapasitesi düşer. Daha çok sıcaklık, adsorbant

moleküllerinin iyonizasyonunu ve çözünmesini etkileyecektir (Gökçe, 2005).

- Ortamın pH'sı: Polar olmayan bir yapının (örneğin aktif karbon) üzerine asit ve bazların adsorpsiyonu, ortamın pH'ından etkilenir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olurlar. Bu durum, çözeltilerdeki diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler. Sudaki tipik kirleticilerin adsorpsiyonu, genel olarak pH'ın artması ile azalma gösterir (Çalışkan, 2007).

Adsorbanın ve adsorbantın, fiziksel özellikleri ile kimyasal özellikleri: Adsorban ve adsorbantın hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri adsorpsiyonu etkiler. Bu özellikler arasında, adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın gözenek yapısı, adsorbanın yüzey özellikleri, adsorbantın tanecik yapısı, adsorbantın iyonlaşma eğilimi ve polaritesi gibi özellikler örnek olarak sayılabilir (Çalışkan, 2007).

4.3. Fiziksel Adsorpsiyon

Van der Waals kuvvetleri etkisinde görülen genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenen ve düşük enerjili olan adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon adı verilmektedir. Düşük sıcaklıklarda gözlenen fiziksel adsorpsiyonda enerjinin de düşük olmasından dolayı katı yüzeyinde gaz molekülleri arasında hızla bir denge kurulur ve geri döndürülebilir. Fiziksel adsorpsiyon miktarı genellikle ısı artırıldığında hızla düşer ve genellikle sıcaklık adsorplanan bileşiğin kritik sıcaklığından çok daha düşük olur. Adsorplanan derişimindeki artışa göre, adsorpsiyonda moleküller katının yüzeyinde birincil bir tabaka oluşturur. Derişim arttıkça ikinci ve üçüncü tabakalar katının yüzeyinde oluşmaya baslar. Oluşabilecek tabaka sayısı katının sahip olduğu boşlukların ölçüsü ile orantılıdır. Adsorpsiyon katının sahip olduğu boşlukların boyutları ve dağılımları ile değişebilmektedir (Ruthven, 1984).

4.4. Kimyasal Adsorpsiyon

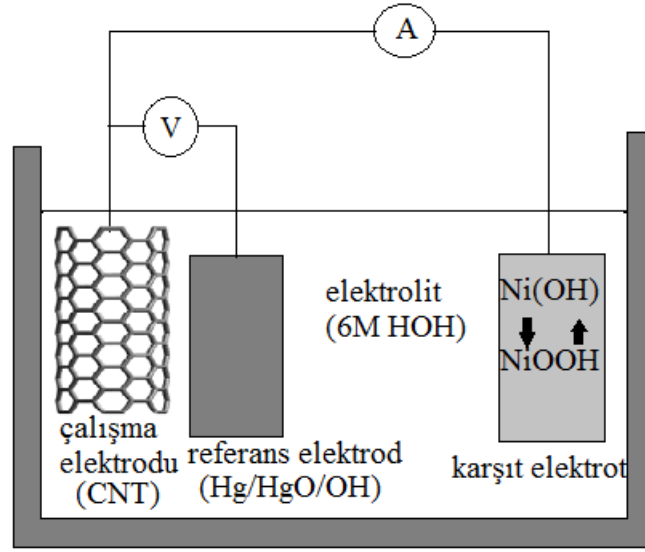
Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorbent kimyasal bir bağ yapar ve kimyasal olarak adsorplanan moleküllerin ara yüzey içerisinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü adsorplanan adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbentle adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez bir olayken, fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur (Ruthven, 1984).

4.5. Karbon Nanotüplerde Hidrojen Adsorpsiyonu

4.5.1. Hidrojenin elektrokimyasal depolanması

CNT'lerde hidrojen depolamak için tersinir olarak iki metot vardır. Bunlardan biri gaz fazında ekleme (fizisorpsiyon), ikinci metot ise elektrokimyasal doldurma-boşaltma (kemisorpsiyon) işlemine dayanır. Bu işlemde hidrojen adsorpsiyonu, potansiyelle kontrol edilir (Lee, et al., 2000).

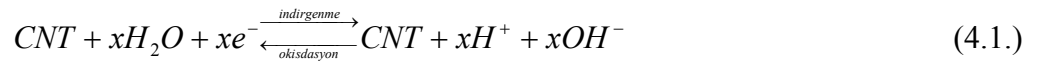
CNT örneklerinin hidrojen depolama kapasitesi 6 M, KOH (Potasyum Hidroksit) elektrotta, elektrokimyasal galvanostatik ölçümler vasıtası ile analiz edilmiştir. Düzenekte genelde 3 elektrot kullanılır: sıklıkla küreciğe benzer sıkıştırılmış nanotüp materyali ile nikel veya altının karışımından yapılan bir iş elektrotu (negatif), bir referans elektrotu (Hg/HgO/OH⁻) ve genellikle nikelden yapılan bir karşı elektrot kullanılır. Şekil (4.1.)'de referans elektrotu sol alttadır. Polimer bir ayıraç, çalışma ve zıt elektrot arasında ayırıcı olarak görev yapar.



Şekil 4.1. Doldurma-boşaltma deney sisteminin şematik gösterimi (Lee et al., 2000).

Dolma işlemi esnasında, elektrolitteki su çalışma elektrotunda ayrışır. Adsorplanan atomik hidrojen, elektrotun arasına girebilir, adsorplanabilir veya moleküler hidrojen olmak için yüzeyde yeniden birleşebilir ve elektrotun yüzeyinde gaz kabarcıkları oluşturur veya elektroda difüze olur. Deşarj işlemi esnasında, elektrolitteki OH^- iyonlarıyla yeniden birleşen elektrottaki hidrojen, su moleküllerine dönüşür. Elektrolitten desorplanan hidrojen miktarı, galvanostatik bir kurulumda zaman ve akım sonucuna eşit ölçülen elektrik yükü ile hesaplanabilir (Zuttel et al., 2002).

Aşağıdaki denklem çalışma elektrotundaki reaksiyonu verir:



Ni olan karşıt elektrottaki reaksiyon:



şeklindedir (Zuttel et al., 2002).

Bir CNT örneğinin elektrokimyasal hidrojen depolama kapasitesi ölçüldüğünde, çift tabaka kapasitansının çok fazla olduğu görülmüştür. Bu etki, kapasite ölçümlerinin deneysel sonuçlarına bakıldığında hesaba katılmak zorundadır.

Ölçüm metotları; doldurma-boşaltma ölçümleri, dönüşümlü voltmetri, sabit akım ölçümleri, elektrokimyasal empedans ölçümleri ve krono ampermetre ölçümlerinden ibarettir. Doldurma-boşaltma deneyleri genelde sabit bir akımda gerçekleştirilir. Boşaltma esnasında hücre direnci aşırı gerilime neden olur. Dönüşümlü voltmetri ile farklı voltajlar, belirli bir tarama hızında uygulanarak akım ölçülür. Bu yüzden, gözlenen oksidasyon ve azalan piklerden hidrojen adsorpsiyonunun CNT'lerden olup olmadığını tahmin edilebilir. Krono ampermetre ile akım davranışı, bir voltaj adımı uygulandıktan sonra çalışılmıştır. Empedans spektrasından, belirli bir frekans aralığı altında uygulanan sinüzoidal voltajla CNT örneğinin karışık bir dirence sahip olduğu hesaplanabilmektedir. Bu frekans çizgileri genellikle metal hidritle benzer şekilde, bir eğim ve iki yarı çemberden oluşur. Yüksek frekans bölgesindeki en ufak yarı çember muhtemelen çift tabakalı kapasitanstan kaynaklanır. Düşük frekans bölgesindeki yarı çember ise elektrokimyasal reaksiyona bağlıdır. Gao ve ark., yüzey reaksiyon geriliminde bir artışla büyük yarım dairede gözle görünür bir artış gözlenirken, küçük yarım dairenin devrinin değiştiğini buldu ve devirin bir fonksiyonu olarak metalik nikel ile kaplı CNT'lerin bu frekanslarını çalışmıştır (Gao et al., 2001).

Bu alanda farklı sonuçlar içeren birçok deney yapılmıştır. 2002'ye kadar elde edilmiş sonuçlardan birçoğu Tablo (4.1.)'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Elektrokimyasal sistemle karbon nanotüplerde hidrojen depolama değerleri (Rajalakshmi et al., 2000).

Materyal	İşlem	Safılık	Boşalma kapasitesi	Depolanan hidrojen (ağ. %)	Referanslar	Yıl
SWNT	Ark	% birkaç	110	0,39	Nutzenadel	1999
MWNT	CVD	?	200	0,8	Qin	2000
SWNT	Ark	% 80	800	2,9	Rajalakshmi	2000
SWNT	Lazer Ab.	%90	440	1,616	Fazle Kibra	2001
SWNT(Li)	Lazer Ab.	%90	640	2,333	Fazle Kibra	2001
MWNT	CVD	-	297	1,051	Gao	2001
SWNT	-	-	<141	<0,5	Frackowiak	2002
SWNT-iplikleri	Ark	% 60-70	503	1,84	Dai	2002
SWNT	Ark	% 50	552	2	Zuttel	2002
SWNT	Ark	% 70	550	2	Zuttel	2002

Tabloda (4.1.)’de görüldüğü gibi depolama kapasiteleri % birkaç seviyesini aşamamıştır.

4.5.2. Hidrojenin gaz fazında eklenmesi

CNT’lerde hidrojenin gaz fazında eklenmesi işlemi fizisorpsiyon prensibine dayanır. CNT’ler de hidrojen adsorpsiyonu “adsorbate” (adsorbe edici) denilen gaz veya buhar moleküllerinin adsorbant (adsorbe olan) adı verilen katı yüzeyindeki kuvvet alanı ile etkileşime girmesinin bir sonucudur. Bir katıdan ortaya çıkan etkileşim kuvvetleri hem fiziksel (Van der Waals ile) hem de kimyasal olabilir. Fiziksel kuvvetlerden doğan depolamaya değinilecektir.

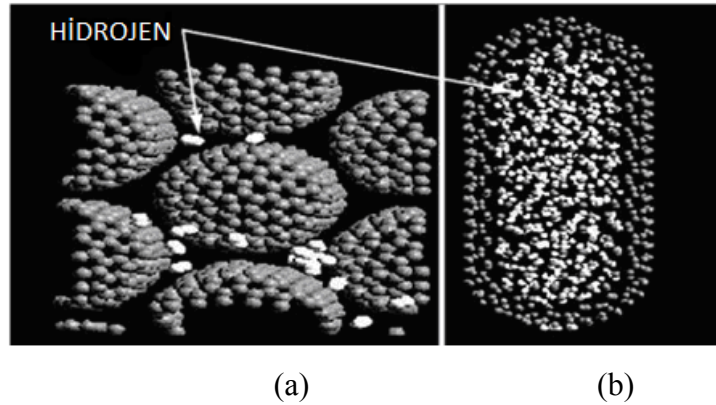
CNT'ler, oda sıcaklığında yüksek hidrojen depolama kapasiteleri hakkında birçok makale olduğu için araştırılmaya uygun görülmüştür. Amaç "Department Of Energy" DOE'nin araçlar için belirlediği depolama hedefini aşmaktır (ağırlıkça % 6,5 ve $62 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$). Ancak bazı çelişkili raporlarda oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça % 1'in altındaki değerleri aşmamakta olduğuna işaret etmektedir. Genelde ise raporlanan kapasiteler ağırlıkça % 0-10 arasındadır. Hidrojen depolama üzerine var olan birçok rapora göre bulunan en önemli sonuçlar şu şekilde özetlenebilir (Dillon et al., 2002);

1. H/C oranının 2'den büyük olması durumunda (ağırlıkça % 14>) H_2 depolama sonucunun yanlış olduğu düşünülür. Örneğin GNF'lerde (Grafin nanofiber) H_2 depolama kapasitesi ağırlıkça % 67 olarak rapor edilmiştir (Tablo 4.2.). Fakat bu sonuç oldukça irrasyonel görünür çünkü bu her karbon atomu için yaklaşık 24 hidrojen atomuna karşılık gelir.

2. Konvensiyonel yüksek yüzey alanlı aktive olan karbonlar ve diğer karbonlarda H_2 depolama için bulgulara dayalı beklenen değer aralığı (ağırlıkça % 0-2)'dir.

3. H_2 depolama sonuçları ortalama alandadır ve açık bir şekilde yanlış olup olmadığı belli değildir (ağırlıkça % 2-14).

CNT örneklerinde depolanan hidrojen için birçok ihtimal yer vardır. Kapalı CNT'lerin yapısında H_2 depolama için iki muhtemel bölüm vardır bunlar; tüp içinde ve tüp dizilerinin ara bölgesinde (Şekil 4.2.). Fullerene benzer kapalı uçlu bir SWNT'te, hidrojen sadece grafit benzeyen tüp duvarındaki hegzagonlar vasıtası ile tüp içine girebilmektedir. Açık uçlu bir tüpte, hidrojen moleküllerinin tüpe girmesi daha da kolaydır. Tipik olarak tüpler, çok uzundur ve bu hidrojenin tüp içinde iyi yayılmasını sağlar. Böylece tüp tüm hacmini doldurmak isteyecektir (Hirscher et al., 2002).



Şekil 4.2. Bir nanotüp demeti içerisinde hidrojen adsorpsiyonu için potansiyel yerlerin şematik gösterimi: (a) hidrojen atomlarının tüpler arası bölgede tutunması ve (b) iç bölgede tutunan hidrojen atomları (Atkinson et al., 2001).

Temel olarak, katılarda hidrojen depolama çalışmalarında 3 farklı teknik uygulanmıştır: volümetrik metot, gravimetrik metot, termal desorpsiyon spektroskopisi.

Volümetrik metot, sabit hacimde bulunan örneğe hidrojen basıncı uygulandıktan sonra hidrojen adsorpsiyonu sebebiyle oluşan basınç düşmesi ölçülerek uygulanır. Benzer şekilde desorpsiyondan dolayı basınç yükselmesi de ölçülebilir. Bu metotta doğru ve güvenilir sonuçlar için, örneklerin miktarının 500 mg veya daha fazla olması gerekebilir. Aparatların sabit olmayan sıcaklığı veya sızıntı, deneylerde büyük deneysel hatalara neden olabilir. Bu tekniğin avantajı hem adsorpsiyonu hem de desorpsiyonu ölçebilmesidir (Hirscher et al., 2002).

Gravimetrik metot, hidrojenin adsorpsiyon veya desorpsiyonundan dolayı örneğin ağırlığındaki değişime bakılarak ölçülür. 10 mg'lık bir örnekte bile her zaman yüksek bir doğruluğa ulaşılabilir. Yinede bu teknik, sadece ağırlık temel alındığı için tüm adsorbe ya da desorbe olan gazlar için hassastır (Hirscher et al., 2002).

Termal Desorpsiyon Spektroskopisi (TDS), vakumda kullanılan kütle spektrometresinde sadece hidrojen desorpsiyonu ölçülür. Bu metot, döteryum yüklü

örnekler kullanılarak geliştirilebilen seçici ve yüksek hassasiyete sahip bir metottur (Hirscher et al., 2002).

Tablo 4.2. 2001 yılına kadar rapor edilen çoğu oda sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojen depolama kapasiteleri (Dillon et al., 2002).

Malzeme	%H ₂ (ağırlıkça)	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)	Referanslar	Yıl
Li kat. MWNT'ler	20	473-673	0,1	Chen et al.	1999
K kat. MWNT'ler	14	<313	0,1	Chen et al.	1999
SWNT(düş.safılık)	5-10	273	0,04	Dillon et al.	1997
SWNT(yük.safılık)	8,25	80	7,18	Ye et al.	1999
SWNT(yük.safılık+T i.kat.)	6-7	300-700	0,07	Dillon et al.	2002
MWNT'ler	5	Oda_sıcaklığı	10	Zhu et al.	2000
SWNT(yük.safılık+T i.kat.)	3,5-4,5	300-600	0,07	Dillon et al.	1999
SWNT (%50 saf.)	4,2	Oda sıcaklığı	10,1	Liu et al.	1999
Li kat. MWNT'ler	2,5	473-673	0,1	Yang et al.	2000
SWNT (%50 saf.)	2	Oda sıcaklığı	?	Nutzenadel et al.	1999
K kat. MWNT'ler	1,8	<313	0,1	Yang et al.	2000
SWNT(Ti kat.)	0	Oda sıcaklığı	0,08	Hirscher et al.	2001

Bu deneysel sonuçların hiçbiri, bağımsız araştırma grupları tarafından onaylanmamıştır. Yeniden üretilebilen yüksek adsorpsiyon kapasiteli materyallerde aktive edilmiş CNT hidrojen depolama gözlemi henüz başarısızdır. Sadece farklı tür ve çaplardaki CNT'lerin dar yayılımı ve çok özel bir durumda oluşabilirliği muhtemel bir sonuçtur. Beklenen teoriksel hesaplamalara rağmen CNT'lerde hidrojen adsorpsiyonu ağırlıkça % 4-14 oranında olması muhtemeldir. Fakat bunlar kemisorpsiyon ile fizisorpsiyon arasında ayırt edilemez. Kemisorpsiyon, hidrojen salınımı için yüksek aktivasyon enerjisi ve yüksek bir sıcaklığa gereksinim duyar. Aynı

şekilde her pratik yakıt hücresi uygulamasında düşük adsorpsiyon ve desorpsiyon enerjilerine ihtiyaç duyulur (Atkinson et al., 2001).

4.6. Literatürde Yapılmış Bazı Deneysel Çalışmaların Nanotüp Tipine Göre Değerlendirmesi

4.6.1. Tek duvarlı nanotüpler

Hidrojen adsorpsiyonunda kullanılan ideal adsorbentlerin, düzenli ve yüksek yoğunluklu küçük mikro gözeneklerden oluşması, makro gözenek hacminin minimum seviyede ve termal iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Tek duvarlı nanotüpler de bu özellikleri sağlamaktadır. Dillon ve arkadaşları, amorf karbon ve katalizör (karbon) ekleyip saf olmayan SWNT örnekleri elde ederek hidrojenin tam olarak adsorpsiyonu ve nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu üzerine deneysel verileri ilk yayınlayanlardır.

Dillon ve arkadaşları (1997) tarafından yapılan ve nanotüpler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlar içeren ilk yayında amorf karbon ve katalizör içeren saflaştırılmamış SWCNT üzerindeki desorpsiyon miktarı ölçülmüştür. Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) olarak adlandırılan, bir ısıtma süreci boyunca desorplanan hidrojen miktarının kütle spektrometresi ile ölçülmesi prensibine dayanan deneysel düzenek ile öncelikle vakumda ısıtılmış örnek oda sıcaklığında 300 Torr basınç altında hidrojene maruz bırakılmış ve sonra 133 K sıcaklığa kadar soğutulmuştur. Örnek 90 K'e soğutulmuş ve 450 K'e ısıtılma sırasında kütle sinyali sürekli olarak kaydedilmiştir. 150 K civarında önemli olan ilk desorpsiyon pikini ve ikinci az önemli piki 300 K civarında gözlemlenmiştir (Dillon et al., 1997).

Araştırmacılar oda sıcaklığında SWCNT'lerde % 5-10 arası bir depolama elde edildiği ve aynı hacim ve kütle şartlarında maksimum adsorpsiyon için optimum nanotüp çapının 2 nm olduğunu tespit etmişlerdir.

Dillon ve arkadaşlarının sonraki makalelerinde açık nanotüpler için oksidatif bir teknik sundular: öncelikle 325-975 K sıcaklık aralığında suda okside olan ve 970 K'de vakumda bulunan örneğin içindeki gazı aldılar. TPD yöntemleri ile hazırladıkları örneklerde hidrojen adsorpsiyonunu ölçtüler ve 250-300 K arasında alışılmış desorpsiyon piklerinde dikkate değer bir artış buldular. Açık ve kapalı nanotüpler de adsorpsiyon kapasitesinin artışı gözlemlediklerinde ise nanotüplerin sadece % 0,05'ini içeren karbon kurumlarının, hidrojen ağırlığının yaklaşık % 0,005'ini adsorplayabildiğini hesapladılar. Böylece, Dillon ve arkadaşları adsorplanan saf hidrojenin ağırlıkça yalnızca % 10 olduğunu gözlemledikleri (Dillon et al., 1997).

1997'den sonra nanotüp üretme ve saflaştırma yöntemlerindeki gelişmelerle çok daha saf ve kaliteli nanotüpler elde edilmiştir. Örneğin, tek duvarlı nanotüpler lazer buharlaştırma yöntemi ile daha yüksek kalitede üretilmekte ve ağırlıkça % 20-50 tek duvarlı nanotüp yapısı içermektedir. Ye ve çalışma arkadaşları ilk olarak, lazer buharlaştırma yöntemi ile ürettikleri tek duvarlı nanotüplerin hidrojen adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişler ve 80 K sıcaklıkta ve ~40 atm (~30400 torr) basınçta bu nanotüplerin ağırlıkça ~% 8 hidrojen adsorpladığını tespit etmişlerdir.

Ye ve çalışma arkadaşları hazırladıkları ve saflaştırdıkları SWNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonunu ölçtüler (Ye et al., 1999). Tüpleri kesme ve ip yapılarını bozma amacı ile örnekler karbon, sıvı dimetilen formamit çözelti içinde tamamen askıda kalıncaya kadar ultrasonik bir banyoda tutulmuştur. Nanotüpler, seramik bir filtreye doğru vakum filtrasyon işlemiyle çıkarılmıştır. Bu ultrasonik banyoda tutulan materyalin yüksek çözünürlüklü TEM, High Resolution Electron Microscope (HRTEM)'i gösterir ki; 6 nm'den 12 nm'ye değişen ip çaplı arıtılmamış materyalleri ile karşılaştırılır ancak daha geniş boyut dağılımlı ve daha düzensiz saçak yığını, iplerdeki tek SWNT'lerin daha fazla sonlanmasına neden olmuştur. 220 °C'de 10 saatlik bir gaz boşaltma işleminden sonra hidrojen adsorpsiyonu, (desorpsiyon veya adsorpsiyondan dolayı hacimsel bir alan basınç değişim ölçümü yapan) Sieverts aparatları ile ölçülmüştür. Ne yazık ki adsorpsiyon, desorpsiyon ve gazın sıkışıp genişlemesinden oluşan termal etki bu metodun doğru sonuçlanmamasına yol açmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında, 300 K'de ve 160 bar basınç altında ve aynı zamanda düşük

sıcaklıkta 80K'de 130; 70; 4,5 ve 0,5 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir (Ye et al., 1999).

Liu ve arkadaşları, yarı devamlı ark buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve yaklaşık çapı 1,85 nm olan % 50-60 saflığa sahip SWNT'de ki hidrojen adsorpsiyonunu belirlemiştir (Liu et al., 1999). Kullandıkları ölçüm tekniği; sabit hacimde nanotüp içindeki hidrojenin zamana karşı basınç değişimini gözlemleyerek dengeye ulaşıldığında basınçtaki toplam azalmanın adsorbe edilen toplam hidrojen miktarına karşılık geldiğini belirten bir tekniktir. Sonuçlar, işlenmemiş, kısmi işlenmiş ve tamamen işlenmiş örnekler için ağırlıkça % 2, % 2,5 ve % 4 olarak bulunmuştur. Hidrojen depolama sırasında oluşan iki termal etkiden biri, depolama sırasındaki gaz sıkışmasıdır (10-12 MPa). Diğeri ise gaz adsorpsiyonudur. Bu iki termal etki egzotermiktir. Bu egzotermik etki yüzünden basınçta bir değişim olur bu da hidrojen adsorpsiyon miktarının olduğundan fazla gözükmesine neden olur. Hidrojen depolama sırasında oluşan bu iki termal etki sonuçlar yorumlanırken hesaba katılmak zorundadır (Zhu, et al., 2000).

4.6.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler

Zhu ve arkadaşları, nanotüpleri öğüttükten sonra asetilen hidrojen karışımını 900 °C'de katalitik ayrıştırma ile üç farklı örnek hazırlamışlardır. İlk örnek nitrik asit kullanılarak, ikincisi alkali çözeltisine daldırılıp 823 K'de yakarak, üçüncüsü ise iki saat argon içerisinde tutup 800 °C ile 1700 °C arasında ısıtılarak elde edilmiştir.

Nitrik asit işlemi safsızlıkları gidererek açık uçlu nanotüp oluşmasına sebep olmuş fakat yüzey, oksijen fonksiyonlarını arttırdığı için nanotüplerin adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. NaOH mükemmel bir çözücü maddedir ve nanotüplerin bir araya gelmesini engelleyerek yüzey alanlarını artırır. Yüksek sıcaklık işleminde özellikle 1700 °C'de en etkin gruplar ortadan kaldırılarak 100 atm ve oda sıcaklığında bu işlemlerin ayrı ayrı adsorpsiyon kapasiteleri, ilk örnek için % 2,67, ikincisi için % 4,12 ve üçüncü örnek için % 2,5 ve % 5,08 olarak ölçülmüştür.

Zhu karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu için sadece fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondan bahsetmiş ve ne adsorpsiyon mekanizmasından ne de ölçülen niceliklerden bahsetmiştir. Sadece amacının, yüzey işlemlerinin kirliliğini azaltmak ve nanotüplerde oluk oluşturmak olduğundan bahsetmiştir. Bu yüzey düzensizlikleri boyunca ve adsorbe olmuş hidrojen miktarının belli bir konsantrasyonu geçmesi sonucunda hidrojen molekülleri nanotüp katmanlarına difüzyon yoluyla geçer ve ağ elektronlarıyla etkileşime girer (Zhu, et al., 2000).

4.6.3. Alkali katkılı karbon nanotüpler

Chen ve arkadaşları 1999'da Li ve K katkılı nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin verilerini yayınladılar. Örneklerini CH₄'ün katalitik ayrıştırmasıyla elde etmişlerdi. Saflaştırma işleminden sonra neredeyse bütün katalizör parçacıkları ortadan kaldırılmış ve ürün 25-35 nm çapında ve MWNT şeklinde elde edilmiştir. Li ve K katkılanması Li ve K içeren karbonat ve nitrat bileşenleriyle CNT arasındaki katı-hal reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. X ışını foto elektron spektroskopisi yöntemi ile Li/C ve K/C oranının 1/15 olduğu ölçülmüştür. Hidrojen tutunması termogravimetrik analiz ile ölçülmüştür. Örnekler, saflaştırılmış hidrojen akımı içerisinde 873 K'e kadar ısıtılarak adsorbe olmuş su ve atıkların ortadan kaldırılmasını sağlamıştır. Li katkılı örnekler 300 K'e kadar soğutulmuş tekrar 873 K'e kadar ısıtılmıştır. 200 ve 400 °C'de 1 atm'de Li katkılanmış nanotüpler için % 20 hidrojen adsorpsiyonu ve K katkılı nanotüpler için 1 atm ve oda sıcaklığında % 14 olarak bulunmuştur (Chen et al., 1999).

Daha sonra Yang, bu verileri gözden geçirmiş ve aynı yöntemle katkılı nanotüpler hazırlayarak adsorpsiyon ve desorpsiyonu termogravimetrik analiz ile ölçmüştür. Hidrojen adsorpsiyonu ölçümü sırasında nemin ortadan kaldırılması için önem gösterilmesi gerektiğini vurgulamıştır. Nem ağırlığını arttırarak sonuçlarda hataya sebep olduğunu belirten Yang kurutma işleminden sonra Li katkılı nanotüpler için adsorpsiyonu % 2,5 ve K katkılı nanotüpler için % 1,8 olarak elde etmiştir. Bu sonuçlar, Pinkerton tarafından da elde edilerek doğrulanmıştır (Yang, 2000; Pinkerton et al., 2000).

4.7. Literatürde Yapılmış Diğer Deneysel Çalışmalar

Hidrojen, karbon nanotüplerde iki olası yerde depolanabilir. Bunlar tüpler arası boşluklar ve eğer uçları açıksa tüplerin içidir. Uçları fullerenlerle kapatılmış halde bulunan karbon nanotüplerinin sadece grafitte benzer dış tüp yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonu gözlenir ve bu da olası depolama potansiyelini düşürmektedir. Genel olarak tüplerin uçlarının açılması ile artacak yüzey alanına bağlı olarak hidrojen adsorpsiyonunun artması beklenmektedir (Rzepka et al.,1998; Anson et al., 2004a, 2004b).

Son yıllarda karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen depolanması üzerine deneysel pek çok çalışma yapılmıştır. (Dillon et al., 1997; Skolnik, 1997a, 1997b; Nutzenadel et al., 1999; Tanaka et al., 1999; Zidan et al., 2001). 2000 yılına kadar yapılan çeşitli deneysel çalışmalara ait karşılaştırmalı sonuçlar Tablo (4.3.)'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Karbon nano yapıları üzerinde hidrojen depolaması çalışmalarının sonuçları (1997-2000).

Malzeme	% H ₂ (ağırlıkça)	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)	Referanslar	Yıl
SWNT	5-10	133	0,04	Dillon et al.	1997
CNT	11,26	298	11,35	Chambers et al.	1998
Kılçık nanofiber	67,55	298	11,35	Chambers et al.	1998
Grafit	4,52	298	11,35	Chambers et al.	1998
SWNT	0,41	298	-	Nutzenadel et al.	1999
SWNT	7,7	80	0,32	Ye et al.	1999
SWNT	4,2	298	12	Liu et al.	1999
Karbon nanofiber	12,38	77	12	Fan et al.	1999
K kat. MWNT	14	473-673	0,1	Chen et al.	1999
Li kat. MWNT	20	473-673	0,1	Chen et al.	1999

Chambers ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen yüksek hidrojen depolama kapasiteleri diğer araştırmacıların da ilgisini çekmiştir. Chambers ve arkadaşları; farklı karbon nano yapılarda da hidrojen depolama kapasitelerinin değerlerini açıklamışlardır. 11,35 MPa basınçta uygulanan hidrojen gazı oda sıcaklığında (298°K) absorblanmıştır. Hidrojen depolama kapasitesi karbon nanotüpler için kütleli olarak % 11,26, herringbone (çapraz yapılı) karbon nanotüpler için kütleli olarak % 67,55, plaka yapılı karbon nanotüpler için ağırlıkça % 53,68 ve grafit için kütleli olarak % 4,52 olarak bulunmuştur (Chambers et al., 1998). Bu kadar yüksek değerler araştırmacıların konuya daha da eğilmelerine sebep olmuştur. Maalesef 2002'ye kadar hiç kimse bu sonuçları ne deneysel olarak ne de simülasyon çalışmaları ile tekrarlayamamıştır.

Nützenadel ve arkadaşları ise; elektrokimyasal yöntemlerle SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen depolama miktarlarını belirlemiş ve % 0,41 değerini elde etmiştir (Nützenadel, et al., 1999).

Fan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı karbon nano fiberleri üzerinde hidrojen depolanmasına ait % 10,03 ile % 12,38 arasında oldukça yüksek değerler elde edilmiştir (Fan et al., 1999). Chen ve arkadaşları; lityum ve potasyum yüklenmiş karbon nanotüplerinin metal hidrürler üzerinde ve düşük sıcaklıklarda hidrojen adsorpsiyon uygulamalarına oranla oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda daha yüksek depolama kapasitelerine sahip olduğunu belirtmişlerdir (Chen et al., 1999). Bu yüksek depolama kapasitelerini, uçların açık olmasına ve alkali metallerin katalizör etkilerine bağlamaktadırlar.

Karbon nanotüpler üzerinde hidrojen adsorpsiyonu kinetiğinin incelendiği çalışmalar literatürde çok fazla mevcut değildir. Tablo 4.3.'de verilen yüksek depolama kapasiteleri ile ilgili olarak 2000 yılından sonra pek çok deneysel çalışma yapılmış ve bunların değerlendirmesi Tablo (4.4.)'te verilmiştir.

Poirier ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan bir başka çalışmada karbon nano fiberlerinde hidrojen adsorpsiyonu, BET yüzey alanı ve X-ray difraksiyon ölçümleri ile

gerçekleştirilmiş. 77-295 K sıcaklık, 0,1-10,5 MPa basınç aralığında, oda sıcaklığında karbon nano fiberlerin 10,5 MPa basınçta ağırlıkça % 0,7 adsorplandığı bulunmuştur. Farklı nikel-bakır oranlarının katalizör parçacığı olarak bulunmasında kristal yapıda ve yüzey alanında değişikliklere yol açtığı bulunmuştur. Bu tür malzemelerde genel olarak hidrojen adsorpsiyonunda yüzey alanı ile tutunan hidrojen arasında bir ilişki bulunamadığı belirtilmiştir (Poirer et al., 2001).

Shiraishi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; SWCNT dalları ve taneciklerinden moleküler hidrojen desorpsiyonunun 350 K sıcaklıkta sıcaklık programlı desorpsiyon (Temperature Programmed Desorption, TPD) metodu ile yapıldığı belirtilmiştir. Temiz SWCNT'lerin elde edilmesinden ve verilen sıcaklıkta hidrojenin desorpsiyonunda saflaştırılmasından sonra NaOH ile yapılacak işlemlerin önemi çalışmada ayrıca belirtilmiştir. SWCNT örneklerinde tüp içi boşlukların hidrojen molekülünün depolanmasında en önemli yer olduğu bu çalışmada bulunan diğer bir sonuç olarak belirtilmiştir (Shiraishi et al., 2002).

Quikun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; oda sıcaklığında ve ortam basıncında karbon nanotüpler üzerinde hidrojen depolama kapasiteleri ölçülmüştür. Ark deşarj metodu ile elde edilen karbon nanotüpler ile ortam basıncı ve oda sıcaklığında hidrojen depolanmasının 25 saatin üzerinde süren yavaş bir işlem olduğu ve hidrojen depolama kapasitesinin düşük olduğu belirtilmiştir. Karbon nanotüp filmleri veya Si üzerindeki karbon nanotüplerinin daha yüksek performans gösterdiği, kimyasal buhar depolama ile elde edilen karbon nanotüp filmlerinin hidrojen depolaması için uzun bir süre gerekse de % 8 hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu, ayrıca katalitik bozunma ile elde edilen filmlerde ise daha yüksek sonuçlar bulunduğu belirtilmiştir (Quikun et al., 2002).

Kiyobayashi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbon kökenli malzemeler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait depolama kapasitesinin hassas olarak ne şekilde tespit edileceği çalışılmıştır. Kullanılan malzemeler aktif karbon, yüksek yüzey alanlı aktif karbon, Pt (Platin) parçacıkları yüklenmiş aktif karbon ve buharda büyütülmüş karbon nano fiberleridir. Hidrojen ve helyumla yapılan adsorpsiyon ve

desorpsiyon deneyleri 35 °C’de gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan ve desorplanan hidrojen miktarının helyuma göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarının tersinir olduğunu gösterdiği, buharda büyütülmüş karbon nano fiberlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitelerinin aktif karbon kadar olmadığını gözlemlendiği belirtilmiştir (Kiyobayashi et al., 2002).

Kajiura ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; ticari olarak satılan SWCNT’lerin hidrojen depolama kapasitelerini 8 MPa basınç altında ve oda sıcaklığında volumetrik olarak ölçmüş ve ağırlıkça % 0,43 değerine ulaştıklarını belirtmişlerdir (Kajiura et al., 2003).

Shaijumon ve Ramaprabhu farklı sentez yöntemleri ile elde ettikleri, saflaştırdıkları ve ön HF (Hidrojen Florür) ile muamele edip oksitledikleri MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen depolama kapasitesini ağırlıkça % 3,3 olarak bulmuşlardır (Shaijumon and Ramaprabhu, 2003).

Smith ve arkadaşları ise; 873 K’de CO₂ ile aktifleştirdikten sonra 973 K’de helyum veya hidrojen atmosferinde ısıtılardan geçirilmiş SWCNT örneklerinin hidrojen depolama kapasitesinin üç kat artarak % 1,2’ye ulaştığını bildirmişlerdir (Smith et al., 2003).

Gundiah ve arkadaşları farklı ön işlemlerden geçirilen ve farklı yöntemlerle elde edilen birden çok SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen depolama çalışmalarını 300 K’de gerçekleştirmiş, en yüksek depolama kapasitesini % 3,7 ile asit işleminden geçirilmiş MWCNT örnekleri ile elde ettiklerini bildirmişlerdir (Gundiah et al., 2003).

Ci ve arkadaşları çalışmalarında; amorf karbon nanotüpleri üzerinde muhtemel fonksiyonel grupları uzaklaştırmak için 1700-2200 °C’de argon atmosferinde 120 dakika boyunca ısıtılardan uygulamışlar ve oda sıcaklığında 10 MPa basınçta ağırlıkça % 1,29’dan 3,98’e kadar hidrojen depolama kapasitesinde artış olduğunu bildirmişlerdir (Ci et al., 2003).

Çok duvarlı karbon nanotüplerinin iç çaplarının ne kadar büyük olursa o kadar iyi bir hidrojen depolama kapasitesi elde edileceği Hou ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada; deneysel olarak ortaya konulmuştur. MWCNT örnekleri üzerinde 29 K sıcaklık, 13 MPa basınçta gerçekleştirilen deneysel çalışmada % 4,6 hidrojen adsorplama ve % 3,2 desorplama kapasitelerine ulaşıldığı bildirilmiştir (Hou et al., 2003).

Karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonunda geometriden çok yüzey alanının etkisinin araştırıldığı çalışmada ısıl işleminden geçen MWCNT örneklerinin 77 K'de % 0,45 oranında hidrojen depoladığı bulunmuştur (Zhou et al., 2003).

Gao ve arkadaşları; yüksek yüzey alanlı aktif karbon, açık uçlu, kapalı uçlu MWCNT ve SWCNT üzerinde 77 K'de ve oda sıcaklığında karşılaştırmalı deneyler gerçekleştirmişlerdir. Açık uçlu MWCNT örnekleri üzerinde 77 K'de % 6,46 ve oda sıcaklığında % 1,12 depolama kapasitesine ulaşmışlardır (Gao et al., 2003).

Tarasov ve arkadaşları çalışmalarında; saflaştırılmış SWCNT örnekleri üzerinde tersinir hidrojen adsorpsiyonunu 77 K ve 25 bar'da % 2,4 olarak bulmuş, basınç 35 bar'a çıkarıldığında ise bu değerlerin ikiye katlandığı görülmüştür. 1,4 nm çapındaki nanotüp örneklerinde 1,2 nm çapındakilere oranla daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine ulaşıldığı bildirilmiştir (Tarasov et al., 2003).

Sudan ve arkadaşları çalışmalarında; SWCNT ve MWCNT örneklerinde hidrojen desorpsiyonunu sıcaklığa bağlı olarak incelemişler, 90 K'de desorpsiyon piki gözlemlemişlerdir. Hidrojen adsorpsiyonunun iç yüzeylerde ve diğer mevcut karbon yapılarında gerçekleştiğini, desorpsiyonun ise yüzey alanı ile doğru orantılı olduğunu belirtmişlerdir (Sudan et al., 2003).

Liu ve arkadaşları; MWCNT örneklerinin mikro yapılarının mekanik olarak öğütülmesinin hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırmış, MgO ile birlikte öğüttüğü MWCNT örnekleri üzerinde H₂ adsorpsiyonu miktarını oda

sıcaklığında ve 8-9 MPa basınç altında % 0,69 olarak bulunduğunu bildirmişlerdir (Liu et al., 2003).

Zhang ve arkadaşları; MWCNT örneklerinin hidrojen depolama kapasitesini 10 MPa basınç altında % 5 olarak belirlemiştir. Üretim esnasında kullanılan LaNi_5 'in hidrojen depolamada olumlu bir etkisinin bulunmadığını, ancak hidrojen depolanmasını hızlandırabileceğini belirtmişlerdir (Zhang et al., 2003).

Bacsa ve arkadaşları; literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak; asit ile yıkama ve inert gaz atmosferinde ısıl ön işlemlerin adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü, oda sıcaklığında 10 MPa basınç altında örnekler üzerinde % 0,5'lik maksimum ulaşıldığını bildirmişlerdir (Bacsa et al., 2004).

Yamanaka ve arkadaşları; hidrojenin hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonu ile ilgili deneysel olarak çalışmış, MWCNT örneklerinde % 8,6'lık ısıl desorpsiyon değerlerine ulaşmışlardır. 773 K sıcaklıkta gerçekleşen desorpsiyon sıcaklığının Pt ve Ni kaplı MWCNT örneklerinde hidrojen depolama kapasitesinin düşmesine sebep olduğunu belirlemiştir (Yamanaka et al., 2004).

Poirier ve arkadaşları başka bir çalışmalarında; SWCNT örneklerinde 1 bar basınç altında oda sıcaklığında % 0,2 ve 77 K'de % 4'lük hidrojen adsorpsiyon kapasitelerine ulaşmışlar, SWCNT'lerin özgün yapısının ve dallanmasının hidrojen adsorpsiyonunu artıracığını belirtmişlerdir (Poirier et al., 2004).

Callejas ve arkadaşları; 623 K'de hidrojen ile indirgenme işlemine tabi tutulmuş örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyonunun, saf SWCNT örneklerine oranla % 40 oranında arttığını belirtmektedirler (Callejas et al., 2004).

Anson ve arkadaşları; 77, 87 ve 298 K sıcaklıklarında SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyon izotermelerini elde etmişler, sırası ile % 1,58, 1,15 ve 0,02'lik adsorpsiyon kapasitelerine ulaştıklarını bildirmişlerdir (Anson et al., 2004b).

Schimmel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; aktif kömür, karbon nano fiberleri, tek duvarlı karbon nanotüpleri ve elektron ısınması ile uçları açılmış tek duvarlı karbon nanotüplerinin hidrojenle etkileşimi incelenmiş, 77 K'de yüzey alanları ile doğru orantılı olarak depolama kapasitesinin arttığı bulunmuştur (Schimmel et al., 2004).

Takagi ve arkadaşları; adsorplanan hidrojen miktarının adsorbentin mikro gözenek hacmi ile doğru orantılı olduğunu belirterek 0,1 MPa basınç ve 77 K sıcaklıkta % 0,8 oranında bulunan hidrojen adsorplama kapasitesinin, örneklerin nitrik asit ile işlenmesi sonucunda % 1,8 değerine ulaştığını bildirmişlerdir (Takagi et al., 2004).

Zuttel ve arkadaşları ile Lawrance ve Xu çalışmalarında; hidrojen depolama kapasitesi ile yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir (Zuttel et al., 2004).

Ning ve arkadaşları; MWCNT örneklerinin hidrojen gazı salınım oranları ile ilgili yapmış olduğu çalışmalarında, nitrik asit ile yıkanmış ve ısıtılmış (473 K) geçirilmiş örneklerde hidrojen gazı salınımının düşük olduğunu, gaz salınım kapasitesinin artan basınç ile doğru orantılı olduğunu söylemişlerdir. Oda sıcaklığında % 0,30 hidrojen desorpsiyonu sağlanırken, 77 K'de bu değer % 2,27'ye ulaştığı bildirilmiştir (Ning et al., 2004).

Shiraishi ve arkadaşları çalışmalarında; SWCNT örneklerini aktifleştirilerek hidrojen adsorpsiyonu için üç farklı gözenek boyutunda numuneler hazırlamış ve oda sıcaklığında % 0,3-0,4 oranında kapasitelere ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir modeli ile açıklanmıştır. Tüplerin iç gözeneklerinin daha yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu ve yüksek sıcaklıkların hidrojenin fiziksel adsorpsiyonunu artırdığı belirtilmiştir (Shiraishi et al., 2004).

Tablo 4.4. 2000- 2005 yılları arası karbon nano yapılar üzerindeki çalışmalar.

Malzeme	% H ₂ (ağırlıkça)	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)	Referanslar	Yıl
SWCNT	6,5	300	16	Yin et al.	2000
MWCNT	0,25	300	0,1	Wu et al.	2000
Li kat. MWCNT	2,5	473-600	0,1	Yang	2000
K kat. MWCNT	1,8	300	0,1	Pinkerton et al.	2000
MWCNT	5	300	10	Li et al.	2001
Karbon nanofiber	0,7	295	10,5	Poirer	2001
CNT film	8	Oda sıcaklığı	Ortam basıncı	Quikun	2002
SWCNT	0,43	Oda sıcaklığı	8	Kajiura et al.	2003
MWCNT	3,3	298	100 bar	Shaijumon ve Ramaprabhu	2003
Kimyasal aktiflenmiş SWCNT	1,2	74	48 bar	Smith et al.	2003
MWCNT (asitle işlenmiş)	3,7	300	145 bar	Gundiah et al.	2003
Isıl işlenmiş MWCNT	3,98	Oda sıcaklığı	10	Ci et al.	2003
MWCNT	4,6	293	13	Hou et al.	2003
MWCNT	0,45	77	10	Zhou et al.	2003
Açık uçlu MWCNT	6,46 1,12	77 Oda sıcaklığı	1 bar -	Gao et al.	2003
SWCNT	2,4	77	25 bar	Tarasov et al.	2003
MgO ile öğütülmüş MWCNT	0,96	Oda sıcaklığı	8-9	Liu et al.	2003
MWCNT	5	Oda sıcaklığı	10	Zhang et al.	2003b
SWCNT	0,5	Oda sıcaklığı	10	Basca et al.	2004
MWCNT	8,6	-	-	Yamanaka et al.	2004
SWCNT	0,2 4	Oda sıcaklığı 77	1 bar	Poirer et al.	2004
SWCNT	3	77	300 torr	Callejas et al.	2004
KOH ile aktifleştirilmiş SWCNT	1,58 1,15 0,02	77 87 298	-	Anson et al.	2004a, 2004b
SWCNT Nitrik asit ile işlem görmüş	0,8 1,8	77	0,1	Takagi et al.	2004

Zacharia ve arkadaşları tarafından; oda sıcaklığında paladyum ve vanadyum yüklenmiş CNT örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri Sievert aleti ile ölçülmüş ve hidrojen depolama kapasitelerinin saf örneklere oranla %30 daha fazla olduğu bulunmuştur (Zacharia et al., 2005).

Hirscher ve Panella tarafından; özgün yüksek yüzey alanlı nano yapılara ait hidrojen adsorpsiyonu özellikleri oda sıcaklığında ve 77 K'de araştırılmış ve özgün yüksek yüzey alanı ile depolama kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki olduğu belirtilmiştir (Hirscher and Panella, 2005).

Shaijumon ve Ramaprabhu saflaştırılmış karbon nanotüpler üzerinde ısıl ve asit tavlama uygulayarak 298 K'de maksimum hidrojen depolama kapasitesini, ağırlıkça % 2,1 olarak bulmuşlardır. (Shaijumon and Ramaprabhu, 2005).

Yoo ve arkadaşları, depolanan hidrojen miktarını sıcaklık programlı desorpsiyon yöntemi ile ölçmüş, La ve Co katalizörleri kullanılarak hazırlanmış CNT örneklerinde atmosfer basıncında ağırlıkça % 1,5'lik bir hidrojen depolama kapasitesi elde etmişlerdir (Yoo et al., 2005).

Zhou, asit aşındırma, termal oksidasyon ile saflaştırdığı açık uçlu nanotüplerinin saflığı yaklaşık %75'tir. Bu nanotüplerdeki hidrojen depolama kapasitesi, 2,5 MPa ve karyojenik sıcaklıklarda ağırlıkça % 2,4'lük bir değer elde etmiştir (Zhou, 2005).

Fan ve arkadaşları saflaştırdığı SWNT ve MWNT örnekleri üzerinde hidrojen tutunum kapasitesini hacimsel metot ile ölçmüş, oda sıcaklığı ve 15,2 MPa'lık bir basınç altında her iki malzeme içinde ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesini % 1,5'den az olarak bulmuştur (Fan et al., 2006).

Rakhi ve arkadaşları CVD yöntemi ile ürettikleri hidrit katalizörlü MWNT'leri asit ve sıcaklık işlemleri ile saflaştırmış ve hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin saflaştırma ile arttığını ancak, sıcaklık ile azaldığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri maksimum hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça % 3,5'tir (Rakhi et al., 2008).

Garcia ve arkadaşları hidrojen adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar yapmış ve karbonsu materyallerin hidrojen depolamak için uygun olmadığını, çünkü belirli bir kimyasal olmadan oda sıcaklığı ve ortam basıncında hidrojen depolama kapasitelerinin % 0,5'i geçmediğini belirtmişlerdir (Garcia et al., 2008).

Reddy ve arkadaşları saflaştırılmış ve Pt ile katkılanmış SWNT üzerinde yaptığı hidrojen adsorpsiyon çalışmasında Pt ile katkılanmış ve katkılanmamış, açık uçlu SWNT'lerin hidrojen tutma kapasitelerini karşılaştırmış ve Pt katkılama ile hidrojen tutunumunun önemli ölçüde arttığını belirtmiştir. Reddy ve arkadaşları bu çalışmada Pt katkılanmış SWNT'ler de 125 K ve 7,8 MPa'lik basınçta ağırlıkça % 3,03'lük bir değer elde etmişlerdir (Reddy et al., 2008).

Sankaran ve arkadaşlarının eşit çaplı olarak ürettikleri boron içerikli karbon nanotüpler üzerinde yapılan hidrojen depolama çalışmasında çeşitli kimyasal ortamlar için maksimum hidrojen depolama kapasitesinin 8 MPa basınç ve oda sıcaklığında ağırlıkça % 2 olarak elde edilmiştir (Sankaran et al., 2008).

Bulyarskii ve arkadaşlarının karbon nanotüpler üzerine kimyasal adsorpsiyon üzerine yaptıkları teorik çalışmada karbon nanotüplerin hidrojeni kimyasal olarak maksimum ağırlıkça % 4 oranında adsorplayabileceğini belirtmişlerdir. Bu değere ise yüksek hidrojen basıncını ve adsorpsiyon süresini düşürmek için yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilineceğini belirtmişlerdir (Bulyarskii et al., 2009).

Suttisawat ve arkadaşları, ürettikleri MWNT'ler ile Pd ve V ile katkılanmış CNT'lerin hidrojen sorpsiyon kapasitelerini kıyaslamış, -196 °C ve oda sıcaklığında 6,5 MPa'lik bir basınç altında volümetrik metot kullanarak ölçümler almıştır. Karbon kaynağı olarak LPG ve katalizör olarak LaNi₅ kullanarak CVD yöntemi ile ürettikleri CNT'leri metal katkılamadan önce oksidasyon ile saflaştırmışlardır. Elde edilen maksimum hidrojen tutma kapasitesi -196 °C'de ağırlıkça % 1,21 iken Pd ile katkılanan CNT için % 0,37, V ile katkılanan CNT için % 0,4 olmuştur (Suttisawat et al., 2009).

MWNT'leri gümüş metali ile katkılayan ve hidrojen depolama kapasitelerini volümetrik metot ile ölçen Rather ve arkadaşları, 298 K sıcaklık ve 2,3 MPa'lık basınçta gümüş katkılama ile MWNT'lerin hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlıkça % 0,86 ulaştığını belirtmişlerdir (Rather et al., 2009).

Viswanathan ve arkadaşları ayrık atomlar ile katkılanan CNT'lerin hidrojen tutma üzerindeki etkisini araştırmışlar, 300 K ve 8 MPa basınçta B katkılı CNT'lerde maksimum hidrojen tutma kapasitesini ağırlıkça % 2 olarak elde etmişlerdir (Viswanathan et al., 2009).

Chen ve arkadaşları MWNT, SWNT, ve GNF'ler üzerine yaptığı araştırmalarda bu malzemelerin hidrojen fizisorpsiyon kapasitelerinin 7,5 MPa basınçta ağırlıkça % 1,38 ve %1,41 arasında olduğunu göstermiştir. Dahası bu materyallerin ortam sıcaklığında güçlü birer hidrojen adsorplayıcı olmadıklarını ve ağırlıkça % 0,5'ten daha az hidrojen adsorplayabildiklerini belirtmiştir. Ayrıca bu materyaller için 77 K ve 7,5 MPa basınç altında ağırlıkça % 1'den daha az hidrojen adsorplayabildikleri belirtilmiştir (Chen et al., 2010).

2005 ve 2010 yılları arasında yapılan karbon nanotüplerde hidrojen depolama çalışmaları Tablo (4.5.)'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. 2005 yılından günümüze yapılan hidrojen depolama çalışmaları.

Malzeme	% H ₂ (ağırlıkça)	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)	Referanslar	Yıl
CNT'ler	2,1	298	10	Shaijumon and Ramaprabhu	2005
Kusurlu CNT'ler	1,5	573	0,1	Yoo et al.	2005
SWNT'ler	2,4	123	2,5	Zhou	2005
SWNT ve MWNT'ler	<1,5	298	15,2	Fan et al.	2006
Hidrit katalizörlü MWNT'ler	<3,5	143	7,5	Rakhi et al.	2008
CNT'ler	0,5	300	<7	Garcia et al.	2008
Pt-kat. SWNT'ler	3,03	125	7,8	Reddy et al.	2008
BCNT'ler	<2	298	8	Sankaran et al.	2008
CNT'ler	4	-	-	Bulyarskii et al.	2009
MWNT'ler	<1,21	77	6,5	Suttisawat et al.	2009
Pd kat. MWNT'ler	0,37	77	6,5		
V kat. MWNT'ler	0,4	77	6,5		
Pd kat MWNT'ler	0,125	298	6,5	Suttisawat et al.	2009
V kat MWNT'ler	0,1	298	6,5		
Ag kat. MWNT'ler	<0,86	298	2,3	Rather et al.	2009
B kat. CNT'ler	<2	300	8	Viswanathan et al.	2009
MWNT, SWNT ve GNF'ler	<1	77	7,5	Chen et al.	2010

5. SONUÇ

Hidrojenin karbon nanotüplerde depolanması konusunda birçok problem göze çarpmaktadır. Öncelikle hidrojenin yakıt olarak diğer fosil kaynaklarının önüne geçebilmesi için üretimi, taşınımı ve depolanma maliyetlerinin diğerlerine göre düşük olması şarttır. İkinci olarak, karbon nanotüplerdeki hidrojen adsorpsiyonunu incelediğimizde nanotüplerdeki adsorpsiyon hidrojen depolama için yeterlidir sorusu ile karşılaşırız.

SWNT'nin saflaştırma işlemlerini, uçlarının açılışını ve sentezinin sonuçlarını düşündüğümüzde “belki” cevabını verebiliriz. Ark deşarj sentezi şimdilik güvenilir durumdadır, fakat diğer yandan verim açısından saflaştırma çözümü zor bir problemdir. Örneklerin sayısı güvenilir bir deney gerçekleştirebilmek için yetersizdir sadece adsorbentın depolama kapasitesi bakımından yeterlidir. Bu yüzden öncelikle yeterli miktarda örnek üretebilmemiz gerekmektedir. İkinci olarak, nanotüplerin uçlarının açılması hidrojen moleküllerinin tüpün içerisine girmesi için oldukça önemlidir çünkü moleküller, karbon atom hegzagonlarından geçemezler. Bu durumda sadece nanotüp duvarlarında ve ara boşluklarda tutunum olur bu da yeterli depolama miktarına ulaşamamız anlamına gelir.

Farklı araştırmacılar tarafından elde edilen hidrojen adsorpsiyon değerleri çeşitlilik göstermektedir. Çünkü çok az ve tekrar üretilmeyen karakteristiklerdeki örnekleri kullanmaktadırlar. Daha düzgün sonuçlar elde etmek istiyorsak; üretim işini aynı şartlar altında çok miktarda numunelerle yapılması gerekmektedir.

Bazı araştırmacılar tarafından; gerek deneysel olarak gerekse Monte Carlo simülasyonları tarafından, karbon bazlı materyallerde depolanabilen hidrojen miktarı göz önüne alındığında az önceki sorunun cevabı “evet” olabilir. Bu simülasyonlar uygun nanotüp çapları ve demetlerdeki nanotüp arasındaki boşluklar sayesinde hidrojen adsorpsiyonunun optimize edilebileceğini göstermektedir. İyi ölçeklendirilmiş, katkısız açık uçlu nanotüplerde çalışılmış bir Monte Carlo simülasyonu hesaplamasını ele alacak olursak, eğer adsorbsiyon deneyleri için hidrojen erişebilirliği ve sayısız

açıklıklar içeren yüksek saflıklı nanotüp örneklerinden yeterli miktarda olduğunda benzer sorulara eksiksiz bir biçimde cevap olacaktır.

Bu konu hakkında 2001 yılından önce yapılmış deney sonuçlarına bakıldığında hidrojen adsorpsiyon değerleri oldukça yüksek gözükmektedir. Fakat bu sonuçları 2001 yılından sonra hiç göremeyişimiz; bize yapılan bu deneylerin adsorpsiyon değerleri ölçümlerinde hatalar yapılmış olabileceğini göstermektedir. Bu yıllardan günümüze kadar olan çalışmalarda ise; karbon nanotüpler için hidrojen adsorpsiyon değerlerinin enerji departmanı (Department of energy, DOE) tarafından hedeflenen değerlere ulaşamadığı açıkça görülmektedir.

Yine de yüksek saflıkta, yeterli miktarda, istenilen çap ve uzunluklarda nanotüp üretimi gerçekleştirilebilirse; hidrojenin depolanmasında istenilen hedefe ulaşılabilir. Yakın gelecekte; nanotüp üretimindeki tekniklerin gelişimi sayesinde hem istenilen özelliklerde hem de daha ucuz olarak nanotüp üretimi gerçekleştirilebilecektir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Hidrojen, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup; renksiz, kokusuz ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Hidrojenin bu özellikleri nedeniyle, günümüzdeki enerji kaynakları, çevresel kirlilik ve yükselen enerji taleplerine çözüm olma konusunda önemli bir adaydır. Hidrojen enerjisi, yüksek ısı değeri ve çevreyi kirletmemesi nedeniyle fosil yakıtların yerini alacak en önemli alternatif enerji kaynağıdır. Yakın bir gelecekte, hidrojenle çalışan araçlar ve güç santralleri yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanacaktır. Bu nedenle, ülkemizde hidrojen ile ilgili araştırma-geliştirme çalışmalarının hızlandırılması ve bu çalışmaların desteklenmesi gerekmektedir.

Birim kütle başına en fazla kimyasal enerjiye sahip bir yakıt olmasına rağmen, en hafif madde olması nedeniyle, depolanmasında ciddi anlamda bir problem söz konusudur. Günümüzde büyük tutarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem arayışı sürmektedir.

Karbon yapıları malzemelerde, özellikle karbon nanotüp ve depolama teknolojileri küçük bir hacimde çok fazla miktarda hidrojen depolamaya olanak tanıdığı için gelecek vadetmektedir. Özellikle yüksek saflıkta nanotüplerin ucuz bir şekilde elde edilmesi ile ilgili araştırmalar yoğun olarak devam etmektedir.

Hidrojen depolama temiz yakıt hidrojen ekonomisinin gelişmesinde anahtar bir role sahip olduğundan; depolama teknolojilerinin şu anda buna odaklanmış olması hiçte şaşırtıcı bir durum değildir. Bu çerçeveden bakıldığında, nano yapıları karbon materyaller, diğer tüm depolama metotlarına kıyasla önemli ticari avantajlar sunmaktadır. Bazı nano yapıları depolama materyalleri, özellikle mikro gözenekli karbon nanotüpler, şu anda teoriksel test metotları, deneysel tutarlılıkları, iyi geri dönüştürülebilirliği, uygun kinetik davranışları ve arttırılmış kapasiteleri ışığında en iyi hidrojen depolama araçları olarak kabul edilmektedir.

Tüm bu cesaret verici gelişmelere rağmen şu an nano materyal teknolojileri DOE tarafından belirlenen ağırlıkça % 6,5'lik hidrojen depolama hedefine ulaşılmış

değildir. Çelişkili sonuçlar nedeniyle nanotüplerde depolanabilecek hidrojen miktarının güvenilir tarzda tespiti amacıyla, tüm Avrupa genelinde üniversite ve araştırma enstitüleri nezdinde bir ortak program başlatılmıştır İlk resmi sonuç, Haziran 2001'de açıklanmış ve tek duvarlı tüpler için geri dönüşümlü depolama miktarı ağırlıkça % 1 olarak rapor edilmiştir.

Bu yüzden, hidrojen depolama kapasiteleri ve kinetikleri, karbon bazlı materyallerde hidrojenin tutunma problemleri ise bilim adamları tarafından hala çözülmesi gereken problemler olarak aşağıda belirlenmiştir:

- Karbon nano yapıların seri üretimi kontrollü ve makul bir maliyetle elde edilmelidir.
- CNT saflaştırılması, geliştirme ve ön hazırlık yöntemleri optimize edilmeli ve açık uçlu tüplerde hidrojen depolama kapasitesi arttırılmalıdır.
- Hidrojenin adsorpsiyon ve desorpsiyonu için özellikle mikro yapılı yüzey ve gözenek yüzeyleri hakkında daha fazla bilgi edinilmeli ve nanotüplerin mikro yapıları aydınlatılmalıdır.
- Hacimsel depolama kapasitenin nasıl geliştirilebileceği araştırılmalıdır.
- Karbon nanotüplerin adsorpsiyon, desorpsiyon işlemleri, termodinamikleri, kinetikleri ve dönüşümleri araştırılmalıdır.
- Ortalama seviyede hidrojen depolayabilen uygun karbon nanotüp modelleri dizayn edilmelidir.

Yukarıda yapılan değerlendirme, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın tarzda kullanılabilmesi örneğin toplu taşıma amaçları için yakıt pillerine dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır. Hidrojenin bugün için geçerli uygulama

alanları ulusal şebekeden uzak alanlarda izole enerji sistemlerin oluşturulmasıdır. Bu sistemler güneş/rüzgar kaynaklı enerji üretimi, takiben bu enerjinin hidrojen olarak depolanması ve hidrojenin gerektiğinde yakıt pillerinde “yakılması” ile elektrik enerjisinin üretilmesidir. Diğer geçerli bir alan taşınabilir enerji kaynağı uygulamalarıdır. Bu uygulamalar halen kullanılmakta olan pillerin güç ve ömür olarak geliştirilmiş versiyonu olarak yaygın kullanım potansiyeli göstermektedir. Tüm bu uygulamalarda hidrojenin etkin, kolay ve güvenilir tarzda depolanması büyük önem taşımaktadır. Hidrojenin mevcut koşullarda pahalı olması, depolanmanın fazla maliyet gerektirmeksizin gerçekleştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Var olan alternatiflerin fiziksel (gaz veya sıvı halde tanklarda veya nanotüplü sistemlerde) veya kimyasal (hidrürler, katı veya sıvı) yöntemlerden hangi çizgide gelişeceği her bir çizgide oluşacak teknolojik gelişmelere bağlı olarak, maliyet temelli, şekillenmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Açıköz V., 2009, “Geleceğin Enerjisi Hidrojen”, kimya mühendisliği dergisi, sayı:173, s. 35-36.
- Aiello, R., Sharp, J.H. ve Matthews, M.A., 1999, “Production of Hydrogen from Chemical Hydrides via Hydrolysis with Steam”, International Journal of Hydrogen Energy, 24, pp: 1123-1130.
- Ajayan P.M. and Ebbesen T.W. 1997, “Nanometre-size tubes of carbon” , Report Programming Physics 60, pp: 1025-1062.
- Ajayan, P. M. and Zhou, O. Z. 2001, “Carbon Nanotubes”, Applied Physics, Vol.80, pp: 391-425.
- Alexandrescu, R., Crunteanu, A., Morjan, R. E., Morjan, I., Rohmund, F., Falk, L. K. L., Ledoux, G., and Huisken, F., 2003, “Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted chemical vapour deposition”, Infrared Physics & Technology, 44, (1), pp:43-55.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Pettilo, P.J. and Binder, M., 2000, “An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst”, Journal of Power Sources, 85, pp: 186-189.
- Anazawa, Kazunori, Shimotani, Kei, Manabe, Chikara, Watanabe, Hiroyuki, and Shimizu, Masaaki, 2002, “High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field”, Applied Physics Letters, 81, (4).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Anson, A., Callejas M.A., Benito, A.M., Maser, W.K., Izquierdo, M.T., Rubio B., Jagiello, J., Thommes, M., Parra, J.B. and Martinez, M.T. (2004a), "Hydrogen Adsorption Studies on Single Wall Carbon Nanotubes", Carbon, Vol.42, pp: 1243- 1248.
- Anson, A., Jagiello, J., Parra, J.B., Sanjuan, M.L., Benito, A.M., Maser, W.K. and Martinez, M.T. (2004b), "Porosity, Surface Area, Surface Energy and Hydrogen Adsorption in Nanostructured Carbons", Journal of Physical Chemistry B, Vol.108, pp.15820-15826.
- Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grünwald W., 2001, "Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells", Fuel Cells Bulletin, Vol.4, Issue.38, pp: 9-12.
- Bacsa, R., Laurent, C., Morishima, R., Suzuki, H. and Lay, M. L., 2004, "Hydrogen Storage in High Surface Area Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Chemical Vapor Deposition", Journal of Physical Chemistry B, Vol.108, pp: 12718-12723.
- Balasubramanian K. and Burghard M., 2005., "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", Small, 1, No. 2, pp: 180-192.
- Baykara, Z.S. ve Figen, H.E., 2003, "Seyir halinde hidrojen üretimi", II. Ulusal Hidrojen Kongresi Ankara, s. 99-105.
- Bolshakov, A. P., Uglov, S. A., Saveliev, A. V., Konov, V. I., Gorbunov, A. A., Pompe, W., and Graff, A., 2002, "A novel CW laser-powder method of carbon single-wall nanotubes production", Diamond and Related Materials, 11, (3-6).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bulyarskii S.V., Basaev A.S., 2009, “Chemisorption of hydrogen by carbon nanotubes”, *Technology Physics*, vol.54, pp: 1612–1617.
- Bundly, F., P., 2003, “Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus”, *Journal of Chemical Physics*, 38, pp: 631-643.
- Callejas, M.A., Anson, A., Benito, A.M., Maser, W., Fierro, J.L.G., Sanjuan, M.L. and Martinez, M.T., 2004, “Enhanced Hydrogen Adsorption on Single-wall Carbon Nanotubes by Sample Reduction”, *Materials Science Engineering B*, Vol.108, pp: 120-123.
- Canel M., 1986,” Kömürlerin Gazlaştırılması”, *Madencilik*, cilt. 25 s. 36.
- Chambers, A., Park, C., Baker, R.T.K., Rodriguez, N. M., 1998, “Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.102, No:22, pp: 4253-256.
- Charlier J.-C., Blase X., Roche S., 2007, “Electronic and transport properties of nanotubes”, *Reviews Of Modern Physics*, Volume 79, pp: 677-732.
- Chen, M., Chen, C. M., and Chen, C. F., 2002, “Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature”, *Journal of Materials Science*, 37, (17), pp: 3561-3567.
- Chen P., Wu, X. B., Lin J., Tan K. L., 2000, “Hydrogen uptake by carbon nanotubes”, *Original Research Article International Journal of Hydrogen Energy*, Volume25,(3), pp: 261-265.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen P, Wu X, Lin J, Tan KL., 1999, “High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures”, Science Vol. 285 no. 5424 pp: 91-93.
- Chen Y, Liu Q, Yan Y, Cheng X, Liu Y. 2010, “Influence of sample cell physisorption on measurements of hydrogen storage of carbon materials using a Sieverts Apparatus”, Carbon, vol. 48, pp: 714–720.
- Ci, L.J., Zhu, H.W., Wei, B.Q., Xu, C.L. and Wu, D.H., 2003, “Annealing Amorphous Carbon Nanotubes for Their Application in Hydrogen Storage”, Applied Surface Science, Vol.205, pp: 39-43.
- Çalışkan, E., 2007, “Asit, lantanyum ve alüminyum ile işlem görmüş aktif karbonlar ile florür adsorpsiyonu.”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 86.
- Daenen, M., Fouw, de R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K. and Veld, M.A.J., 2003, “The Wondrous World of Carbon Nanotubes”, A Review of Current Carbon Nanotube Technologies, Eindhoven University of Technology, pp: 93.
- Dai, G. P., Liu, C., Liu, M., Wang, M. Z., and Cheng, H. M., 2002, “ Electrochemical Hydrogen Storage Behavior of Ropes of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes”, Nano Letters 2, (5), pp: 503-506.
- Darkrim F.L., Malbrunot P. and Tartaglia G.P., 2002, Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.27, pp: 193-202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dillon, A. C.; Gilbert, K. E. H.; Alleman, J. L.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Parilla, P. A.; Heben, M. J., 1999, "Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage", Proceedings of the 1999 doe/nrel hydrogen program review.
- Dillon, A. C., Gilbet, K. E. H., Parilla, P. A., Alleman, J. L., Hornyak, G. L., Jones, K. M., and Heben, M. J., 2002, "Hydrogen storage in carbon single-wall nanotubes", National Renewable Energy Laboratory Golden, CO pp: 80401-3393.
- Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethune, D.S., Heben, M.J., 1997, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", Nature, 386, pp: 377–379.
- Dinçer, I., 2002, "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy 27, pp: 265-285.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhause, G. and Eklund, P.C., 1996, "Science of Fullerenes and Nanotubes", Academic Press, Boston, pp: 765.
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., 2004, "Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes", Annual Review of Material Research 34, pp: 247-78.
- Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., 1992, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", Nature, 358, pp: 220-222.
- Eklund, P. C., Bandow, S., Chen, G., Sumanasekera, G.U., Gupta, R., Yudasaka M. and Iijima, S., 2002, "Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes" Physical Review B 66, (7).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eward, R., 1998 “Requirements for advanced mobile storage systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, pp: 803-814.
- Fan Y.Y., Kaufmann A., Mukasyan A., Varma A., 2006, “Single- and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: synthesis, purification and hydrogen up-take”, *Carbon*; vol. 44, (11), pp: 2160–2170.
- Fan, Y., Liao, B., Liu, M., Wei, Y., Lu, M. and Cheng, H., 1999, “Hydrogen Uptake in Vapor-grown Carbon Nanofibers”, *Carbon*, Vol.37, pp: 1649-1652.
- Farhat, S., La Chapelle, M. L., Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet, C., and Bernier, P., 2001,” Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases *Journal of Chemical Physics*, 115, (14), pp: 6752-6759.
- Farhat, S., Hinkov, I., Chapelle, D. I., Fan, S. S., Li, G. H., and Scott, C. D., 2001, “Optical plasma control during arc carbon nanotube growth”, *NASA Conference Publication*.
- Frackowiak, E. and Beguin, F., *Carbon*, 40, 2002, “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons”, (10), pp: 1775-1787.
- Fuel Cell Handbook 6th Edition, U.S. Department of Energy, 2002.
- Gao, H., Wu, X.B, Li, J.T., Wu, G.T., Lin, J.Y., Wu, K. and Xu, D.S., 2003, “Hydrogen Adsorption of Open-tipped Insufficiently Graphitized Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Letters*, Vol.83, pp: 3389-3391.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gao, X. P., Lan, Y., Pan, G. L., Wu, F., Qu, J. Q., Song, D. Y., and Shen, P. W., 2001, "Electrochemical Hydrogen Storage by Carbon Nanotubes Decorated with Metallic Nickel", *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, (10), pp: A173-A175.
- Garcia-Garcia F.R., Perez-Cabero M., Nevskaja D.M., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. 2008, "Improving the synthesis of high purity carbon nanotubes in a catalytic fluidized bed reactor and their comparative test for hydrogen adsorption capacity". *Catalysis Today*, vol: 133–135, pp: 815–821.
- Goddard, W.A., Brenner, D.W., Lyshevski, S. and Iafrate G.J., 2003, "Handbook of Nanoscience", *Engineering and Technology*, CRC Press, USA, pp: 824.
- Guay, P., 2003, "Modélisation Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone", *INRS-Energy, Materials and Telecommunications*, Montréal.
- Gundiah, G., Govindaraj, A., Rajalakshmi, N., Dhathathreyanb K.S., and Rao, C.N.R., 2003, "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Related Materials", *Journal of Materials Chemistry*, Vol.13, pp: 209-213.
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., 1995, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chemical Physics Letters*, 243, (1,2).
- Gökçe, C., E., 2005, "Farklı kaynaklardan üretilen adsorbanlarla hüyük asitlerin adsorpsiyonu", *Yüksek lisans tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 63 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hamada N., Sawada S.-i., Oshiyama A. 1992, "New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules", *Physical Review Letters*, Volume 68, pp: 10.
- Herrera, J., Balzano, L., Pompeo, F., and Resasco, D., 2003, "Raman Characterization of Single-Walled Nanotubes of Various Diameters Obtained by Catalytic Disproportionation of CO", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 3, Numbers 1-2, pp: 133-138.
- Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Quintel, A., Skakalova, V., Choi, Y. M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., Leonhardt, A., and Fink, J., 2002, "Hydrogen storage in carbon nanostructures", *Journal of Alloys and Compounds*, 330, pp: 654-658.
- Hirscher, M. and Panella, B., 2005, "Nanostructures with High Surface Area for Hydrogen Storage", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.404-406, pp: 399-401.
- Hou, P.X., Xu, S.T., Ying, Z., Yang, Q.H., Liu, C. and Cheng, H.M., 2003, "Hydrogen Adsorption/desorption Behavior of Multi-walled Carbon Nanotubes with Different Diameters", *Carbon*, Vol.41, pp: 2471-2532.
- Huang, H. J., Marie, J., Kajiura, H., and Ata, M., 2002, "Improved Oxidation Resistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Produced by Arc Discharge in a Bowl-like Cathode", *Nano Letters*, 2, (10), pp: 1117-1119.
- Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Sennett, M., Gibson, H., and Ren, Z. F., 2002, "Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes", *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 74, (3), pp: 387-391.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Iijima, S., 1991, "Synthesis of carbon nanotubes", Nature, 345; pp: 56-58.

Journet C. , Bernier P., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Maser W., , Loiseau A., 1998, "Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique" , Original Research Article Carbon, Volume 36, Issues 5-6, pp: 705-708.

Jung, S. H., Kim, M. R., Jeong, S. H., Kim, S. U., Lee, O. J., Lee, K. H., Suh, J. H., and Park, C. K., 2003," High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen", Applied Physics A-Materials Science & Processing, 76, (2), pp: 285-286.

Kajiura, H., Tsutsui, S., Kadono, K., Kakuta, M. and Ata, M., 2003, "Hydrogen Storage Capacity of Commercially Available Carbon Materials at Room Temperature", Applied Physics Letters, Vol.82, pp: 1105-1107.

Kaufman, C.M. ve Sen,B., 1985, "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydrobarate: effects of acids and Transsition Metals and Their Salts", Journal of ChemicalSociety, Dalton Transactions, 2, pp: 307-313.

Kibria, A. K. M. F., Mo, Y. H., Park, K. S., Nahm, K. S., and Yun, M. H., 2001, "Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium", International Journal of Hydrogen Energy, 26, (8), pp: 823-829.

Kim, J., Lee,H., Han, S., Kim, H., Song, M. ve Lee, J., 2004, "Production of Hydrogen from Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst with High Performance", International Journal of Hydrogen Energy, 29, pp: 263-267.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kiyobayashi, T., Takeshita H.T., Tanaka H., Takeichi, N., Zuttel, A., Schlapbach ,L. and Kuriyama, N., 2002, “Hydrogen Adsorption in Carbonaceous Materials–How to Determine the Storage Capacity Accurately”, *Journal of Alloys and Compounds* Vol.330–332, pp: 666–669.
- Kojima, Y. and Haga, T., 2003, “Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, pp: 989-993.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. and Hayashi, H., 2002, “Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, pp: 1029-1034.
- Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S., 2007, “One dimensional nanostructured materials”, *Progress in Materials Science*, 52, pp: 699-913.
- Lebedkin, S., Schweiss, P., Renker, B., Malik, S., Hennrich, F., Neumaier, M., Stoermer, C., Kappes, M. M., *Carbon*, 2002, ”Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization”, 40, 417.
- Lee, Cheol Jin, Lyu, Seung Chul, Kim, Hyoun Woo, Park, Chong Yun, and Yang, Cheol Woong, 2002, “Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method”, *Chemical Physics Letters*, 359, (1,2).
- Lee, Park S. M., K. S., Choi, Y. C., Park, Y. S., Bok, J. M., Bae, D. J., Nahm, K. S., Choi, Y. G., Yu, S. C., Kim, N., Frauenheim T. and Lee, Y. H., 2000, “Hydrogen Adsorption and Storage in Carbon Nanotubes”, *Synthetic Metals*, Vol. 113, pp: 209–216.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lee, Seung Jong, Baik, Hong Koo, Yoo, Jae eun, and Han, Jong hoon, 2002, “Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique”, *Diamond and Related Materials*, 11, (3-6).
- Levy, A., Brown, J.B. ve Lynos, C.J., 1960, “Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride”, *A Practical Controlled Sources of Hydrogen*, 52, pp: 211.
- Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M., and Dresselhaus, M. S., 1999, “Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature”, *Science*, 286, (5442), pp: 1127-1129,
- Liu, F., Zhang, X. B., Cheng, J.P., Tu, J.P., Kong, F.Z., Huang, W.Z. and Chen, C.P., 2003, “Preparation of Short Carbon Nanotubes by Mechanical Ball Milling and Their Hydrogen Adsorption Behavior”, *Carbon*, Vol.41, pp: 2527-2532.
- Lu, C., Liu, C., Rao, G., P., 2007, “Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni²⁺ from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon”, *Journal of Hazardous Material*, 151, (1), pp: 239-246.
- Mamalis A.G., Vogtländer L.O.G., Markopoulos A., 2004, “Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes”, *Precision Engineering* 28, pp: 16–30.
- Maruyama, S., Chiashi, S., and Miyauch, Y., 2003, “New CCVD generation and characterization of single-walled carbon nanotubes”, Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Maser, W. K., Munoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., de la Fuente, G. F., Maniette, Y., Anglaret, E., and Sauvajol, J. L., 1998, "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method", *Chemical Physics Letters*, 292, (4,5,6).
- Mat, M.D., 2003, "Hidrojen Depolama Teknikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, s. 123-155.
- Maultzsch J., 2004, "Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite", Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Berlin, Germany, Doctor of Philosophy Thesis.
- Mauron P., 2003, "Growth Mechanism and Structure of Carbon Nanotubes", Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Freiburg, Switzerland, Doctor of Philosophy Thesis.
- Meisner, G. P., Tibbetts, G. G., Pinkerton, F. E., Olk, C. H., Balogh, M. P., 2002, "Enhancing low pressure hydrogen storage in sodium alanates", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 337, Issues 1-2, pp: 254-263.
- Meregalli V., Parrine M., 2001, "Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials", *Applied Physics*, A72(2), pp: 129-132.
- Midilli, A., M. Ay, I. Dincer and M. A. Rosen, 2005, "On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies I: Current Status and Needs", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 9, pp: 255–271.
- Mintmire J.W., Dunlap B.I., White C.T., 1992, "Are fullerene tubules metallic?", *Physical Review Letters* 68, pp: 631-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Murcak, A., 2003, “Dizel Motorlarında Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılmasının Motor Performansına ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Deneysel Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s. 7-10.
- Mutlay, İ., 2007, “Sürekli karbon nanotüp üretimi”, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Nikolaev, Pavel, Bronikowski, Michael J., Bradley, R. Kelley, Rohmund, Frank, Colbert, Daniel T., Smith, K. A., and Smalley, Richard E., 1999, “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, Chemical Physics Letters, 313, (1,2), pp: 91-97.
- Ning, G.Q., Wei, F., Luo, G.H., Wang, Q.X., Wu, Y.L. and Yu, H., 2004, “Hydrogen Storage in Multi-wall Carbon Nanotubes Using Samples up to 85 g”, Applied Physics A, Vol.78, pp: 955-959.
- Nützenadel, C., Zuttel, A., Chartouni D. and Schlapbach, L., 1999, “Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotube Materials”, Electrochemical and Solid-state Letters, Vol.2,(1), pp: 30-32.
- Oral, A., 2005, “Taramalı uç mikroskobu: atomlarda magnetik girdaplara görüntüleme”, Bilim ve Teknik, Ağustos, s. 17-19.
- Osmanbaş Ö. A., 2008, “Investigation of electrocatalytic activity of various macromolecular complexes for hydrogen production from water”. Master Thesis, Marmara University s. 10.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Park, C., P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo, and N. M. Rodriguez, 1999, "Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers", *Journal Physic Chemistry B*, Vol. 103, pp: 10572-10581.
- Park, J. B., Choi, G. S., Cho, Y. S., Hong, S. Y., Kim, D., Choi, S. Y., Lee, J. H., and Cho, K. I., 2002, "Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, 244, (2), pp: 211-217.
- Pederson, M. R. and Broughton, J. Q., 1992, "Nanocapillarity in fullerene tubules", *Physical Reviews Letter*, 69, (18), pp: 2689–2692.
- Pinkerton, F., Wickle, B., Olk, C., Tibbetts, G., Meisner, G., Meyer, M.S., Herbst, J., 2000, "Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials", *Journal Physic Chemistry B*, 2000, 104 (40), pp: 9460–9467.
- Poirier, E., Chahine, R., Benard, P., Cossement, D., Lafi, L., Melancon, E., Bose, T.K. and Desilets, S., 2004, "Storage of Hydrogen on Single-walled Carbon Nanotubes and Other Carbon Structures", *Applied Physics A*, Vol.78, pp: 961-967.
- Poirier, E., Chahine, R. and Bose, T.K., 2001, "Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.26, pp: 831-835.
- Qin, X., Gao, X. P., Liu, H., Yuan, H. T., Yan, D. Y., Gong, W. L., and Song, D. Y., 2000, "Electrochemical Hydrogen Storage of Multiwalled Carbon Nanotubes", *Electrochemical and Solid State Letters*, 3, (12), pp: 532-535.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Quikun, W., Changchun Z., Weihua, L. and Ting W., 2002, "Hydrogen Storage by Carbon Nanotube and Their Films Under Ambient Pressure", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.27, pp: 497-500.
- Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S., Govindaraj, A., and Satishkumar, B. C., 2000, "Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage", *Electrochimica Acta*, 45, (27), pp: 4511-4515.
- Rakhi RB, Sethupathi K, Ramaprabhu S. 2008, "Synthesis and hydrogen storage properties of carbon nanotubes". *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 33, (1), pp: 381–386.
- Rand, D. A. J. and R.M. Dell, 2005, "The Hydrogen Economy: a Threat or an Opportunity for Lead–acid batteries?", *Journal of Power Source*, Vol. 144, pp: 568–578.
- Rather S.U., Naik M.U.D., Hwang S.W., Kim A.R., Nahm K.S., 2009, "Room temperature hydrogen uptake of carbon nanotubes promoted by silver metal catalyst", *Journals of Alloys and Compounds*, vol. 475, pp: L17–21.
- Reddy A.L.M., Ramaprabhu S., 2008, "Hydrogen adsorption properties of single-walled carbon nanotube – nanocrystalline platinum composites", *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 33, pp: 1028–1034.
- Reich S., 2002, "Carbon nanotubes: Vibrational and electronic properties", *Doktor der Naturwissenschaften*, von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, pp:6.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegel, M. P., and Provencio, P. N., 1998, "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass", *Science* (Washington, D.C.), 282, (5391).
- Ren, Z. F., Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Xu, J. W., Wang, J. H., Calvet, L. E., Chen, J., Klemic, J. F., and Reed, M. A., 1999, "Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot", *Applied Physics Letters*, 75, (8).
- Rosen, M. A. and D. S. Scott, 1998, "Comparative Efficiency Assessments for a Range of Hydrogen Production Processes", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23(8), pp: 653–659.
- Ruthven, D. M., 1984, "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", John Wiley & Sons, pp: 433.
- Rzepka, M., Lamp, P., and Casa-Lillo, M. A., 1998, "Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B*, 102, (52), pp: 10894–10898.
- Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1992, "Electronic structure of chiral graphene tubules". *Applied Physics Letter* 60, pp: 2204-6.
- Sankaran M., Viswanathan B., Srinivasa Murthy S., 2008, "Boron substituted carbon nanotube – how appropriate are they for hydrogen storage?", *International Journal Hydrogen Energy*, vol.33, pp: 393–403.
- Schimmel, H.G., Nijkamp, G., Kearley, G.J., Rivera, A., Jong, K.P. and Mulder, F.M., 2004, "Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures Compared", *Materials Science and Engineering B*, Vol.108, pp: 124-129.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Schlenger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbert, J.R., Hoekstra, H.R. ve Hyde, E.K., 1953, "Sodium borohydride, Its Hydrolysis and Its use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", Journal of American Chemical Society, 75, pp: 215-219.
- Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., and Smalley, R. E., 2001, "Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process", Applied Physics A: Materials Science & Processing, 72, (5).
- Sevi, A., H., 2006, "Nanoteknolojide karbon nanotüplerin dayanıklılık simülasyonları", Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shaijumon, M. M. and S. Ramaprabhu, 2003, "Synthesis of Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Acetylene Using Alloy Hydride Materials as Catalysts and Their Hydrogen Adsorption Studies", Chemical Physics Letters, Vol. 374, pp: 513–520.
- Shaijumon, M.M. and Ramaprabhu S., 2003, "Synthesis of Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Acetylene Using Alloy Hydride Materials as Catalysts and Their Hydrogen Adsorption Studies", Chemical Physics Letters, Vol. 374, pp: 513-520.
- Shaijumon MM, Ramaprabhu S., 2005, "Studies of yield and nature of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of ferrocene and hydrogen adsorption studies of carbon nanotubes". International Journal Hydrogen Energy; 30, pp:311–317.
- Sharke, P., 2002, "Better Storage Through Chemistry", The American Society of Mechanical Engineers Vol. 124, (8), pp: 47-49.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shiraishi, M., Takenobu, T., Kataura, H. and Ata, M., 2004, "Hydrogen Adsorption and Desorption in Carbon Nanotube Systems and Its Mechanisms", Applied Physics A, Materials Science and Processing, Vol. 78, pp: 947-954.
- Shiraishi, M., Takenobu, T., Yamada, A., Ata, M. and Kataura, H., 2002, "Hydrogen Storage in Single-walled Carbon Nanotube Bundles and Peapods", Chemical Physics Letter, Vol.358, pp: 213-218.
- Sinnot, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., and Derbyshire, F., 1999, "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition", Chem.Phys.Lett., 315, pp: 25-30.
- Skolnik, E.G., (1997a), "Technical Evaluation Report on Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage" as being studied by the National Renewable Energy Laboratory, pp: 38.
- Smalley, Richard E. and Yakobson, Boris I., 1998, "The future of the fullerenes", Solid State Communications, 107, (11), pp: 597-606.
- Smith, M.R., Bittner, E.W., Shi, W., Johnson, J.K. and Bochrath, B.C., 2003, "Chemical Activation of SWCNT for Hydrogen Adsorption", Journal of Physical Chemistry B. Vol.107, pp: 3752-3760.
- Su, M., Zheng, B., and Liu, J., 2000, "A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity", Chemical Physics Letters, 322, (5), pp: 321-326.
- Sudan, P., Zuttel, A., Mauron, P., Emmenegger, C., Wenger, P. and Schlapbach, L., 2003, "Physisorption of Hydrogen in Single-walled Carbon Nanotubes", Carbon, Vol.41, pp: 2377-2383.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Suttisawat Y., Rangsunvigit P., Kitiyanan B., Williams M., Ndungu P., Lototsky M.V., 2009, "Investigation of hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes deposited with Pd or V", *International Journal Hydrogen Energy*, vol.34, pp: 6669–6675.
- Takagi, H., Hatori, H., Soneda, Y., Yoshizawa, N. and Yamada, Y., 2004, "Adsorptive Hydrogen Storage in Carbon and Porous Materials", *Materials Science and Engineering B*, Vol.108, pp: 143-147.
- Takikawa, H., Ikeda, M., Hirahara, K., Hibi, Y., Tao, Y., Ruiz, P. A., Sakakibara, T., Itoh, S., and Iijima, S., 2002, "Fabrication of single-walled carbon nanotubes and nanohorns by means of a torch arc in open air", *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 323, (1-4).
- Takikawa, H., Tao, Yoshitaka, Hibi, Yoshihiko, Miyano, Ryuichi, Sakakibara, Tateki, Ando, Yoshinori, Ito, Shigeo, Hirahara, Kaori, and Iijima, Sumio, 2001," Carbon nanotubes on electrodes in short-time heteroelectrode arc", *Materials Science and Engineering:C Volume 16, Issues 1-2, 20*, pp: 11-16.
- Tanaka K., Yamabe, T. and Fukui, K., 1999, "The Science and Technology of Carbon Nanotubes, Elsevier", Amsterdam, pp: 1999.
- Tarasov, B.P., Maehlen, J.P., Lototsky, M.V., Muradyan, V.E. and Yartys, V.A., 2003, "Hydrogen Sorption Properties of Arc Generated Single-wall Carbon Nanotubes", *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 510, pp: 356-357.
- Terrones M., 2003, "Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes", *Annual Review of Material Research* 33, pp: 419-501.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Türker L., 2003, "Hydrogen Storage Behavior of C₁₁₆ System-AM1 Treatment", International Journal of Hydrogen Energy, 28(10), pp: 1115 - 1119.
- Türker L., Erkoç Ş., 2003, "AM1 treatment of endohedrally hydrogen doped fullerene, nH₂@C₆₀", Original Research Article Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Volume 638, (1-3), pp: 37-40.
- Ultanir, M. O., 1997, "Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve özellikleri", TMMOB Makine Muhendisleri Odasi s. 295-315.
- Viswanathan B., Sankaran M., 2009, "Hetero-atoms as activation centers for hydrogen absorption in carbon nanotubes", Diamond Related Material, vol.18, pp: 429–432.
- Wal, V., Randall L., Hall, Lee J., and Berger, Gordon M., 2002, "Optimization of Flame Synthesis for Carbon Nanotubes Using Supported Catalyst", Journal of Physical Chemistry B, 106 (51), pp: 13122–13132.
- Wal, V., Randall L. and Ticich, Thomas M., 2001, "Flame and Furnace Synthesis of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers", Journal of Physical Chemistry B, 105, (42), pp: 10249-10256.
- Wal, V., Randy L., Gordon M. Berger, and Lee J. Hall, 2002, "Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis via a Multi-stage Flame Configuration", Journal of Physical Chemistry B, 106, (14), pp: 3564-3567.
- Yamanaka, S., Fujikane, M., Uno, M., Murakami, H. and Miura, O., 2004, "Hydrogen Content and Desorption of Carbon Nano-structures", Journal of Alloys Compound Vol.366, pp: 264-268.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang R. T., 2000, "Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes–revisited"
Carbon, Volume 38, Issue 4, pp: 623-626.
- Yang, R.T., 2003, "Adsorbents: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons
Inc. USA, pp: 410.
- Ye, Y., Ahn, C.C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A.G., Colbert, D., Smith,
K.A., Smalley, R.E., 1999, "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-
walled carbon nanotubes", Applied Physics Letter, 74, (16), pp: 2307.
- Yıldız, İ.,E., 2004, "Buji Ateşlemeli Motorda LPG ve Hidrojen Kullanımının
Performans ve Emisyonlara Etkisinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi
Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s. 3-14.
- Yoo E., Habe T., Nakamura J., 2005, "Possibilities of atomic hydrogen storage by
carbon nanotubes or graphite materials". Science Technology Advertisement
Material; vol 6, (6), pp: 615–619.
- Yudasaka, M., Kikuchi, Rie, Matsui, Takeo, Ohki, Yoshimasa, Yoshimura, Susumu,
and Ota, Etsuro, 1995, "Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube
growth by chemical vapor deposition", Applied Physics Letters, 67, (17).
- Yudasaka, M., Kikuchi, Rie, Ohki, Yoshimasa, Ota, Etsuro, and Yoshimura, Susumu,
1997, "Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation", Applied Physics Letters,
70, (14).
- Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., and Iijima, S., 1999,
"Mechanism of the Effect of NiCo, Ni and Co Catalysts on the Yield of Single-
Wall Carbon Nanotubes Formed by Pulsed Nd:YAG Laser Ablation", Journal of
Physical Chemistry B, 103, (30).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zacharia, R., Kim, K.Y., Kibria, A.K.M.F. and Nahm, K.S., 2005, "Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes via Spill-over from Vanadium and Palladium Nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, Vol.412, pp: 369-375.
- Zhang, H.Y., Chen, Y.M., Li, S.H., Fu, X.J., Zhu, Y.J., Yi, S.P., Xue, X.M., He, Y.Y. and Chen, Y.L., 2003b, "Hydrogen Storage for Carbon Nanotubes Synthesized by the Pyrolysis Method Using Lanthanum Nickel Alloy as Catalyst", *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, pp: 6417-6422.
- Zheng, B., Li, Y., and Liu, J., 2002, "CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74, (3), pp: 345-348.
- Zhou Li, 2005, "Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, (4), pp: 395-408.
- Zhou, Y.P., Feng, K., Sun, Y. and Zhou, L., 2003, "Adsorption of Hydrogen on Multiwalled Carbon Nanotubes at 77K", *Chemical Physics Letters*, Vol.380, pp: 526-529.
- Zhu HW, Ci LJ, Chen A, Mao ZQ, Xu CL, Xiao X, Wei BQ, Liang J, Wu DH. In: Mao ZQ, Veziroglu TN, 2000, "Hydrogen uptake in multi-walled carbon nanotubes at room temperature", *Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, China, Published by International Hydrogen Association, pp: 560.
- Zidan, R., 2001, "Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage", *Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-30535.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zuttel, A., Sudan, P., Mauron, P. and Wenger, P., 2004, “Model for the Hydrogen Adsorption on Carbon Nanostructures”, Applied Physics A, Vol. 78, pp: 941-946.

Zuttel, A., Sudan, P., Mauron, P., Kiyobayashi, T., Emmenegger, C., and Schlapbach, L., 2002, “Hydrogen storage in carbon nanostructures”, International Journal of Hydrogen Energy, 27, (2), pp: 203-212.

Zuttel A. and Schlapbach L., 2001, “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, Nature Vol 414 pp: 353-358.

Zuttel A., 2004, “Hydrogen Storage Methods and Materials”, Naturwissenschaften (91) pp: 157-72.