

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

METAL KATKILI KARBON NANOTÜPLERDE HİDROJEN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aynur ŞENYER

Enerji Bilim ve Teknoloji Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Haziran 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

METAL KATKILI KARBON NANOTÜPLERDE HİDROJEN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Aynur ŞENYER
(301091035)**

Enerji Bilim ve Teknoloji Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE-YAVUZ
Yrd. Doç. Dr. Adem TEKİN**

Haziran 2013

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301091035 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aynur ŞENYER** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**METAL KATKILI KARBON NANOTÜPLERDE HİDROJEN ADSORPSİYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE-YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Yrd. Doç. Dr. Adem TEKİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mine YURTSEVER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Aylin KONUKLAR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nesrin ALTINSOY
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03.05.2013**

Savunma Tarihi : **06.06.2013**

Sevgili yeğenlerime,

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın başlangıcından bitimine kadar her aşamada çalışmayı yönlendiren, özverili yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Sayın Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a, ve Yrd. Doç. Dr. Adem TEKİN'e çok teşekkür ederim. YFT programında analizlerimi yaptığım Mars sistemini bana sağlayan Bilişim Enstitüsüne teşekkürü bir borç bilirim.

İyi bir öğrenim görmem için imkanlar sağlayan, bana her zaman güvenen ve destek olan sevgili annem, babam, ve kardeşlerime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Haziran 2013

Aynur ŞENYER
(Kimya-Makine Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ ve DEPOLAMA	3
2.1 Hidrojen Enerjisi	3
2.2 Hidrojen Depolama Yöntemleri	4
2.2.1 Gaz ve sıvı depolama	4
2.2.2 Hidrojen taşıyıcılarda kimyasal depolama	5
2.2.3 Katı depolama	5
2.2.3.1 Metal hidrürler	5
2.2.3.2 Metal organik kafes	6
2.2.3.3 Cam küreler	6
2.2.3.4 Karbon nano malzemeler	7
3. KARBON NANOTÜPLER	9
3.1 Karbon Yapıları	9
3.2 Karbon Nanotüpler	11
3.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı	11
3.2.2 Karbon nanotüp türleri	14
3.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT).....	14
3.2.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇKDNT)	15
3.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri	15
3.2.3.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri.....	15
3.2.3.2 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri.....	16
3.2.3.3 Karbon nanotüplerin ısısal özellikleri	17
3.2.3.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri ve kolloidal davranışı	18
3.2.4 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri.....	18
3.2.5 Karbon nanotüplerin saflaştırılması	19
3.2.6 Karbon nanotüplerde hidrojen depolanması	20
3.2.6.1 Metal katkılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu.....	21
3.2.6.2 Literatür araştırması: metal eklenen karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu	22
4. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	27
4.1 Çok-Parçacık Dalga Fonksiyonu.....	27
4.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	29
4.2.1 Hohenberg-Kohn (HK) teoremi	29
4.2.2 Kohn-Sham denklemleri	30

4.2.3 Karşılıklı uzay ve k noktaları	32
4.2.4 Enerji kesim değerleri ve psödopotansiyeller	33
4.2.5 Dacapo – bir düzlem dalga YFT programı.....	35
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	37
5.1 Hesaplama Detayları	37
5.2 Metal Katkılı KNT'lerde Hidrojen Adsorpsiyonu	37
5.2.1 Metal katkılı (8,0) zigzag yapılı karbon nanotüpler	38
5.2.1.1 Metal katkılı (8,0) zigzag yapılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu.....	41
5.2.2 Metal katkılı (5,5) koltuk yapılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu.....	49
5.2.3 Metal atomlarının kümelenmesi.....	54
6. SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

MOFS	: Metal-organik Kafes
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
DOE	: Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
KNT	: Karbon Nanotüp
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
KD	: Doğrultusal Eğrisellik
eV	: Elektron Volt
YFT	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
YYY	: Megabits per second
QMC	: Quantum Monte Carlo
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
PBE	: Perdew–Burke–Ernzerhof
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
BZ	: Brillouin Bölgesi
RPBE	: Revize Perdew–Burke–Ernzerhof
USPP	: Aşırı Yumuşak Psödopotansiyel
PAW	: Arttırılmış Dalga Yöntemi
KNT-M	: Karbon Nanotüp - Metal

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler	9
Çizelge 3.2 : Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri.	14
Çizelge 3.3 : KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması.	16
Çizelge 5.1 : Metallerin (8,0) KNT'de ki C _x atomuna olan (M-C _x) ve metallere en yakın (M-H _y) ve uzak (M-H _u) hidrojen atomlarının uzaklıkları [Å]..	39
Çizelge 5.2 : Metallerin KNT'e bağlanma enerjileri	40
Çizelge 5.3 : Geçiş metalleri için hesaplanan N _{max} değerleri.....	42
Çizelge 5.4 : Metallerin (5,5) KNT'de ki C _y atomuna olan (M-C _y) ve metallere en yakın (M-H _y) ve uzak (M-H _u) hidrojen atomlarının uzaklıkları [Å]..	49
Çizelge 5.5 : Çoklu metal atomların ve 1H ₂ bağlanma enerjisi.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hidrojen çevrimi.....	4
Şekil 3.1 : a) Elmas b) Grafit c) Altıgen elmas d-f) Fullerenler (C60, C540, C70) g) Amorf karbon h) Karbon nanotüp	10
Şekil 3.2 : Katlanarak nanotüpün birim hücreğini oluşturan grafen parçası.....	11
Şekil 3.3 : KNT çeşitleri	13
Şekil 3.4 : Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri	13
Şekil 3.5 : Tek duvarlı karbon nanotüp yapılarına ait sematik ve TEM görüntüleri .	15
Şekil 3.6 : Çok duvarlı karbon nanotüp	15
Şekil 3.7 : KNT-Pt yapısında Spill-over mekanizması.....	22
Şekil 5.1 : Kullanılan metal elementleri	37
Şekil 5.2 : (8,0) zigzag yapılı KNT.....	38
Şekil 5.3 : Optimize olmuş KNT-Pt ve KNT-Mn yapıları	38
Şekil 5.4 : KNT-Co-4H ₂	44
Şekil 5.5 : (8,0) KNT-M' ye tutunan hidrojenlerin bağlanma enerjileri [-eV/H ₂] ...	46
Şekil 5.6 : En fazla miktarda H ₂ tutabilen (8,0) KNT-M yapıları	47
Şekil 5.7 : (5,5) koltuk yapılı KNT	48
Şekil 5.8 : (5,5) KNT-M' ye tutunan hidrojenlerin bağlanma enerjileri [-eV/H ₂] ...	52
Şekil 5.9 : En fazla miktarda H ₂ tutabilen (5,5) KNT-M yapıları	53
Şekil 5.10 : Birbirlerine a) yakın ve b) uzak olarak konumlandırılmış dört metal atomu içeren KNT' ler (KNT-4M)	54
Şekil 5.11 : Kaynaşık KNT-4M yapıları.....	57

METAL KATKILI KARBON NANOTÜPLERDE HİDROJEN ADSORPSİYONU

ÖZET

Fosil yakıtların azalması ve bu enerji kaynaklarının oluşturduğu çevre kirliliğinin artması, tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde edebilmek için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Hidrojen, doğada en çok bulunan, yüksek ısıl değere sahip ve yakıt olarak kullanıldığında sadece su oluşturan özellikleri ile alternatif enerji kaynağı olarak görülmektedir. Ancak, depolama şartlarındaki sorunlar ve kullanımı için yeterli teknolojinin olmaması nedeniyle hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılması istenilen düzeyde değildir. Bu amaçla, depolama yöntemleri geliştirilme çalışmaları devam etmektedir. Çok özel yüzey alanı özellikleri gösteren karbon nanotüplerinin yüksek hidrojen adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu ve hidrojen depolama kapasitelerinin yüzey alanına bağlı olarak arttığı bilinmektedir. DOE'nin 2015 yılı için hidrojen depolama kapasite hedefi ağırlıkça %9'dur. Karbon nanotüp yüzeyi değiştirilmediğinde, hidrojen tutma miktarı oldukça düşük olmaktadır. Bu düşük kapasite, karbon nanotüplere metal katkısı yaparak veya başka yapısal modifikasyonlar ile artırılabilir. Bu çalışma, karbon nanotüplere çeşitli geçiş ve toprak alkali metal atomlarının katkısı yapıldığında, hidrojen tutma özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemektedir. Bu amaçla, düzlem dalga yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılmış olup, (8,0) zigzag ve (5,5) koltuk yapıdaki tek duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır.

Hidrojen, karbon nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir: zayıf van der Waals etkileşimi sonucu oluşan fiziksel adsorbsiyon ve kovalent bağların oluşumu ile kimyasal adsorbsiyon. Kimyasal ve fiziksel adsorbsiyonda, hidrojen ve depolama malzemesi arasında kurulacak olan kimyasal bağın ne çok zayıf ne de çok güçlü olması istenmektedir. Zayıf bağlandığında hidrojen yüzeyi kolaylıkla terk edebilmekte iken, güçlü bağlandığında hidrojeni yüzeyden ayırmak için daha fazla enerji gerekmektedir. Bu noktada, en ideal bağlanma enerjisi 0.2-0.6 eV olmalıdır.

Düzlem dalga YFT hesaplamaları, DACAPO programıyla, RPBE değişim-korelasyon fonksiyoneli kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan (8,0) tek duvarlı karbon nanotüp $16.3 \text{ \AA} \times 16.3 \text{ \AA} \times 8.54 \text{ \AA}$ boyutlarında ve (5,5) tek duvarlı karbon nanotüp $16.8 \text{ \AA} \times 16.5 \text{ \AA} \times 9.85 \text{ \AA}$ boyutlarında birer birim hücre içerisinde tanımlanmışlardır. Bu birim hücre seçimiyle, karbon nanotüpler arasında 10 \AA ' lük bir uzaklık elde edilmiştir. Böylece, karbon nanotüplerin (KNT) birbirleriyle olan etkileşimleri en aza indirilmiştir.

Öncelikle, (8,0) tek duvarlı nanotüpe on dört farklı metal (Ca, Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Ti, V ve Y) ve en fazla 5 H₂ molekülü ilave edilmiştir. Eniyilenmiş nanotüp-metal yapılarında, Ca, Pd, Ni, ve Rh hariç diğer metallerin nanotüpe bağlanma enerjileri -2 eV'den daha büyük elde edilmiştir. Nanotüp-metal yapısına, ilk hidrojen molekülü hem atomik hem de moleküler olarak eklenmiştir. Pt, Rh, Ru, Ti, Sc ve Y dışındaki bütün nanotüp-metal yapılarına hidrojen moleküler olarak bağlanmayı

tercih etmiştir. İlk H_2 , Ca hariç oldukça güçlü bir şekilde bağlanmıştır ve bu değerler -0.60 eV' den daha büyüktür. Eklenen hidrojen ile Ca atomu hariç bütün metaller karbon nanotüp yüzeyinden uzaklaşmıştır. Bu durum, metalin KNT yüzeyi ile etkileşiminden ziyade hidrojeni bağlamayı tercih ettiğini göstermektedir. Bütün nanotüp-metal yapıları ikinci H_2 molekülünü de bağlamışlardır. Pd metali üçüncü H_2 molekülünü bağlamaz iken, Co, Fe ve Pt metalleri en fazla 3 H_2 molekülünü bağlayabilmektedirler. Dördüncü H_2 molekülü çok zayıf bir şekilde metallere bağlanmaktadır. Ru, Ti ve Cr katkılı KNT' ler 4 H_2 molekülünü bağlayabilmektedirler. Ru metali, hidrojeni çok güçlü bağlamaktadır ve H_2 başına düşen bağlanma enerjileri $-0,78$ eV'den daha büyük elde edilmiştir. Ti atomu ilk hidrojeni atomik olarak bağlarken sonrasında ilave edilen hidrojenleri moleküler olarak bağlamaktadır ve bağlanma enerjileri $-0,49$ ile $-0,76$ eV arasında değişmektedir. Cr ise 4 H_2 'yi moleküler olarak bağlamakta ve bağlanma enerjisi $-0,6$ eV'den daha büyük olmaktadır. Ayrıca, ilave edilen metallere Ca, Mn, Rh, Sc, V ve Y, 5 H_2 'i de tutabilmektedir. Ca, 5 H_2 'yi moleküler olarak zayıf (-0.1 eV'den daha küçük) bir şekilde bağlamaktadır. Mn ise tüm H_2 'leri moleküler olarak bağlamakta olup, ilk üç H_2 'yi güçlü bir şekilde tutmaktadır ve 5 H_2 bağladığında Mn KNT yüzeyinden ayrılmaya başlamaktadır. Sc'ye ilk hidrojen, -0.64 eV bağlanma enerjisi ile tutunurken, bu değer eklenen H_2 miktarıyla -0.19 eV'ye kadar düşmektedir. V, 5 H_2 'yi de moleküler olarak bağlamakta ve bağlanma enerjileri -0.76 ile -0.32 eV arasında değişmektedir. Y ise Sc ve Rh gibi ilk hidrojeni atomik diğerlerini ise moleküler olarak -0.72 ile -0.25 eV arasında bağlayabilmektedir. Bu değerler, Sc, V ve Y' nin ideal aralıkta en fazla hidrojen tutabilen metaller olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde, (5,5) koltuk yapılı KNT' ler de de metal katkısının hidrojen depolamaya olan etkisi incelenmiştir. (5,5) karbon nanotüp-metal (KNT-M) yapısı (8,0) KNT-M yapılarında olduğu gibi, Pt, Rh, Ru, Ti, Sc, Y ve bunlara ilaveten V birinci hidrojeni atomik olarak bağlarken, diğer metal türleri H_2 'yi moleküler olarak bağlamayı tercih etmektedirler. İlk hidrojenin bağlanma enerjileri, (8,0) KNT-M yapılarıdakine benzer şekilde ve oldukça yüksektir (Ca hariç < -0.75 eV). Tutunan hidrojen molekülünün artmasıyla hidrojen bağlanma enerjisi düşmektedir. Genel olarak, (8,0) ve (5,5) KNT-M yapılarda hidrojen bağlanma enerjileri birbirine yakındır. Fakat, bağlanan hidrojen miktarları değişiklik göstermektedir. Co-(8,0) KNT'de 4 H_2 bağlanırken (5,5)'de 3 H_2 bağlanmaktadır. Cr metali 5 yerine 4 H_2 'yi (5,5) KNT' de tutabilmektedir. Bunun tam tersi bir durum Fe için gözlenmiştir. Fe-(8,0) KNT'de 3 H_2 bağlanırken, (5,5) KNT'de 5 hidrojen bağlanmıştır. Rh-(8,0) KNT'de bağlanan hidrojen molekülü sayısı 5 iken, (5,5) KNT'de bu sayı ikiye düşmektedir. Ni, Pd ve Pt -(5,5) KNT' lerde bağlanan hidrojen miktarı değişmektedir. Her üç metal için de, (5,5) KNT 1 H_2 bağlarken, (8,0) KNT'de sırasıyla 2, 1 ve 3 hidrojen bağlanmaktadır. Fe ve Rh metallerinde gözlemlendiği gibi, metal atomunun KNT yüzeyindeki konumu, bağlanacak hidrojen sayısını oldukça etkilemektedir. V, (8,0) KNT'de 5 H_2 'yi moleküler olarak bağlarken, (5,5)'de sadece 4 H_2 'yi moleküler olarak bağlamakta ve son H_2 'yi ise çok zayıf olarak tutmaktadır. Ca, hem (5,5) hem de (8,0) KNT'de 5 H_2 'yi zayıf bir şekilde tutmaktadır. Zigzag KNT' lerde H_2 'ler yüzeye dikey, koltuk yapıda ise paralel konumlanmışlardır. Fakat her iki durum için de, hidrojen bağlanma enerjileri en fazla -0.10 eV değerindedir. Ni metali ise 1 H_2 'i güçlü bağlarken, ikinci H_2 'yi zayıf bağlamaktadır. Diğer metaller için (8,0) ve (5,5) KNT' ler de bağlanan H_2 molekülü sayısı aynıdır.

Metal atomlarının KNT yüzeyünde kümelenmeleri de olasıdır. Kümelenme, metallerin birbirlerine bağlanmalarına yol açacağından, kümelenmiş metallere tutunabilecek H₂ sayısında düşmesine neden olacaktır. Bu nedenle, KNT yüzeyinde kümeleşmenin olmaması ve metal atomlarının yüzeyde dağınık bir şekilde yer almaları KNT' nin daha yüksek H₂ depolamasına yol açacaktır. Bu amaçla, hangi metallerin kümelenme yaptığını hangilerinin de yüzeyde dağınık konumlandığını incelemek için 4 metal atomu (8,0) KNT yüzeyine hem bireysel hemde kaynaşık olarak yerleştirilmiştir. Ne yazık ki, tüm metallerin kümeleşme eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu da, KNT-M' ler de depolanabilecek hidrojen molekülü sayısının düşeceği manasına gelmektedir.

HYDROGEN ADSORPTION ON METAL DECORATED CARBON NANOTUBE

SUMMARY

Alternative energy sources has been researched all over the world because of reduction of fossil fuels which lead to environmental pollution. Hydrogen is the most abundant element in the universe and it has high calorific value. When the hydrogen is used as a fuel, only water is produced. It is a popular alternative energy resource due to its characteristics mentioned above. However, it can not be directly used as a fuel due to the challenging problems encountered in the storage of hydrogen. For this purpose, many studies are in progress to be able to find more promising storage mediums. In addition to gaseous and liquid forms, hydrogen can also be stored in the solid state. Carbon nanotubes (CNTs) with their high mechanical, electrical, thermal and chemical properties are regarded as promising materials for many different potential applications such as electronic devices, electrodes, drug delivery systems and etc. CNTs are also widely studied materials to store hydrogen. According to United States Department of Energy, gravimetric hydrogen storage capacity target till 2015 is 9%. However, CNTs without any further modifications lie below this target. An alternative way to increase the storage capabilities of CNTs is to decorate the surface of CNTs with metal species. In this study, CNTs are doped with several earth alkali and transition metals and how this modification affect the amount of hydrogen storage is tried to understand. For this purpose, a plane wave density functional theory (DFT) approach was utilized using single walled (8,0) zigzag and (5,5) armchair CNTs.

Hydrogen can be stored in CNTs in two ways: physical adsorption due to the weak van der Waals interaction and chemical adsorption with the formation of covalent bonds. Both in physical and chemical adsorption, a chemical bond formed between hydrogen and the storage material is required neither too weak nor too strong. When hydrogen is loosely bound, it can easily desorb from the surface, just in contrast, when hydrogen is strongly bound, more energy is required to remove it from the surface. It is known that the ideal hydrogen binding energy gap is 0.2 - 0.6 eV.

In this study, plane wave DFT computations were completed using DACAPO implementation employing RPBE exchange-correlation functional. In the calculations, single walled (8,0) and (5,5) CNTs were defined in a unitcell with cell dimension of 16.3 x 16.3 x 8.54 Å and 16.8 x 16.5 x 9.85 Å, respectively. Upon the selection of these unitcells, the distance between the CNTs were obtained to be 10 Å. Thus, the interaction between the neighbouring CNTs were limited.

First, a single walled (8,0) CNT was doped with fourteen different metal types (Ca, Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Ti, V and Y) and at most 5 H₂ molecules were added. In the optimized CNT structures, binding energy of metals except Ca, Pd, Ni and Rh was obtained to be greater than -2 eV. The first H₂ was added to CNT-metal system either to be molecular or atomic. Except Pt, Rh, Ru, Ti, Sc and Y, all remaining metals tend to bind hydrogen as a molecule. The first H₂, except Ca, was bound quite strongly with a binding energy greater than -0.60 eV. Upon the binding

of hydrogen, except Ca, all metals start to move from the CNT surface. This shows that metals prefer to bind hydrogen instead of interacting with CNT surface. All of the CNT-metal systems bound the second hydrogen. While Pd does not bind the third hydrogen, Co, Fe and Pt can bind at most 3 H₂ molecules. The fourth H₂ can be loosely bound to the metals. Ru, Ti and Cr decorated CNTs are able to bind four H₂. Ru binds hydrogen very strongly and binding energy per H₂ was found to be greater than -0.78 eV. Ti binds the first hydrogen as atomic and remaining ones as molecular with a binding energy in between -0.49 and -0.76 eV. Cr binds four hydrogen in the molecular form with a binding energy greater than -0.60 eV. Moreover, Ca, Mn, Rh, Sc, V and Y are able to adsorb five H₂ molecules. Ca loosely (less than -0.1 eV) binds 5 H₂. Mn binds all H₂ in the molecular form with a very strong binding for the first three hydrogen and when 5 H₂ was bound Mn starts to depart from the CNT surface. While the first H₂ is bound to Sc with a binding energy of -0.64 eV, this value decreases to -0.19 eV upon the H₂ addition. V is capable of adsorbing 5 H₂ with a binding energy in between -0.76 and -0.32 eV. Y, similar to Sc and Rh, binds the first H₂ in the atomic form and remaining ones as molecular with a binding energy of (-0.72) – (-0.25) eV. These findings show that Sc, V and Y are the metals capable of adsorbing the maximum amount of hydrogen in the target binding energy region.

Similarly, the effect of metal doping to the hydrogen storage in (5,5) armchair CNTs was also investigated. As it has been observed in (8,0) CNT-metal (CNT-M), in (5,5) CNT-M, Pt, Rh, Ru, Ti, Sc, Y and V binds the first hydrogen in the atomic form and the other metals prefer to adsorb it in the molecular form. As similar to (8,0) CNT-M, the binding energy of first hydrogen is quite high (except Ca < -0.075 eV). Upon the increase in the amount of adsorbed hydrogen, binding energy starts to decrease. In general, it has been found that hydrogen binding energy in both (8,0) and (5,5) CNT-M are close to each other. However, there is difference in the amount of adsorbed hydrogen. In particular, while (8,0) CNT binds 4 H₂ (5,5) only adsorbes 3 H₂. Cr can adsorb 4 instead of 5 H₂. Just an opposite situation was observed for Fe: while Fe-(8,0) CNT binds 3 H₂ (5,5) CNT adsorbes 5 H₂. Whereas the amount of adsorbed H₂ in Rh-(8,0) CNT is 5, this value reduces to 2 for (5,5) CNT. The amount of bound hydrogen also changes for Ni, Pd and Pt-(5,5) CNT. For all three metal types, while (5,5) CNT binds 1 H₂, (8,0) CNT adsorbes 2, 1 and 3 hydrogen, respectively. As seen in Fe and Rh, the position of the metal atom on the surface of CNT heavily affects the number of adsorbed hydrogen. While (8,0)-V binds 5 H₂ in the molecular form, (5,5)-V only adsorbs 4 H₂ and it binds the last H₂ very weak. Ca weakly adsorbs 5 H₂ in either (8,0) or (5,5) CNT. In zigzag CNTs, hydrogens were placed perpendicular to the surface and they were parallel to the surface in the case of armchair CNTs. However, in both cases the binding energies were calculated to be approximately -0.10 eV. Whereas Ni binds the first H₂ very strongly, it adsorbs the second one very loosely. For the remaining metals, the number of adsorbed H₂ is the same in (8,0) and (5,5) CNTs.

Metal atoms can also be clustering on the CNT surface. Since clustering leads to adhesion of metal atom, the number of hydrogen molecules which bound to clustered metal decreases. Therefore, if there is no clustering on the CNT surface and instead if metals are scattered around the surface, this will increase the stored amount of hydrogen. To investigate which metal atoms prefers to clustering and which does not, 4 metal atoms were placed on a (8,0) CNT surface both in a clustering and

dispersed manners. Unfortunately, it has been observed that all metals do clustering. This means that the number of stored hydrogen on CNT-M will be declined.

1. GİRİŞ

Yer küremizin artan nüfus ve şehirleşme ile paralel olarak enerji ihtiyacı da gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Dünya üzerindeki mevcut enerji kaynakları fosil (kömür, petrol, doğal gaz), nükleer ve yenilenebilir (güneş, rüzgar, jeotermal, dalga, biyokütle, v.b) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bugün dünya enerji talebinin %88 kadarı fosil yakıtlardan, geri kalan %12'si ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Ancak, fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve yol açtığı çevre kirliliği, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin kullanılmasına ve alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına neden olmaktadır. Hidrojen enerjisi, yüksek ısıl değeri (141.9 MJ/kg olup benzinin ısıl değerinden 3 kat fazladır) ve çevreyi kirletmemesi nedeniyle, fosil yakıtların yerini alacak en önemli alternatif enerji kaynağı olarak dikkati çekmekte, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmesi, taşınmasında çok az enerji kayıpları olması, endüstri, ev ve taşıtlarda kullanılabilmesi nedenleriyle, 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması hidrojeni bir enerji taşıyıcısı olarak da ön plana çıkarmaktadır. Ancak, depolamadaki sorunlar ve hidrojeni kullanan teknolojilerin yeterli düzeye ulaşamaması nedeniyle kullanımı günümüzde istenilen düzeyde değildir. Bu amaçla yeni depolama teknolojileri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Yapılan araştırmalarda, eşsiz özelliklere sahip karbon nanotüplerin (KNT) yüksek hidrojen adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu ve hidrojen depolama miktarlarının yüzey alanına bağlı olarak arttığı bildirilmiştir [1,2]. Hidrojen depolamada, ağırlıklı olarak fiziksel adsorpsiyona dayanan depolama mekanizması karbon nanotüplerin en önemli avantajıdır. Ancak, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında depolanan hidrojen miktarı, saf karbon nanotüpler için genellikle %1'in altındadır. Depolama yeteneğinin artırılması için KNT'lerde yapısal değişiklikler gereklidir. Genellikle yapıya metal veya polimer eklenmesi ile karbon nanotüplerin hidrojen depolama yeteneğinin artırılması çalışmaları, hidrojen depolama sistemi olarak karbon nanotüplerin gelecekteki kullanım alanı yönünden belirleyici olacaktır [3,4]. Bu nedenlerle, metal katkılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu tez konusu

olarak seçilmiştir. Yapılan tez çalışmasında, karbon nanotüplere çeşitli metaller eklenmiş ve yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hidrojen depolama kapasiteleri incelenmiştir. Tez, beş bölümden oluşmaktadır. İkinci bölüm, hidrojen enerjisi ve depolama yöntemlerini içermektedir. Üçüncü bölümde, karbon nanotüplerin fiziksel özellikleri, türleri, hidrojen depolama yöntemleri ve literatür araştırması yer almaktadır. Dördüncü bölümde, hesaplamalarda kullanılan yöntemin teorisi hakkında bilgi verilmiştir. Beşinci bölümde, elde edilen sonuçlar verilmiş ve değerlendirmeleri yapılmıştır.

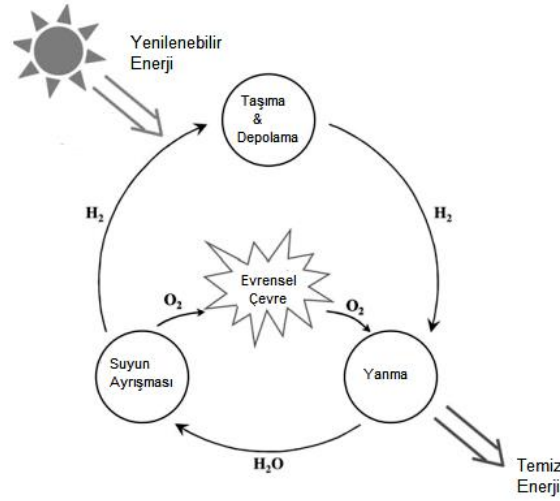
2. HİDROJEN ENERJİSİ ve DEPOLAMA

Hidrojen normal koşullarda renksiz, kokusuz, zehirsiz bir gazdır. Bütün elementler içinde en hafif olan ve en çok bulunan elementtir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji değerine sahiptir Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunmaktadır. Hidrojen ulaşımda, endüstride ve evlerde kullanılmaktadır [5,6].

2.1 Hidrojen Enerjisi

Dünyadaki artan nüfus ve şehirleşmeye paralel olarak enerji ihtiyacı da gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Dünya üzerindeki mevcut enerji kaynakları fosil, nükleer ve yenilenebilir şeklinde sınıflandırılmaktadır. Ancak, fosil kökenli yakıt rezervlerinin giderek azalması, bu tür kaynakların kullanımı ile oluşan hava ve çevre kirliliği nedeniyle son yıllarda alternatif enerji strateji araştırmaları önemli hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları temiz, çevre dostu olmakla birlikte, bu kaynakların kullanıma hazır ve güvenilir olmadığı bilinmektedir.

Hidrojen enerjisi kullanımı, dünyanın her geçen gün artan enerji talebini karşılama ve halen büyük oranda kullanılan enerji kaynaklarının zararlı çevresel etkilerinden kaçınmak için en ümit vadeden çözümlerden biri olarak görülmektedir. Teorik olarak hidrojen yandığı zaman sadece su oluşur. Günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması hidrojeni bir enerji taşıyıcısı olarak da ön plana çıkarmaktadır (Şekil 2.1). Bu şekilde depolanan enerjinin kullanımı yakıt pillerine dayalı teknolojilerin geliştirilmesine bağlıdır. Hidrojenin bugün için geçerli diğer bir uygulama alanı ise, ulusal şebekeden uzak alanlarda izole enerji sistemlerin oluşturulmasında kullanılmasıdır.



Şekil 2.1: Hidrojen çevrimi.

Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur.

Hidrojenin geleneksel yakıtlar yerine kullanılması hakkında gelecek yıllar için tartışmalar sürmektedir. Son çalışmalara göre, yakıt hücreleri hidrojen enerjisi üretmek için en uygun araçtır.

2.2 Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojen farklı şekillerde depolanabilmektedir. Kullanılan yöntemler; gaz, sıvı ve katı olarak 3 sınıfta gruplanabilir:

1. Tanklarda gaz ve sıvı olarak fiziksel depolama,
2. Hidrojen taşıyıcılarda (metanol, amonyak, v.b.) kimyasal depolama,
3. Katılarda depolama,

2.2.1 Gaz ve sıvı depolama

Hidrojeni gaz olarak basınçlı tanklarda depolama yöntemi en bilinen depolama yöntemidir. Hidrojen günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik depolarda, 200-250 atm basınç altında depolanmaktadır. Ancak, yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Yüksek basınç tanklarının bu dezavantajları kompozit

malzeme kullanılarak giderilebilir. Tankın ağırlığına ve tipine bağlı olarak ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanırken, daha hafif ve dayanıklı kompozit malzeme kullanılan tanklarda bu oran %11.3'e ulaşmaktadır [7]. Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu artırmanın bir yöntemi gazın daha düşük sıcaklıkta (-253 C) ve oldukça iyi izole edilmiş tankta sıvı olarak depolanmasıdır. Bu yöntemde, daha düşük basınçlarda çalışıldığı için gaz olarak depolamaya göre daha emniyetlidir. [7]. Ancak sıvılaştırma işlemi için gerekli olan enerji, hidrojenden sağlanacak enerjinin yaklaşık 1/4'ü kadardır [8]. Bu durum enerji kayıpları dahil olmadan verimin %75 olması demektir.

2.2.2 Hidrojen taşıyıcılarda kimyasal depolama

Hidrojenin kimyasal olarak depolanması, hidrojen taşıyıcı maddelerin molekül yapısından kaynaklanmaktadır. Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak, hidrokarbonlardan hidrojen ayrıştırılabilmektedir.

Amonyak hidrojen bakımından zengin olmasına rağmen sera gazları açığa çıkarması yanında oldukça oksitleyici özelliğe sahip olması nedeniyle, hidrokarbonlar gibi hidrojen depolamada tercih edilmemektedir [9].

2.2.3 Katı depolama

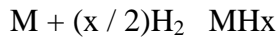
Hidrojen, pratik uygulamalar için düşük hacimsel enerji yoğunluğu ile ortam koşullarında aşırı derecede uçucu gazdır. Yerleşik kullanım için, hidrojen çok yüksek basınçlarda sıkıştırılmış veya kriyojenik olarak muhafaza edilmiş olmalıdır. Ancak, bu iki durumda da enerji maliyeti ve araç ağırlığı artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı düşük maliyetli tasarım, hafif ağırlıklı malzemeler depolama için amaçlanmaktadır. Bu koşulları sağlamak için hidrojenin, sıvı hidrojenden yüksek veya eşit yoğunlukta, ortam koşullarında hızlı ve geri alınabilecek şekilde depolanması sağlanmalıdır. Bu amaçla kullanılan malzemeler; metal hidrürler, metal organik kafes yapılar (MOFS), cam küreler ve karbon malzemelerdir.

2.2.3.1 Metal hidrürler

Metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrür sistemleri güvenilir ve az yer

kaplarlar, ancak ağırdır ve pahalıdır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça % 7 hidrojen depolanabilmektedir [10]. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrür yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal hidrür depolanmasında bu enerji yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklık metal hidrür depolanması daha ucuz olmasına rağmen, aracın enerji tüketiminin yarısı metalde hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır.

Reaksiyon basit olarak



şeklindedir. Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Yapılan çalışmalar, sodyum bor hidrür (NaBH₄)'ün yüksek H₂ içeriğinden dolayı hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur [11]. NaBH₄ ağırlıkça % 10.6 H₂ içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı bir çok bileşikten çok daha yüksektir. 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.

2.2.3.2 Metal organik kafes

Metal-organik kafes (MOFS) yapılar, kristal katılardır. Bu katılar, metal iyon veya demetlerinin moleküler bağ yapması ile oluşurlar. Metal-organik kafes yapılar yüksek yüzey alanına sahiptir. - 196 °C ve 100 bar basınçta, 1000m²/g kadar kriyojenik olarak hidrojen depolarlar. Özellikle, Zn₄O(BDC)₃'ün, hızlı ve tam geri dönüşümlü ağırlıkça % 10.0 H₂ depoladığı gözlenmiştir [12, 13].

2.2.3.3 Cam küreler

Hidrojen depolamada, 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.

2.2.3.4 Karbon nano malzemeler

Hidrojen, karbon yapılı malzemelerde de depolanabilmektedir. Bu yöntem, hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süper aktif karbon yüzeyine depolama esasına dayanmaktadır. Yüksek spesifik yüzey alanı, mikro gözeneklilik, düşük kütle ve iyi adsorpsiyon yeteneğine sahip olmaları nedeniyle hidrojen depolamaları konusunda son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır.

Aktif karbon

Aktif karbon herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Hidrojen, oldukça yüksek gözenek hacmine sahip aktif karbonun mikro gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin çok az bir kısmı, içerisinde hidrojen atomunu adsorbe edecek kadar küçüktür ve genellikle depolama için yüksek basınç gereklidir. Aktif karbon ile yapılan deneysel [14,15] ve bilgisayar modelleme [16] çalışmalarında yüzey alanı optimize edilerek adsorpsiyon kapasitesi geliştirilmeye çalışılmıştır. Zhao ve diğ. [15] KOH aktivasyonu ile yüksek depolama performansı elde ettiklerini bildirmiştir.

Karbon nanofiberler

Karbon nanofiberler belirli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmaktadır. Boyları 5-100 µm ve çapları 5-500 nm arasında değişmektedir [17]. Nanofiberlerin en önemli özelliği birçok köşelerinin olmasıdır. Bu köşeler özellikle adsorpsiyonda fiziksel ve kimyasal etkileşim için bölgeler oluşturmaktadır.

Strobel ve diğ. [18] tarafından yapılan çalışmada ağırlıkça % 67.55 hidrojen alım kapasitesi elde edilmiştir. Bu çalışmalar, çok yüksek adsorpsiyon oranları olmasının yanında ortam sıcaklığında meydana gelmesi nedeniyle ilginçtir.

Karbon Nanotüpler

Nanotüplerin enerji depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerin kapiler etkilerin yardımı ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği

düşünülmüştür. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (USA, DOE) tarafından hidrojenin ekonomik olarak taşıtlarda kullanılabilmesi için 2015 yılına kadar ağırlıkça % 9 depolama kapasitesi [19] hedefine ulaşmak için karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri hem deneysel hem de simülasyon çalışmaları ile araştırılmaktadır. Karbon nanotüpler ile hidrojen depolama konusu 3. bölümde kapsamlı bir şekilde verilmiştir.

3. KARBON NANOTÜPLER

3.1 Karbon Yapıları

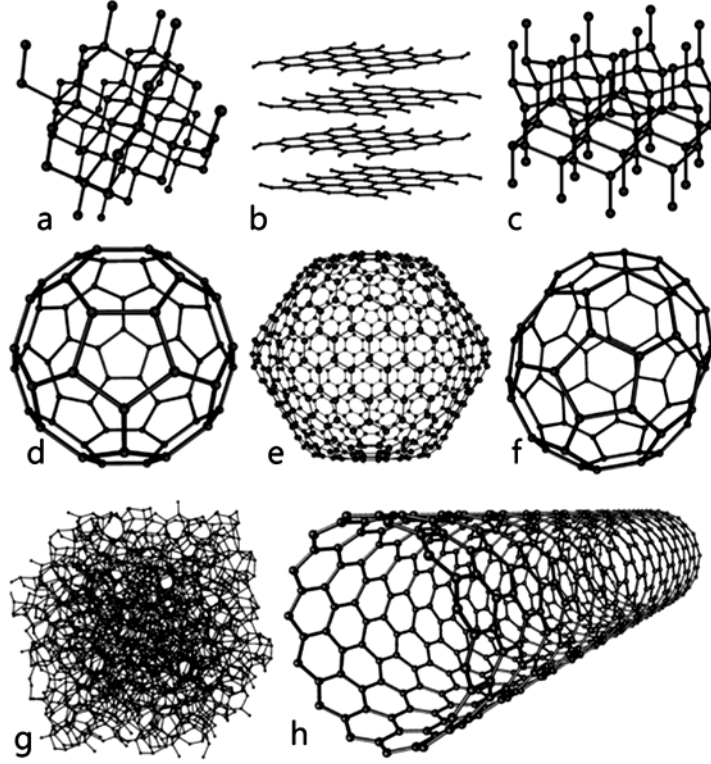
Karbon nanoyapıların çok küçük boyutlarda olması, sadece karbon elementinden oluşmaları, fiziksel özelliklerinin detaylı olarak hesaplanabilmesi ve deneylerle elde edilen verilerin karşılaştırılabilir olması nedeniyle nanobilim de önemli bir yere sahiptir [20]. Karbon, nano yapı hali doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilebilmektedir.

Karbon periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir. Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir [21].

Çizelge 3.1 : Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler.

Boyut	0B	1B	2B	3B
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ Şekli	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2	sp^3
Yoğunluk(g/cm^3)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Bağ Uzunluğu(A^0)	1.40(C=C)	1.44(C=C)	1.42(C=C)	1.54(C-C)
Elektronik Özellikleri	Yarı iletken $E_g=1.9$ eV	Metal veya yarı iletken	Yarı metal(metalimsi)	Yalıtkan $E_g=5.47$ eV

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiber, camsı karbon, siyah karbon, karbin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C60) ve karbon nanotüp şeklindedir. Karbona ait yapılar Şekil 3.1 ’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : a) Elmas b) Grafit c) Altgen elmas d-f) Fullerenler (C60, C540, C70) g)Amorf karbon h) Karbon nanotüp [22].

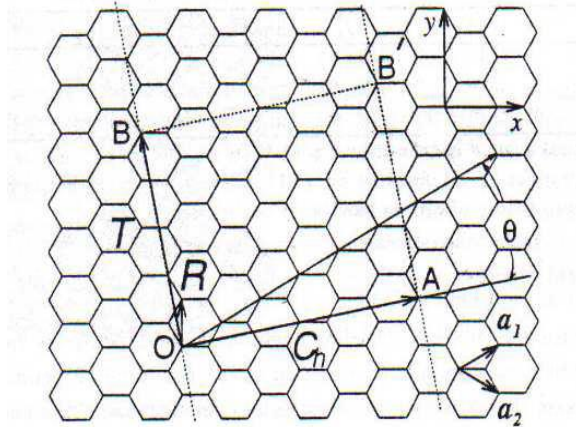
Grafit, plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlı iken, elmas karbon atomlarının birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış kristal yapısıdır. Grafit ve elmas doğada bulunabildiği gibi laboratuvar şartlarında üretilebilir. Karbon nanofiberler belli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmuş ve yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camsı karbon, polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert özellikte bir malzemedir. Siyah karbon genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon topağı şeklindeki yapılardır. Endüstride bazı malzemelerin mekanik elektriksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur. Zincir veya polimer şeklindeki yapılardan oluşan karbin/karbolitler, genellikle hızlı soğutma işlemleri ile elde edilir ve kristal yapıda da oluşan karbinler sert bir yapıya sahiptir. Karbonun belirgin, kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Sıvı karbon; elmas, grafit veya başka bir yapıdan eritilerek elde edilen (4450 K), metal özelliği olan bir malzemedir [23;24].

3.2 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, ilk defa 1991 yılında elektron mikroskobu uzmanı Sumio Iijima [16] tarafından ark buharlaştırma tekniği ile fullerenlerin sentezinde katot üzerinde biriken maddeler üzerinde çalışırken keşfedilmiştir. Karbon atomlarının bal peteği şeklinde oluşturduğu levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana geldiği ifade edilebilir. Düzgün karbon nanotüp yapılarında atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu bulunur. Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral tipte pek çok farklı yapıya sahiptirler. Tek bir grafit plakasının silindir şeklinde kıvrılmasından ibaret ve 1-5nm çapa sahip tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ve ortak eksenli tüplerin biraraya gelmesinden elde edilen iç çapı:1.5-15nm, dış çapı: 2.5-30nm olan çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), karbon nanotüp çeşitleridir [25]. ÇDKNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilir. ÇDKNT'lerin en büyük avantajı üretiminin ucuz olmasıdır.

3.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı

Karbon nanotüplerin kristal yapısını tanımlamak için kiral vektör ve dönüşüm vektörü kullanılır. Kiral vektör, nanotüpün eksenine diktir ve tüpün türünü belirler. Bu nedenle nanotüp yapıları kısaca (n,m) nanotüp olarak ifade edilmektedir [21,26]. Şekil 3.2'de bir karbon nanotüpün iki boyutlu grafit tabakasından nasıl oluşturulabileceği gösterilmiştir [24].



Şekil 3.2 : Katlanarak nanotüpün birim hücrelerini oluşturan grafit parçası.

\vec{OB} nanotüp ekseninin yönünü ve \vec{OA} nanotüpün üzerine kıvrılacağı ekvatorial yönü belirler. O, A, B, B' kristalografik olarak özdeşdir ve grafen silindire yuvarlandığında O ile A ve B ile B' üst üste çakışır. \vec{OA} ve \vec{OB} sırasıyla kiral vektör (\vec{C}_h) ve öteleme vektörü (\vec{T}) olarak tanımlanır.

\vec{C}_h kiral vektörü altıgen örgünün $\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right)$ ve $\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right)$ gerçel birim

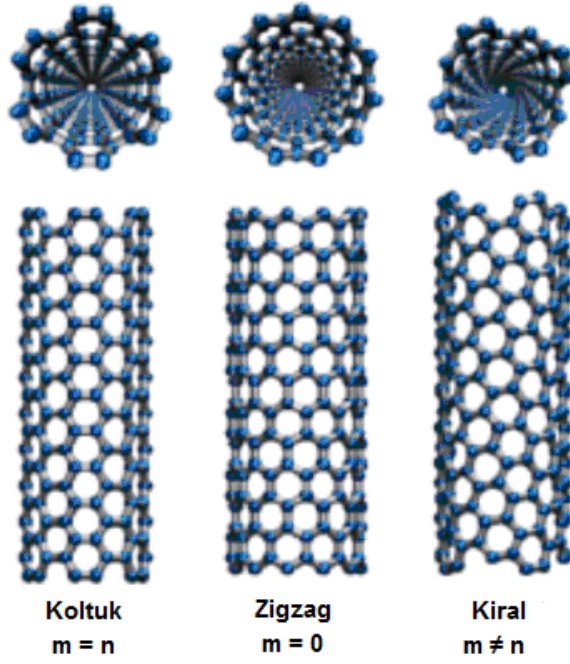
vektörleriyle ifade edilir.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ tamsayı}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (3.1)$$

Öteleme vektörü \vec{T} , bir boyutlu birim hücrede tanımlanır ve nanotüp eksenine paralel olan kiral vektörün (C_h) normalidir. Öteleme vektörü T, iki boyutlu grafen tabakanın ilk örgü noktasına karşı gelir. \vec{R} simetri vektörü, \vec{C}_h kiral vektör yönünde en küçük bileşene sahip olan örgü noktası vektörü olarak tanımlanır. Fiziksel açıdan, \vec{R} vektörü \vec{T} doğrultusunda bir τ ötelemesi ile nanotüp eksenini etrafında ψ açılık dönmenin birleşimini kapsar ve bir kiral nanotüpün temel uzay grup simetri işlemini gösterir.

Kiral açısı θ , hegzagon örgünün \vec{a}_1 örgü vektörü ile \vec{C}_h kiral vektörü arasındaki açıdır ve hegzagonun simetrisinden ötürü $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ arasında değişir. KNT'ler kiral vektör ve kiral açısına göre üç tipte sınıflandırılır.

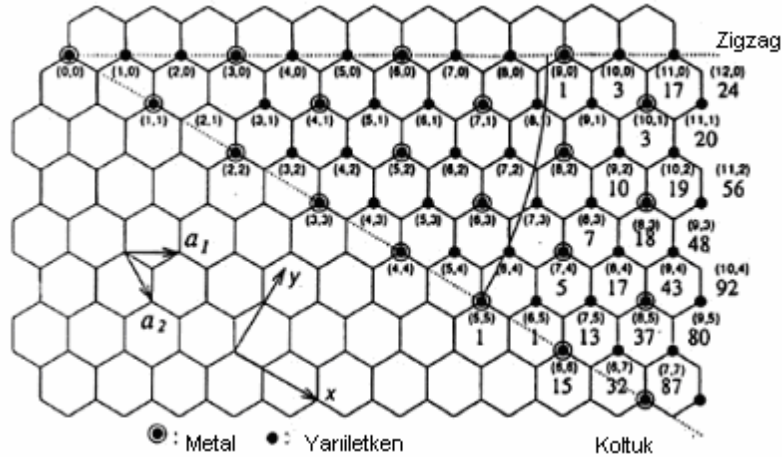
Zigzag nanotüpler (n,0) formunda kiral vektörlere sahip olup bu yüzden örgü yapı hücreleri nanotüp eksenine diktir ve $\theta = 0^\circ$ dir. Koltuk nanotüpler (n,n) kiral vektörlere sahiptir ve bağlar nanotüp eksenine dik biçimde uzanır. Koltuk nanotüplerde θ açısı 30° dir. 0 ile 30° arasında kiral açılara sahip tüm diğer nanotüpler kiral nanotüpler olarak adlandırılır [21,23,24]. Farklı tipteki karbon nanotüpler farklı n ve m değerlerine sahiptir [21,23,24]. Şekil 3.3'de koltuk, zigzag ve kiral KNT yapılar görülmektedir.



Şekil 3.3 : KNT çeşitleri [27].

Genel olarak karbon nanotüplerin koltuk, zigzag ve kiral yapıları içeren tam sayı çiftleri (n,m) ile belirlenmiş olası vektörleri Şekil 3.4'de verilmiştir. Etrafı çemberlenmiş noktalar metalik yapıyı, küçük noktalar ise yarı iletken yapıyı göstermektedir. Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki eşitlik $(n-m)/3=p$ açıklanmıştır.

$p: 0$ ise nanotüp metalik ve $p:$ bir tam sayı ise pseudo metaliktir. Diğer değerler için yarı iletkendir.



Şekil 3.4 : Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri [28].

Çizelge 3.2’de karbon nanotüplerin karakteristik parametreleri listelenmiştir. L kiral vektörün çevresi, T bir boyutlu örgünün dönüşüm tekrar mesafesi, N bir boyutlu nanotüpün birim hücresi başına altıgen sayısı, \vec{R} simetri vektörü ve M tamsayıdır.

Çizelge 3.2 : Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri [29,30].

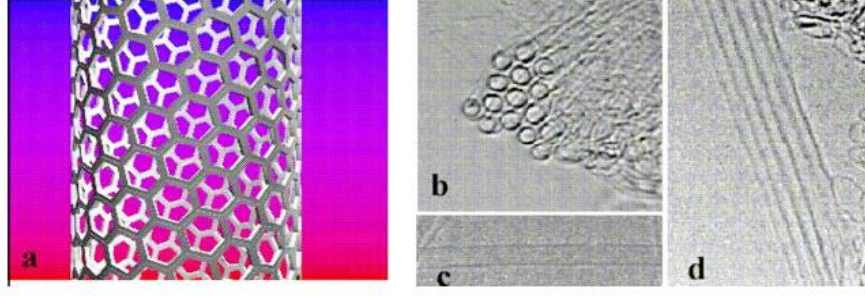
C_h	D	d_R	$D_t(A^0)$	L/a	T	T/a	N	R	M
(4,2)	2	2	4.15	$\sqrt{28}$	(4,-5)	$\sqrt{21}$	28	(1,-1)	6
(9,0)	9	9	7.05	9	(1,-2)	$\sqrt{3}$	18	(1,-1)	9
(7,4)	1	3	7.55	$\sqrt{93}$	(5,-6)	$\sqrt{31}$	62	(1,-1)	11
(10,10)	10	30	13.56	$\sqrt{300}$	(1,-1)	1	20	(1,0)	10
(n,n)	N	3 n	$\frac{\sqrt{3}}{n\pi}$	$\sqrt{3} n$	(1,-1)	1	2n	(1,0)	N
(n,0)	N	n	$n\pi$	N	(1,-2)	$\sqrt{3}$	2n	(1,-1)	N

3.2.2 Karbon nanotüp türleri

3.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT)

Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir. Zeolit gözenekler içerisinde sentezlendiklerinde 0.4 nm kadar küçük çaplı [31,32] ortalama 1-2 nm aralığında değişen Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptirler [28,33]. TDKNT’ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar [32,35]. Bu demetler birbirlerine van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar [34] ve 100-500 TDNT içerebilirler. Tek duvarlı karbon nanotüpler daha esnek bir yapıya sahip oldukları için bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır.

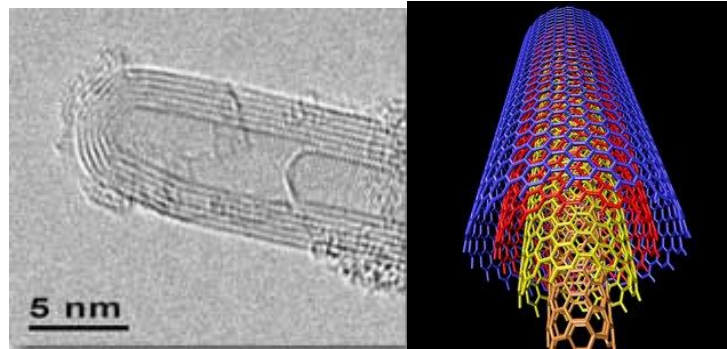
Şekil 3.5’de tek duvarlı karbon nanotüplere ait şematik görüntü (a)’da, bir demet yapı(b)’de, bu demet yapının başka bir açıdan çekilmiş tem görüntüsü (d)’de ve yaklaşık 1.4 nm çapında yapı ise (c)’de verilmiştir [35].



Şekil 3.5 : Tek duvarlı karbon nanotüp yapılarına ait sematik ve TEM görüntüleri.

3.2.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇDKNT)

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler gösterirler. ÇDKNT'lerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm mertebesindedir [33,36]. Kuramsal hesaplamalarla ÇDKNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olacağı tespit edilmiştir [30]. XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür [34,37].



Şekil 3.6 : Çok duvarlı karbon nanotüp [38,39].

3.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri

3.2.3.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

Grafitin tek katmanındaki karbon atomlarının her biri üç komşu atoma güçlü kimyasal bağ ile bağlanmıştır. Bu kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağıdır ve grafit esneklik katsayısı en büyük malzemedir. Bu nedenle karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir [20].

KNT'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 [20]. Kuramsal ve deneysel çalışmalar, karbon nanotüpün Young modülünün en az grafitinki kadar yüksek, hatta küçük çaplı TDKNT'lerin daha yüksek olabileceğini göstermiştir. Karbon nanotüplerin Young modülü, sp^2 bağ kuvvetine bağlıdır ve yarıçapı çok küçük olmadığı ve C-C bağların önemli şekilde bozulmadığı durumlarda grafen katmaninkine eşittir [40].

Mekanik özellikler, nanotüplerin yapısına bağlı olarak değişim göstermektedir. Çizelge 3.3'de özet halinde verilmiş mekanik özellikler incelendiğinde durum çok daha iyi anlaşılmaktadır [34,41]. Görüldüğü gibi nanotüplerin mekanik özellikleri dayanıklılığı ile bilinen çelikten çok daha yüksektir.

Çizelge 3.3 : KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması.

Malzeme	Young Modülü (TPa)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması(%)
TDNT	~1 (1-5 aralığı)	13-53 ^D	-
Koltuk TDNT	0.94 ^K	126.2 ^K	23.1
Zigzag TDNT	0.94 ^K	94.5 ^K	15.6-17.5
Kiral TDNT	0.92	-	-
ÇKDNT	0.8-0.9 ^D	150	-
Paslanmaz Çelik	~0.2	~0.65-1	15-50
Kevlar®	~0.15	~3.5	~2
Kevlar® ^K	0.25	29.6	-

^D: Deneysel veriler

^K: Kuramsal tahmin

3.2.3.2 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri

Tek bir grafit sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yarıiletken ile metal arasında yani yarı metaldir. Grafit levha yuvarlanarak nanotüp oluşturulduğunda; daire çevresinde yalnızca karbon atomları sıralanmaz, aynı zamanda elektronların kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları da uyumlu olarak düzenlenir. Radyal doğrultularda, elektronlar inceltilmiş tek katmanlı grafit düzlem tarafından sınırlanmıştır. Nanotüpün daire çevresinde periyodik sınır şartları ortaya çıkmaktadır.

Örneğin, eğer bir nanotüp daire çevresinde 10 hegzagon bulunduruyorsa, 11. hegzagonal 1. ile çakışmaktadır. Silindir etrafında 2π ' lik faz farkı ile karşılaşılır.

Nanotüpün elektronik davranışı şöylece belirlenir, herhangi bir (n,m) TDKNT için [30,42]:

- $n = m$ ise nanotüp metaliktir. Yani tüm koltuk nanotüpler metalik olacaktır.
- $n - m = 3k$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "dar-aralıklı" yarıiletkenidir. Bununla birlikte, verilen geometrideki nanotüpler pratik açıdan oda sıcaklığında metaliktirler.
- $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "geniş-aralıklı", gerçek yarıiletkenidir.

Elektriksel özelliklerin nanotüpün çapına ve kiraline kuvvetli biçimde bağlı olması nedeniyle teorik tahminlerin doğruluğunu test etmek için yapılan deneyler güçlükle gerçekleştirilmiştir. Yapılar üstünde elektronik ve optik nano ölçekte ölçümler yapmanın zorluklarının yanı sıra, nanotüpün simetrisi ile ilgili bilgilerin (n ve m değerleri) tahminini yapmakta oldukça önemlidir. Bu zorluklara rağmen bir elektrik alan uygulayarak nanotüplerin buldukları ortamdaki yönelimlerini belirlemeyi amaçlayan deneysel çalışmaların öncülüğünde, nanotüplerin elektriksel özellikleri hakkında temel teorik tahminler doğrulanmaktadır [43].

3.2.3.3 Karbon nanotüplerin ısısal özellikleri

Karbon nanotüpler, yalnızca elektronik ve mekanik özellikleriyle değil, ısısal özellikleriyle de büyük ilgi çekmektedirler. Küçük boyutlarından dolayı, kuantum etkileri önemlidir ve düşük sıcaklık özgül ısı ve ısısal iletkenlik, fonon yapısının tek boyutlu kuantumlamasının kanıtıdır. Bir karbon nanotüpte, fonon sayısını saptamak için düşük sıcaklık özgül ısı ve yığın içinde tüplerin komsuları arası etkileşimi hesaba katılır. Nanotüplerin ısısal özellikleri hem kuramsal hem de deneysel olarak incelenmiştir. Kuramsal tahminlere göre, oda sıcaklığında ısısal iletkenlikleri grafit ve elmasinkinden büyüktür. Ölçümler oda sıcaklığında ısısal iletkenliğin TDKNT'lerde 200W/mK 'in üstünde, ÇDKNT'lerde ise 300W/mK 'in üstünde olduğunu göstermiştir [44].

3.2.3.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri ve kolloidal davranışı

KNT kimyası, halen tam olarak anlaşılammıştır. Sınırsız uygulama alanları ile dünyada devrim yaratan bu malzemelerin kimyası konusunda çok daha yoğun çalışmaların gerektiği de açıktır.

Nanotüplerin reaktifliği π orbitallerinin yönlmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. TDNT'lerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu sebeple π -orbitalleri düzgün yönlenebilir. π -orbitallerinde gözlenen bu olgu, reaktifliği belirleyen temel etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı vardır. Ancak, piramitleşme kuramı tek başına TDNT'lerin kimyasal davranışını açıklamaktan çok uzaktadır. Buna karşın "bağ-eğriselliği" yaklaşımı KNT'lerin reaktifliklerini açıklamada çok başarılıdır. KNT ve fulleren gibi kapalı kafes yapıları karbon malzemelerdeki eğrisellik etkisi "doğrultusal eğrisellik-KD" kavramı ile tanımlanabilir [45]. KD aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$K_D = \frac{1}{2} \sum_{i=a,b} (K_{i1} \sin^2 \theta_i + K_{i2} \cos^2 \theta_i) \quad (3.2)$$

KD değeri her bir "i" atomu için tanımlanır (KD(i)) ve ortalaması K_M , eğriselliği tanımlamada kullanılabilir:

$$K_M = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} K_D(i) d\theta = \frac{1}{2} (K_1 + K_2) \quad (3.3)$$

Burada θ "eğik (oblique)" açı; K_{i1} , K_{i2} , K_1 ve K_2 ise karbon atomlarının birincil eğrilikleridir. TDNT'ler için yukarıdaki bağıntılar, R nanotüp yarıçapı olmak üzere,

$$K_D = \frac{\sin^2 \theta}{R} \quad K_M = \frac{1}{2R} \quad (3.4)$$

şekline dönüşür [50]. Bu bağıntıların da açıkça gösterdiği gibi eğrisellik, dolayısı ile de hem π -orbitallerindeki dizilim sorunu hem de piramitleşme nanotüp çapı ile ters orantılı olduğundan çap küçüldükçe KNT reaktifliği artar [47].

3.2.4 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri

Karbon nanotüpleri genel olarak ark boşalım, lazer aşındırma ve kimyasal buhar birikimi olmak üzere üç ayrı yöntemle üretilmektedir. Nanotüp yapısının oluşumuna

ait aşamalar detaylı olarak bilinmemektedir. Bu nedenle nanotüp yapısının oluşumunda birden çok mekanizmanın rol aldığı düşünülmektedir. Üç basamaklı bir mekanizmaya göre nanotüplerin ve fullerenlerin oluşumunda metal katalizör parçacığı üzerinde öncelikle bir başlatıcı bir C₂ yapısı oluşur. Bu yarı kararlı karbür parçacığından hızla çubuğa benzer bir yapı oluşurken grafit özelliğinde duvarlar yavaşça meydana çıkar. Bu mekanizma elektron mikroskobu görüntüleri ile açığa çıkarılmıştır [48].

Farklı üretim tekniklerinde kullanılmakta olan farklı atmosferik şartlara göre küçük değişiklikler olmasına rağmen genel olarak her üç teknikte de karbon nanotüp yapısının oluşum şekli benzerdir [49]. Karbon nanotüp üretiminde dikkat edilen parametreler: sıcaklık, basınç, gaz (inert ve inert olmayan), üretim süresi, temel malzemeler (grafit), katalizör, voltaj ve amperdir.

3.2.5 Karbon nanotüplerin saflaştırılması

Büyük ölçekli karbon nanotüp üretim uygulamalarında en büyük problem saflaştırmadır. Üretilen karbon nanotüpler birçok safsızlık içermektedir. Bu safsızlıklar; grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizörleri ile daha küçük fullerenlerdir ve TDNT'lerin özelliklerini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. TDNT'lerin mümkün olduğu kadar homojen olması istenmektedir. Saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

Oksidasyon ile Saflaştırma

Asitle Saflaştırma

Isıl İşlem ile Saflaştırma

Ultrasonik Yöntem ile Saflaştırma

Manyetik Saflaştırma

Mikro Filtrasyon ile Saflaştırma

Kesme ile Saflaştırma

Fonksiyonlaştırma ile Saflaştırma

Kromatografi ile Saflaştırma

3.2.6 Karbon nanotüplerde hidrojen depolanması

Karbon nanotüplerinin fiziksel özelliklerinden dolayı çeşitli gazların adsorpsiyonunda kullanılabileceği düşüncesi ile ilk simülasyon çalışması [50] 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 p bağı içermesinden dolayı iyi bir adsorbent olacağı düşünülmüştür.

KNT'lerin gözenekli bir yapıya sahip olması, hafif olmaları ve yüzey alanlarının geniş olması hidrojenin bu yapılarda depolanabilmesine olanak sağlamıştır [51]. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri 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 [51].

Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf -van der Waals etkilesimi- sonucu oluşan (fiziksel adsorbsiyon) depolama ve kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal adsorbsiyon) depolamadır. Hidrojen adsorpsiyonunun mekanizmaları:

Fiziksel Adsorpsiyon: Hidrojen, karbon ve hidrojen arasındaki zayıf Van Der Waal's etkileşimi ile nanotüp içinde yada nanotüpler arası gözeneklerde fiziksel olarak adsorbe olur. Fiziksel olarak adsorblanacak hidrojen miktarında, adsorpsiyonun çok katlı olabilmesi nedeniyle, sınır yoktur. Fakat teorik çalışmalarda [52] oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun sadece tek katlı olduğu gözlenmiştir. Fiziksel adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametre yüzey alanıdır [53]. Etkileşim enerjisi ve teorik hidrojen depolama kapasitesi London dispersiyon güç eşitliği (3.5) ile hesaplanır [18].

$$E = \frac{\alpha_s \alpha_{H_2}}{R^6} \quad (3.5)$$

E = Etkileşim enerjisi

α_{H_2} = Hidrojenin polarizasyonu

α_s = Katı polarizasyonu

$$m_{ads} \approx S_{spec} \times 2.27 \times 10^{-3} wt\% \quad (3.6)$$

m_{ads} = teorik hidrojen depolama kapasitesi

S_{spec} = karbon nanotüp yüzey alanı

Hidrojenin fiziksel adsorpsiyon özellikleri [53]:

Süperkritik gazların fiziksel adsorpsiyon için iki temel kural vardır; tek tabakalı adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyonunun artan sıcaklık ile üstel olarak azalması. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Bir malzeme üzerinde hidrojen adsorpsiyon kapasitesi malzemenin spesifik yüzey alanına bağlıdır.

Hidrojen artan sıcaklık ile desorbe olur. Hidrojen adsorpsiyonu sıcaklık azalması ve artan basınç ile artar. Karbon nanotüpün fiziksel adsorpsiyonu tersinirdir.

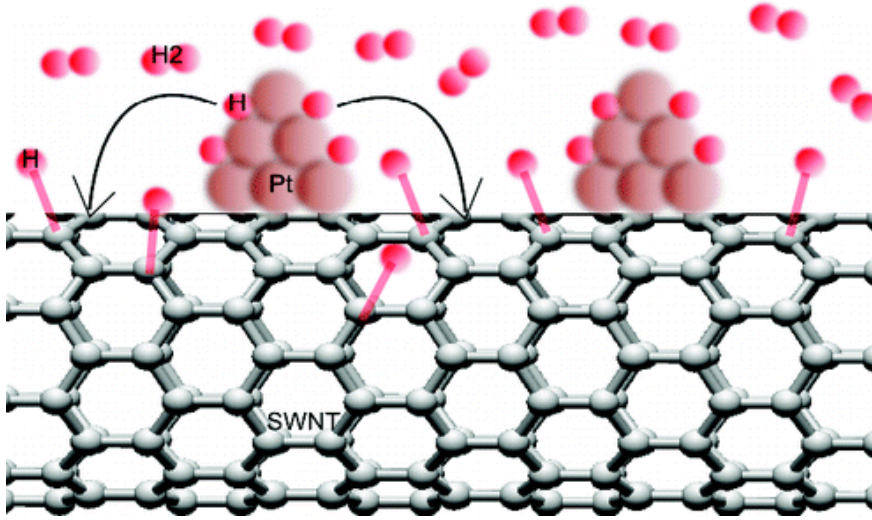
Kimyasal Adsorpsiyon: Hidrojen molekülleri kovalent bağlar ile karbon atomlarına bağlanabilmektedir. Karbon nanotüp yapıda sp^2 hibritleşmesi sonucu 3 karbon atomu ile bağ yapan her bir karbon atomunun boşta kalan bir Π bağı bulunmaktadır. Bu durumda karbon atomu, bir hidrojen atomu ile kimyasal bağ yapma kapasitesine sahiptir [53]. Hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi (~ 3.5 eV [26]) fiziksel adsorpsiyonuna göre (~ 30 meV [26]) çok yüksek olduğundan kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimi daha düşüktür. Yüksek bağ enerjisi sebebiyle, kimyasal adsorpsiyonla tutunan hidrojenin desorpsiyonu için yüksek sıcaklık değerleri (500°C) gereklidir [53,54]. Teorik çalışmalar ile kimyasal adsorpsiyon miktarının özellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta düştüğü bulunmuştur [55].

3.2.6.1 Metal katkılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu

Metal eklemenin karbon nanotüplerin hidrojen depolama davranışı üzerindeki olumlu etkisi, hidrojenin metal olan ortamda saçılmaya (spill over) uğramasından ileri gelmektedir [56]. İki tür saçılma mekanizması bulunmaktadır. Birinci mekanizmada, metal atomu ile karşılaşan hidrojenin metal tarafından kimyasal adsorpsiyon ile tutulması (chemisorption), hidrojen molekülünün atomlarına ayrışması (dissociation) ve metal yüzeyinde desorbe olan (saçılan) hidrojen atomlarının (H^+) yapı içerisindeki karbon ile kimyasal bağ yapması sonucu KNT'lerin hidrojen depolama kapasiteleri artmaktadır [57,58]. Diğer bir olasılık, hidrojen atomunun yapı içindeki gözeneklerden kolayca geçerek karbon nanotüp içerisinde hidrojen molekülü oluşturmasıdır [59]. Ayrışan hidrojen atomlarının

porlardan girişi daha kolay olduğundan, yapısal değişiklik olarak metal ekleme ve yapıda hata oluşturma işlemlerinin birlikte denendiği uygulamalarda daha iyi sonuçlar alınmaktadır [55,59].

İkinci saçılma mekanizması, metal üzerine Van Der Waal's bağları ile tutunan hidrojenin kolayca metal yüzeyinden desorbe olması ve karbon nanotüp duvarlarında fiziksel adsorpsiyona uğramasıdır [56,57]. Metal yüzeyinden nanotüp üzerine saçılan hidrojenin, düşük bağ enerjisi gerektiren bölgelerde (KNT dış duvarı ve tüpler arası boşluklar) fiziksel tutunma eğiliminde olduğu ve böylece geri salınımı kolay olacak şekilde depolandığı saptanmış ancak depolanan miktarın ne kadarının metalin etkisiyle olduğu belirlenememiştir [56].



Şekil 3.7 : KNT-Pt yapısında Spill-over mekanizması [60].

3.2.6.2 Literatür araştırması: metal eklenen karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu

Yapıya metal eklenmesi konusunda yapılan çalışmalarda, Pd [55,56,59], Pt [61], La [43,62], V [56], K [58], Li[58], Ti [63] kullanılmaktadır. Ayrıca yapıya metal oksit ekleyerek de çalışmalar yapılmış, hidrojen depolama kapasitelerinde olumlu sonuçlara ulaşılmıştır [64,65].

Metal eklenen KNT'lerin hidrojen depolama kapasitelerinin değerlendirilmesinde yapıya eklenen metal miktarı önem taşımaktadır [56]. Diğer önemli bir parametre ise, metalin hidrojen molekülü ile kimyasal yada fiziksel bağ yapma kabiliyetidir. Yıldırım ve diğ. [63] titan eklenmiş karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesi üzerine yaptıkları çalışmalarında % 8 (ağ.) hidrojen depolama kapasitesi

bulunmuş ve titanın 4 adet hidrojen molekülü ile bağ yapabildiği, bunlardan bir hidrojen molekülün ayrıştığı, kalan 3 molekülün ise ayrışmadan yapıda depolandığı ve bu sayede yüksek hidrojen depolama miktarlarına ulaşılabildiği teorik olarak saptanmıştır. Pd ve Pt eklenmiş KNT'lerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlendiği bir diğer teorik çalışmada ise [66], metal üzerinde iki hidrojen molekülünün kimyasal, bir molekülün Van der Waal's etkileşimi yolu ile fiziksel adsorpsiyona uğradığını tespit etmişlerdir. ~20 meV/H₂ bağ enerjisine sahip bu molekülün kolayca saçılmaya uğradığı belirtilmiştir.

Zachara ve diğ.'nin yaptıkları çalışmada [56], KNT yapı içerisine Pd ve V metalleri eklemişler ve 1.8 MPa basınçta ve oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasitelerini sırasıyla %0,66(ağ) ve %0,69(ağ) olarak tespit etmişlerdir. Depolama kapasitelerinin düşüklüğü, eklenen metallerin KNT içine endohedral şekilde yerleşmiş olmasına bağlanmakta ancak metal eklenmemiş KNT'e göre yaklaşık %30 oranında depolama kapasitesinde artışı olduğu tespit edilmektedir. Çalışmada, Pd eklenen KNT'lerin %70 V eklenen KNT'lerin %85 oranında tersinir hidrojen depoladığı (physisorption) tespit edilmiştir. Araştırmacılar, saçılma mekanizması sonucu yapıya adsorplanan hidrojenin ne kadarının fiziksel veya kimyasal olarak tutunduğunu bilmemekle beraber ortaya çıkan fiziksel tutunma oranındaki fazlalıktan dolayı, yapıdaki metalin varlığının, saçılma sonucu hidrojenin fiziksel olarak tutunma ihtimalini arttırdığını tahmin etmektedir.

Lueking ve diğ. [64] tarafından yapılan çalışmada, Ni_{0.4}Mg_{0.6}O ihtiva eden ÇDKNT'lerin oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında %0.65(ağ) oranında hidrojen depoladığı, bu oranın metal oksit ihtiva etmeyen ÇDKNT'lerde %0,1(ağ) civarında olduğunu belirtmiştir. Çalışmada yapı içindeki katalizör miktarı belirtilmemekte ve hidrojenin geri salınım sıcaklığının ~100°C olmasının avantajı vurgulanmaktadır. Bu durumun, metal oksit tarafından ayrıştırılan hidrojenin ÇDKNT yapının dış yüzeyi ve tüpler arası boş alanlar gibi geri salınım (desorption) için düşük aktivasyon enerjisine sahip bölgelerde fiziksel adsorpsiyona uğraması sonucu olabileceği belirtilmiştir. Aynı araştırmacıların bir başka çalışmasında [65], yüksek sıcaklığın, karbon ile katalizörün temas alanını arttırdığı, böylece metal oksitin saçılma olayındaki katalizör etkisini ve bunun sonucunda depolanan hidrojen miktarını arttırdığı saptanmıştır. 69 bar basınç ve 500°C sıcaklık koşullarında hidrojenin adsorpsiyon ve geri salınım değerleri sırasıyla %3.6(ağ) ve %3.7(ağ) olarak bulunmuştur. KNT'ün

yüksek sıcaklıkta ön işlemden geçmesinin ve adsorpsiyonun yüksek sıcaklık değerlerinde yapılmasının depolama miktarı üzerinde olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Yo ve diğ. [55] Pd ve La ekledikleri KNT'leri La katalizörlüğünde okside ederek karbon yapı üzerinde hatalar (defect) oluşturmuş ve Pd ile hidrojen depolama kapasitesini arttırmayı amaçlamıştır. 1 atm basıncında ve 300 °C sıcaklığında ağırlıkça %1.0 hidrojen depolanmıştır. Hidrojenin 527 °C sıcaklığında desorbe olması, Pd'un hidrojeni ayrıştırdığı ve hidrojen atomunun hata yüzeyinde kimyasal olarak adsorpladığını göstermektedir. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında [62], oksidasyon katalizörü olarak La ve Co kullanmışlar, aynı adsorpsiyon koşullarında daha fazla [%1.5(ağ)] hidrojen depoladıklarını ve desorbe olma sıcaklığının da aynı kaldığını tespit etmişlerdir.

Mu ve diğ. [67], ÇDKNT yapıya Pd ekleyerek yaptıkları deneylerde, oda sıcaklığı ve 10 MPa basınç altında % 3.5(ağ) hidrojen depolama kapasitesine ulaşmışlardır. Aynı araştırmacılar başka bir çalışmada [59], aşındırma (etching) yaparak hatalı hale getirdikleri ÇDKNT yapı içerisine Pd ekliyerek aynı adsorpsiyon koşullarında %4.5(ağ) hidrojen depolanmasını sağlamışlardır. Depolanan hidrojenin yaklaşık %80'i oda sıcaklığında desorbe olmaktadır. Pd yüzeyinde hidrojenin ayrışması sonucu H⁺ atomlarının oluşan gözenekler ve KNT uçlarından daha rahat giriş yaptığı ve ÇDKNT arası katmanlarda ve nanotüp içinde tekrar moleküler forma dönüştüğü belirtilmiştir. Aşındırma işlemi uzatıldıkça, ÇDKNT'lerde oluşan gözenekli yapı arttığından daha fazla hidrojen depolama kapasitesi elde edilmiştir.

Anson ve diğ. [68], TDKNT'lere TDKNT/Pd oranı ağırlıkça 1/1, 1/2 olacak şekilde Pd eklemişler ve 1 atm basınç ve oda sıcaklığı koşullarında TDKNT/Pd oranı 1/2 olan numunede ağırlıkça %1.5 hidrojen depolandığını tespit etmişlerdir. Basınç arttıkça hidrojenin nanotüp gözeneklerine girmesi kolaylaştığından, yüksek basınçta daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Takagi ve diğ. [61] ise, karbon yüzeyinin hidrojen molekülünü ayrıştırabildiği ancak metal kadar etkin olmadığını bulmuştur.

Chen ve diğ. [58] yaptıkları çalışmada lityum ve potasyum ekledikleri karbon nanotüplerin (%90 ÇDKNT+%10 TDKNT) hidrojen depolama kapasitelerini belirlemişlerdir. 380 °C sıcaklığında Li eklenmiş yapıda %20 (ağ) H₂ ve K eklenmesi

durumunda oda sıcaklığında %14 (ağ) H₂ depolandığı tespit edilmiştir (her iki koşulda da basınç 1 atm dir). FTIR ve x-ışını kırınımı ile yapılan inceleme sonucu, hidrojen depolama sırasında yapıda LiH oluştuğu tespit edilmiş, böylece Li ve K'un hidrojeni ayrıştırdığı ve hidrojen atomunun saçılma sonucu karbon ile bağ yaptığı tespit edilmiştir. Potasyum eklenen yapı oda sıcaklığında adsorpsiyon ve desorpsiyona uğradığı halde Li eklenmiş KNT için 200-400 °C sıcaklık aralığına çıkmak gerekmiştir. Diğer yandan Yang [69] aynı şartlar altında fakat kuru H₂ ile tekrarladığı deneylerde, Li ve K eklenmiş yapının sırasıyla %~2.5 (ağ) ve %~1.8 (ağ) hidrojen depolandığını belirtmiştir. Yang, iki çalışma arasındaki sonuç farkının, önceki çalışmada hidrojen içerisindeki nemin alkali metal üzerine adsorpsiyonu yada metal ile tepkimeye girmesi ve yapı içerisinde kalarak ağırlık artışına sebep olmasından ileri geldiğini ifade etmektedir. Yang'ın sonuçlarının doğruluğu Pinkerton ve diğ. [70] tarafından da doğrulanmıştır.

Hirscher ve diğ. [71], %90 (ağ) Ti, % 6 (ağ) Al, ve %4 (ağ) V'dan oluşan bir bileşiği (Ti-6Al-4V) ekledikleri ve sonik karıştırma yaptıkları TDKNT yapı içinde oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı koşullarında %1.5(ağ) hidrojen depolandığını tespit etmişlerdir. Yapılan sonik karıştırma ile KNT uçlarının açılması ve yapıda hata (defect) oluşması hidrojen depolama kapasitesini arttırmakta ancak yapıya Ti eklenmesinin depolanan hidrojen miktarı üzerindeki net etkisi bilinmemektedir. Aynı çalışmada ağırlıkça %34 Fe eklenen ve 5 saat boyunca HNO₃ ile sonik karıştırma yapılan TDKNT'lerin %0,005 (ağ) hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sankaran ve diğ. [72,73] yaptıkları çalışmalarda bor ekledikleri KNT yapıda, 80 bar basınç ve oda sıcaklığında (27 °C) maksimum %2 (ağ) oranında hidrojen depolandığını bulmuşlardır.

4. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Hesaplamalı kimya ve fizik günümüzde çok çeşitli problemlerin çözümünde etkin olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan en önemlilerinden biride yeni malzeme tasarımıdır. Hesaplama yöntemleri mükemmel olmamalarına rağmen, bileşiklerin planlanan amaçlar doğrultusunda kullanılıp kullanılmayacağı hususunda bilgi verebilirler. Bu durum, tek bir bileşiği laboratuvarında sentezlemek için en az 1 ay gerektiği ve genellikle işlemin sonunda toksik madde oluştuğu göz önüne alındığında çok önemli olmaktadır. Hesaplamalı kimya ve fiziğin bir kullanımı da atomik düzeyde ki fiziksel olayları anlayabilmektir. Bazı moleküler özellikleri elde etmek deneysel yollara nazaran sayısal olarak daha kolaydır. Bunun yanında deneysel olarak elde edilemeyen moleküler bağlanmaya ait değerler hesaplamalarla elde edilebilmektedir. Bundan dolayı, deneysel çalışan kimyager ve fizikçilerin çoğunluğu, laboratuvarında deneysel olarak inceledikleri bileşiklerin farklı özelliklerini elde etmek için hesapsal yöntemleri kullanmaktadır [74].

4.1 Çok-Parçacık Dalga Fonksiyonu

Schrödinger denklemi tüm maddenin tanımlanmasını sağlamaktadır. N elektrondan oluşan bir sistem için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi bir özdeğer problemi şeklinde yazılabilir:

$$H(r)\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (4.1)$$

burada i farklı çözümleri ayırt etmek için kullanılmaktadır. Denklem 4.1' in temel hal ($i=0$) durumu yoğunluk fonksiyonel teori de (DFT) tekrar formüle edilmiştir.

Çekirdek ve elektrondan oluşan atomik sisteme ait elektronik yapının hesaplanmasında ilk adım Born-Oppenheimer [75] yaklaşımını uygulayarak çekirdek ve elektronların hareketlerini birbirinden ayırmaktır. Bu yaklaşım uygulandığında, çekirdeği sabit bir dış potansiyeldeymiş gibi kabul edip, bu potansiyeldeki elektronik sistemin enerjisini eniyileyebiliriz.. Bu basitleştirmenin altında yatan düşünce, hafif elektronların çekirdeklerin hareketine hemen cevap verebilmelerinde yatmaktadır.

Born-Oppenheimer yaklaşımında, elektronlar, tüm elektronik durumları içeren çok-parçacıklı dalga fonksiyonuna etki eden Hamiltonian ile tasvir edilmektedirler. [76]. Hamiltonian, kinetik enerji, elektron-elektron etkileşimi ve dış potansiyelle etkileşim şeklinde çeşitli terimlere ayrılabilir:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (4.2)$$

Burada H Hamiltonian' ı simgelemek olup T ise kinetik enerjidir ve açık hali aşağıda verilmektedir:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (4.3)$$

V_{ee} ise elektron-elektron etkileşimini ifade etmekte olup aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$V_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4.4)$$

Dış potansiyel (V_{ext}) ise

$$V_{ext} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{ion}} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (4.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, r_i i elektronunun konumunu, R_j j çekirdeğinin konumunu ve Z_j ' de j çekirdeğinin atom numarasıdır. N_{ion} ise sistemdeki toplam çekirdek sayısıdır.

Dalga fonksiyonu içeren Schrödinger denkleminin kompleksliği sistemdeki elektron sayısına bağlı olarak üstel bir şekilde artmaktadır. N tane elektron içeren ve her boyutta p kadar parametre ile tanımlanan bir dalga fonksiyonunun oluşturduğu sisteme ait çok parçacık dalga fonksiyonunu tanımlamak için toplamda $M=p^{3N}$ tane parametreye ihtiyacımız vardır. Eğerki elimizde 100 tane elektron ve $p=3$ alınırsa, $M=3^{3 \cdot 100} \approx 10^{143}$ olmaktadır. Bu durum, işleme tabi tutulacak elektron sayısını oldukça kısıtlamaktadır.

Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece hidrojen atomu veya tek elektronlu sistemler için yapılabilir. Çok elektronlu sistemler için çözüm ancak yaklaşık yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu amaçla sistemin büyüklüğüne bağlı olarak değişik doğruluk seviyelerinde birçok matematiksel yöntem geliştirilmiştir.

4.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde (YFT), çok parçacık dalga fonksiyonunun yerini temel haldeki elektron yoğunluğu almaktadır. YFT ilk olarak Hohenberg ve Kohn [77] tarafından 1964’ de bir teorik temele oturtulmuş ve 1965’ de de Kohn ve Sham [78] tarafından Hohenberg ve Kohn teorisinin pratik bir uygulaması yapılmıştır.

4.2.1 Hohenberg-Kohn (HK) teoremi

Hohenberg–Kohn (HK) teoremi YFT temelini oluşturmaktadır. 1964 yılında, Hohenberg ve Kohn [77] çok parçacıklı dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunun kullanılacağını teorik olarak ispatlamışlardır.

Birinci HK teoreminde, elektron yoğunluğunun Hamilton operatörünü ve dolayısıyla sistemin tüm özelliklerini belirlediği gösterilmektedir. Bu teorem şöyledir: dış potansiyel, V_{ext} , elektron yoğunluğunun, $\rho_0(r)$, eşsiz bir fonksiyoneldir: V_{ext} ’ de H ’ yi tanımlandığı için, çok parçacıklı taban durumu $\rho_0(r)$ ’ in eşsiz bir fonksiyoneldir. Bu durumda temel halin enerjisi ($E_0[\rho_0]$), temel halin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli şeklinde hesaplanabilmektedir.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (4.6)$$

Burada, $T[\rho_0]$ elektronların kinetik enerjisini, $E_{ee}[\rho_0]$ elektronlar arası Coulomb etkileşimini ve $E_{Ne}[\rho_0]$ ’ da çekirdek-elektron etkileşimini ifade etmektedir. Bu terimlerden sadece $E_{Ne}[\rho_0]$ sisteme bağımlıdır ve diğer ikisi ise sistemden bağımsızdır.

Sistemden bağımsız olan bu iki terim birlikte HK fonksiyoneli (FHK[ρ_0]) olarak adlandırılmaktadır. Ne yazık ki, bu iki teriminde açık halleri bilinmemektedir. Bilinmiş olsaydı, bu iki terim sisteme bağımlı olmadığı için en küçük moleküllerden DNA gibi çok büyük moleküllere kadar rahatlıkla uygulanabilirdi. Fakat en azından, $E_{ee}[\rho_0]$ için klasik Colulomb kısmını ($J[\rho]$) açık bir şekilde bilmekteyiz. Böylece, $E_{ee}[\rho_0]$ ’ yi aşağıdaki gibi tekrar yazabiliriz:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncI}}[\rho] \quad (4.7)$$

Bu denklemden, $E_{\text{ncI}}[\rho]$ elektron-elektron etkileşimdeki klasik olmayan kendi-kendine etkileşim düzeltmesi (self-interaction correction), yer değiştirme (exchange) ve Coulomb korelasyonları gibi katkıları içermektedir. Görüldüğü gibi, $T[\rho]$ ve $E_{\text{ncI}}[\rho]$ ’ yi tam olarak

ifade edebilen fonksiyoneller bulmak YFT' de ki en önemli eksikliği ortadan kaldıracaktır.

4.2.2 Kohn–Sham denklemleri

Hohenberg-Kohn teorisinin bir uygulaması Kohn ve Sham [78] tarafından HF metoduna benzer bir şekilde formüle edilmiştir. Bu formülasyonda, elektron yoğunluğu HF orbitallerinde olduğu gibi baz fonksiyonlarının lineer birleşimi şeklinde ifade edilmektedir.

Kohn-Sham orbitallerinde denenen bu baz fonksiyonlarından bir determinant elde edilir. Bu determinanttaki orbitaller enerjiyi hesaplamakta kullanılır.

Kohn-Sham formülasyonunun temelinde incelenen sistemin etkileşmeyen (non-interacting) ve etkileşen olarak ikiye ayrılması yatar. Etkileşmeyen referans sistem için gerçek kinetik enerjinin büyük bir kısmı doğru bir şekilde hesaplanmış olur. Yukarıda da değinilen klasik olmayan etkiler etkileşmeyen faktörlerdir. Büyüklükleri az olan faktörler de yaklaşık fonksiyoneller yardımıyla hesaplanabilir. $F_{HK}[\rho_0]$ ' a benzer bu fonksiyonel aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (4.8)$$

Burada, $T_s[\rho]$ etkileşmeyen sistemdeki kinetik enerjidir ve $E_{xc}[\rho]$ da yer değiştirme-korelasyon (exchange-correlation) enerjisidir ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (4.9)$$

Görüldüğü gibi, $E_{xc}[\rho]$, etkileşmeyen sistem için hesaplanan kinetik enerji ($T_s[\rho]$) ve elektron-elektron etkileşiminin ($J[\rho]$) sistemin gerçek kinetik enerjisi ($T[\rho]$) ve elektron-elektron etkileşimden ($E_{ee}[\rho]$) çıkarılmasıyla bulunmaktadır. Burada, $T_c[\rho]$, T_s tarafından açıklanamayan kinetik enerjidir. Böylelikle, E_{xc} bilinmeyen tüm terimleri içeren bir fonksiyonel haline gelmektedir. Bu nedenle, daha doğru sonuçların elde edilmesi seçilen E_{xc} ' ye bağlıdır.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

E_{XC} için kullanılabilir en basit yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır. YYY yaklaşımı, bir homojen elektron gazı içinde olduğu gibi her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integralle ifade edilmiştir [79].

$$E_{XC}^{YYY} [\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(r)) dr \quad (4.10)$$

Burada $\epsilon_{XC}^{hom}(\rho(r))$ iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı;

$$\epsilon_X^{hom} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (4.11)$$

şeklinde. $\epsilon_C^{hom}(\rho(r))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve 1980 yılında Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder [80] tarafından verilmiştir.

Elektron yoğunluğu yavaş değiştiğinde, bu yaklaşımın iyi sonuçlar vermesi düşünülmesine rağmen, hızlı elektron yoğunluğu değişimlerinde de iyi sonuçlar vermektedir. Bağ uzunlukları %1-2 doğru olarak tahmin edilmektedir. YYY yaklaşımının problemi bağlanma enerjisini %10-15 arasında fazla bulmasıdır.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

GGY yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda, homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. E_{XC} enerjisi YYY'de $\rho(r)$ 'ye bağlı iken GGY'da ise yoğunluk değişkeni $\rho(r)$ ve onun eğimine $\nabla\rho(r)$ 'ye bağlıdır [81].

$$E_{XC} [\rho(r)] = \int f_{xc} \rho(r), \nabla\rho(r) dr \quad (4.12)$$

Homojensizliğin iyi bir tanımı için, yerel yoğunluk fonksiyonun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılmıştır. GGY, her tür sistemde YYY'dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. GGY hesaplamalarında da, örgü sabitleri ve bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmaktadır [82]. Bugünlerde en çok kullanılan GGY fonksiyoneli Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE)'dir [83]. Bu yaklaşımın birçok çalışmada kullanılmasının nedeni trans metal yüzeylerindeki moleküler bağlanma için iyi sonuçlar vermesidir [84].

4.2.3 Karşılıklı uzay ve k noktaları

Herhangi bir yaklaşımda, önemli noktalardan biri atomların birim hücredeki (ilkel hücre) yerlerini belirlemektir. İlkel hücre minimum hacme sahip olmasına rağmen, periyodik bir malzemeyi sonsuz ölçüde tam olarak tanımlamak için gereken tüm bilgileri içermektedir [85]. Bir birim hücrenin, bir yan uzunluğu a olacak şekilde üç-boyutlu bir küp olarak tanımlanmış olduğunu varsayalım. Bu durumda, tüm atomların pozisyonları aşağıdaki ifade kullanılarak elde edilebilir:

$$r = (n_1 a, n_2 a, n_3 a) \quad (4.13)$$

burada n_1, n_2 ve n_3 herhangi bir tamsayıdır.

Periyodik tabloda en çok görülen kristal yapı yüzey merkezli kübik (YMK) yapıdır [85]. YMK metalleri için ilkel hücre, orjindeki atomun ve onun üzerinde olup kübün yüzeylerinde bulunan ve orjindeki atoma bağlı üç atomla birleştirilmesiyle tanımlanabilir. Diğer bir deyişle, hücre vektörleri aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$a_1 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \quad a_2 = a \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad a_3 = a \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right) \quad (4.14)$$

Bu vektörler atomları aşağıdaki konumlara koyduğumuzda fcc örgüsünü oluşturacaklardır.

$$r = (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \quad (4.15)$$

Gerçek uzayda konumları a_1, a_2, a_3 örgü vektörleriyle tanımladığımız gibi, ters uzayda da konumları belirlememiz için üç vektör tanımlamamız oldukça yararlıdır. Bu vektörler, ters örgü vektörleri, $b_1, b_2,$ ve b_3 olarak adlandırılırlar ve eğerki $i = j$ ise $a_i \cdot b_j = 2\pi$ ' dir ve diğer durumlarda da sıfırdır. Bu durum aşağıdaki gibi de ifade edilebilir:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 (a_2 \times a_3)} \quad b_2 = 2\pi \frac{a_1 \times a_3}{a_2 (a_1 \times a_3)} \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 (a_1 \times a_2)} \quad (4.16)$$

Uzayda periyodik olarak tekrarlanan birim hücreyi tanımladıktan sonra, bu periyodik sistem için Schrödinger denklemi çözülebilir. Çözümler, aşağıda gösterilen Bloch teoremine [84,85] uymalıdır:

$$\Phi_k(r) = \exp(ik \cdot r) \mu_k(r) \quad (4.17)$$

burada $u_k(r)$ birim hücreyle aynı periyodikliğe sahiptir. r ve k sırasıyla gerçek uzay ve ters uzay vektörü olarak adlandırılmaktadır. Bu teorem Schrödinger denkleminin her bir k değeri için ayrı ayrı çözülebileceğini göstermektedir. YFT' de karşımıza çıkan matematiksel problemlerin bazı kısımlarını r yerine k vektörlerini kullanarak çözmek daha elverişlidir. $\exp(ik \cdot r)$ fonksiyonları düzlem dalga olarak isimlendirmekte olup, bunları kullanan hesaplamalarda düzlem dalga hesaplamaları olarak isimlendirilmektedirler.

Brillouin bölgesi, ters uzayda Wigner-Seitz ilkel hücresi gibi tanımlanmaktadır. Brillouin bölgesi malzemelerin bant teorisinde önemli bir yere sahiptir. Brillouin bölgesinde ki birkaç noktanın özel bir önemi vardır. Bunlardan en önemlilerinden birisi $k=0$ da ki Γ noktasıdır. Brillouin bölgesinin hacmi (V_{BZ}) ile gerçek uzaydaki ilkel hücrenin hacmi (V_{cell}) arasında $V_{BZ} = (2\pi)^3 / V_{cell}$ şeklinde bir ilişki vardır [85].

4.2.4 Enerji kesim değerleri ve psödopotansiyeller

4.17 eşitliğindeki $u_k(r)$ terimi periyodikliği ifade etmektedir. $u_k(r)$ ' nin periyodikliği onun aşağıdaki gibi özel bir seri düzlem dalga ile genişletilebilmesi manasına gelmektedir.

$$\mu_k(r) = \sum_G c_G \exp[iG \cdot r] \quad (4.18)$$

burada toplam aşağıda gösterilen tüm vektörlerin üzerinden yapılmaktadır.

$$G = (m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3) \quad (4.19)$$

m_i herhangi bir tamsayıdır ve b_i ' de ters uzay vektörleridir.

4.18 eşitliğinin 4.17 içine konulmasıyla 4.19 denklemi elde edilir. Bu denkleme göre, k uzayındaki tek bir nokta için çözüm eldesi, sonsuz sayıdaki G değerlerinin toplanmasını içermektedir. Ne yazık ki bu hesaplamalar için hoş bir durum değildir.

$$\Phi_k(r) = \sum_G c_{k+G} \exp[i(k + G)r] \quad (4.20)$$

4.19 eşitliğinden elde edilen kinetik enerji çözüm değerleri aşağıdaki gibidir:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \quad (4.21)$$

Bu çözümlerden düşük enerjili olanları yüksek enerjili olanlarına göre daha önemlidir. Bundan dolayı, 4.19' de ki sonsuz toplam terimini, aşağıda gösterilen

kinetik enerjiden daha küçük değerler üreten çözümleri kapsayacak şekilde kesmek uygun olmaktadır.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (4.22)$$

Bu durumda, sonsuz toplam aşağıdaki ifadeye dönüşmektedir:

$$\Phi_k(r) = \sum_{|G+k| < G_{cut}} c_{k+G} \exp[i(k+G)r] \quad (4.23)$$

Düzlem dalga YFT hesaplaması yapılacağında kesme enerjisininde, E_{cut} , belirtilmesi gerekmektedir. Çoğunlukla, sistemdeki her bir element için varsayılan bir kesme enerji değeri atanır ve bunlardan en büyük olanı hücrenin kesme enerjisi olarak tanımlanabilir [85].

En içteki elektronlardan kaynaklanan hesaplama zorluklarını önlemek için kullanılan en önemli yollardan birisi psödopotansiyelleri kullanmaktır. Kavram olarak, bir psödopotansiyel, seçilen bir dizi iç elektrona ait elektron yoğunluğunu, gerçek iç elektronların en önemli fiziksel ve matematiksel özelliklerini üretebilen düzgünleştirilmiş bir yoğunluk ile değiştirir. Bu yaklaşım, dondurulmuş iç bölge yaklaşımı olarak ifade edilmektedir. Dondurulmuş iç bölge yaklaşımı kullanamayan hesaplamalara tüm-elektron hesaplamaları denmektedir. Bir psödopotansiyel izole edilmiş bir atomu için geliştirilmektedir. Fakat, sonrasında elde edilen psödopotansiyel herhangi bir kimsiyal ortamdaki o atom için psödopotansiyelde hiçbir değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Bu da psödopotansiyellerin farklı ortamlara aktarabilirliğini göstermektedir. Şu anda kullanılan her YFT programının periyodik tablodaki her bir element için hazırlanmış bir psödopotansiyel kütüphanesi mevcuttur. Psödopotansiyeller belirli bir minimum enerji kesme değeri ile kullanılmalıdır. Yüksek kesme enerjisine gereksinim duyanlarına katı, düşük kesme enerjisine ihtiyaç duyanlarına yumuşak psödopotansiyeller denmektedir. Tabiki, yumuşak olanları içeren bir hesaplama daha hızlı yapılabilir. Psödopotansiyelleri tanımlamakta kullanılan en yaygın yöntem Vanderbilt' in dir. Bunlar aşırı yumuşak (USPPs) psödopotansiyellerdir ve diğerlerine göre daha düşük kesme enerjisine ihtiyaç duymaktadırlar. USPPs' lerin bir dezavantajı, her bir atom için bir psödopotansiyel üretilirken birçok ampirik parametrenin kullanılmasıdır. USPPs' lerin dezavantajlarını yokeden başka bir donmuş iç bölge yaklaşımı da Blöchl tarafından geliştirilen ve sonrasında da Kresse

ve Joubert tarafından düzlem dalga hesaplamalarına uyarlanan, arttırılmış dalga (PAW) yöntemidir. Kresse ve Joubert' in yaptıkları testlerde PAW' ın USPPs' lere denk sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [85,79].

4.2.5 Dacapo – bir düzlem dalga YFT programı

Dacapo, YFT' ye dayanan bir toplam enerji programıdır. Dacapo, valens elektronik durumları için düzlem dalga kullanmaktadır ve iç bölge elektronları arasındaki etkileşimleri Vanderbilt aşırı yumuşak psödopotansiyelleri ile ifade etmektedir. Dacapo, YYY ve çeşitli GGY değişim-korelasyon potansiyelini kullanırken son geliştirilmiş yinelemeli algoritmalar ile tutarlı hesaplamalar yapmaktadır. Bu program, YFT' de Schrödinger denklemini çözerek moleküler benzetim/yapısal eniyileme yapabilmektedir [86].

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Hesaplama Detayları

Bütün elektronik yapıların hesaplanması DACAPO [86] düzlem dalga katı hal programı kullanılarak yapılmıştır. RPBE [87], değişim-korelasyon fonksiyoneli kullanılmıştır. DACAPO' da, iyonik çekirdekler ultrasoft pseudopotansiyelleri olarak [88] tanımlanmıştır. Elektronik Brioullin bölgeleri için (1x1x3) k-noktası kullanılmıştır. Diğer hesaplama detayları aşağıda verilmiştir:

- i) Cut-off enerjisi: 340 eV
- ii) Yoğunluk grid cut-off: 500 eV
- iii) Maksimum kuvvet: 0.03 eV Å⁻¹
- iv) (8,0) KNT birim hücre örgü parametreleri: 16.3 Å × 16.3 Å × 8.54 Å
- v) (5,5) KNT birim hücre örgü parametreleri: 16.8 Å × 16.5 Å × 9.85 Å
- vi) KNT' ler arasındaki uzaklık: 10 Å

5.2 Metal Katkılı KNT'lerde Hidrojen Adsorpsiyonu

Saf KNT hidrojeni zayıf olarak bağlar. Bu nedenle, hidrojen depolama kapasitesini artırmak için KNT'lere metal katkısı yapılabilir. Gaythri ve diğ. [89] yaptıkları çalışmada, saf (5,5), (10,0), (8,2) ve (6,4) TDKNT'lerin hidrojen bağlama enerjilerini sırasıyla 0.26, 0.26, 0.24 ve 0.26 eV olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, hidrojen molekülünün tübün heksagonundan 5.78 Å uzakta dikey bir şekilde konumlandığında bulmuşlardır.

Hidrojeni depolayan malzemeler hidrojeni ne çok zayıf ne de çok güçlü bağlamalıdır. Zayıf bağlandığında, hidrojen ile yüzey arasındaki etkileşim çok azdır ve bu yüzden hidrojen yüzeyi kolaylıkla terk edebilmektedir. Diğer yandan, güçlü oluşan bağlarda istenmemektedir. Çünkü pratik uygulamalarda, hidrojeni yüzeyden ayırmak için daha fazla enerji gerekmektedir. Aslında, hidrojeni orta kuvvetle bağlayan malzemeler bizim için ilgi çekici olmaktadır. Bu bağlanma aralığı

0.2-0.6 eV' dir [90]. Bu hedefe ulaşmanın bir yolu TDKNT' ye metal atomları katkısı yapmaktır.

Bu çalışmada, hedefimiz TDKNT' ye metal katkısının hidrojenin TDKNT' ye olan bağlanma değerini hedeflenen aralığa getirip getiremeyeceğini periyodik tablodaki birçok metali kullanarak araştırmaktır. Bu amaçla, (8,0) zigzag ve (5,5) koltuk yapıdaki TDKNT' lere, şekil 5.1'de kırmızı ile çerçevelenmiş metaller (toplamda 14 tane) ayrı ayrı ilave edilmiştir ve oluşan sistemler KNT-M olarak kısaltılarak bu sistemlerdeki hidrojen bağlanma enerjileri düzlem dalga YFT ile hesaplanmıştır.

1																	2																											
H																	He																											
3	Li	4												5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																			
11	Na	12												13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																			
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr									
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe									
55	Cs	56	Ba												72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra												104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Uut	114	Fl	115	Uup	116	Lv	117	Uus	118	Uuo

Şekil 5.1 : Kullanılan metal elementleri.

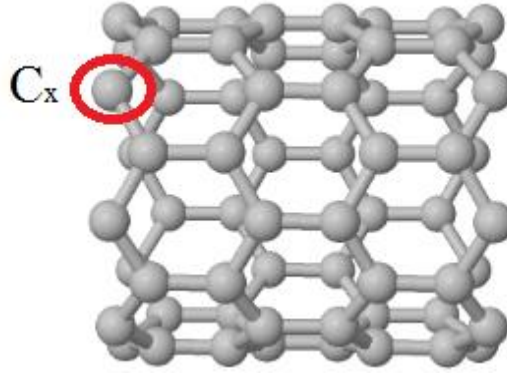
YFT seviyesindeki bağlanma enerjilerini aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır: (YFT ile hesaplanan enerji değerleri Ek1'de verilmiştir.)

$$E_{Hads} = [E_{(KNT+H_2+metals)} - (E_{KNT+metal} + nE_{H_2})] / n \quad (5.1)$$

Burada, E_{Hads} , KNT-M üzerine hidrojen molekülü başına olan bağlanma enerjisidir. $E_{(KNT+H_2+metals)}$, $E_{(KNT+metal)}$, ve E_{H_2} sırasıyla KNT-M' ye bağlanmış hidrojenli sistemin, KNT-M' nin, hidrojen molekülünün toplam enerjileridir. n ise KNT-M' ye bağlanan toplam hidrojen molekülü sayısıdır.

5.2.1 Metal katkılı (8,0) zigzag yapıli karbon nanotüpler

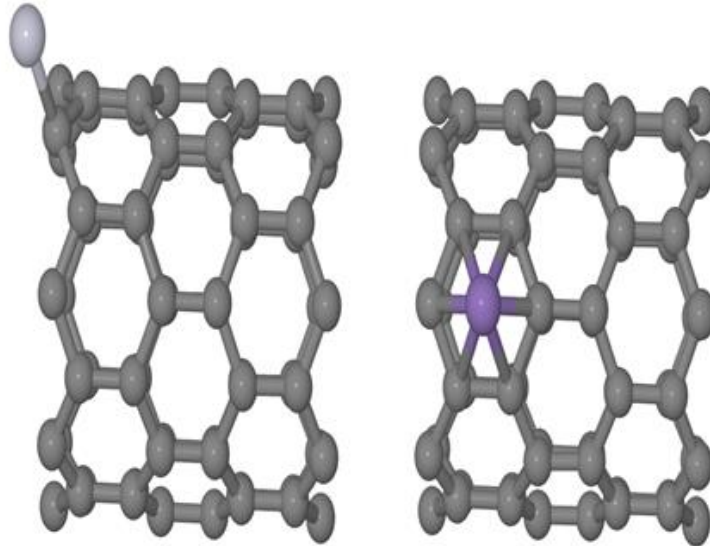
(8,0) zigzag yapıli karbon nanotüp birim hücresi, toplamda 64 adet karbon atomu içermektedir. Şekil 5.2'de bu karbon nanotüp görülmektedir.



Şekil 5.2 : (8,0) zigzag yapılı KNT.

(8,0) KNT yüzeyinde bulunan atomlar altıgen şeklinde dizilmiştir. Her bir metal atomu altıgenin orta noktasına KNT yüzeyinde bulunan Cx atomuna (Şekil 5.2) 2.1 Å uzaklıkta ilave edilmiştir ve hesaplamalar bu şekilde başlatılmıştır.

Ca, Pd, Rh, Sc ve Y atomları eklenmiş KNT-M yapıları dışında ki KNT-M' lerde metallerin Cx atomuna olan uzaklıkları eniyilendiklerinde 2.1 Å' den daha düşük elde edilmektedir. Çizelge 5.1'de bütün metallerin Cx atomuna uzaklıkları belirtilmiştir. Pt metali hariç, bütün metal atomları altıgen yapısının ortasında en kararlı olmuştur. Şekil 5.3' de Pt ve Mn atomlarının eniyilenmiş halleri gösterilmektedir. Şekil 5.3' den de görüldüğü gibi Pt Cx atomunun üzerinde bulunmayı tercih etmektedir.



Şekil 5.3 : Optimize olmuş KNT-Pt ve KNT-Mn yapıları.

Çizelge 5.1 : Metallerin (8,0) KNT’de ki Cx atomuna olan (M-Cx) ve metallere en yakın (M-Hy) ve uzak (M-Hu) hidrojen atomlarının uzaklıkları [Å].

Metal		Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pd	Pt	Rh	Ru	Sc	Ti	V	Y
Hidrojen Miktarı															
0H ₂	M-Cx	2.44	2.02	2.04	2.01	2.03	2.03	2.37	2.07	2.24	2.17	2.19	2.10	2.06	2.33
1H ₂	M-Cx	2.39	2.17	2.10	2.18	2.05	2.08	2.43	2.46	2.31	2.27	2.52	2.27	2.12	2.68
	M-Hy	2.83	1.61	1.72	1.62	1.62	1.56	1.75	1.57	1.58	1.74	1.83	1.75	1.75	1.98
2H ₂	M-Cx	2.39	2.18	2.11	2.09	2.07	2.23	3.05	2.17	2.50	2.26	2.53	2.20	2.11	2.68
	M-Hy	2.51	1.62	1.65	1.50	1.59	1.57	1.8	1.68	1.55	1.60	1.83	1.73	1.77	1.98
	M-Hu	2.85	1.64	1.71	1.54	1.67	4.11	4.23	4.49	1.72	1.60	2.37	2.03	1.78	2.55
3H ₂	M-Cx	2.40	2.21	2.13	2.21	2.27	3.24	3.05	4.89	3.28	2.46	2.51	2.24	2.13	2.63
	M-Hy	2.57	1.64	1.65	1.60	1.62	1.61	1.79	1.58	1.56	1.61	1.84	1.74	1.79	1.99
	M-Hu	3.22	1.66	1.7	1.66	1.67	5.30	5.19	1.84	1.75	1.88	2.37	1.98	1.86	2.58
4H ₂	M-Cx	2.43	2.18	2.37	2.21	2.90	3.28			3.57	3.25	2.53	2.24	2.46	2.55
	M-Hy	2.57	1.63	1.68	1.60	1.63	1.61			1.56	1.62	1.84	1.74	1.75	1.99
	M-Hu	3.38	4.72	1.77	4.6	1.68	4.72			1.92	1.85	2.39	2.02	1.90	2.59
5H ₂	M-Cx	2.41		2.39		3.25				5.39		2.55	2.25	3.12	2.69
	M-Hy	2.60		1.68		1.65				1.58		1.85	1.74	1.75	2.00
	M-Hu	3.49		4.95		1.68				2.05		2.67	4.28	1.81	2.60

Eniyilenmiş (8,0) ve (5,5) KNT-M yapılarında ki metallerin KNT’ ye olan bağlanma enerjileri Çizelge 5.2’de belirtilmiştir. 14 metal türünden, Ca, Pd, Ni, ve Rh metallerinin (8,0) KNT’ye bağlanma enerjileri sırasıyla -0.83, -0.71, -1.65 ve -1.79 eV değerindedir. Bu metallerin dışındaki diğer metallerin bağlanma enerjileri -2 eV’den daha büyüktür. (5,5) KNT’ de de benzer bir durum olmakla birlikte Sc için elde edilen bağlanma enerjisi -1.87 eV’ dir. (8,0) zigzag ve (5,5) koltuk yapılara ait metallerin bağlanma enerjileri de farklılık göstermektedir: (8,0) KNT’ ye olan bağlanma genellikle (5,5) KNT’ ye göre daha düşüktür (en fazla 0.3 eV civarında). Bu bölüm 5.2.2’de daha detaylı tartışılacaktır.

Çizelge 5.2 : Metallerin KNT'ye bağlanma enerjileri [eV].

Metal Türü	Metal atomlarının KNT bağlanma enerjileri	
	Zigzag - (8,0) KNT	Koltuk - (5,5) KNT
Ca	-0.8347	-0.5957
Co	-2.1413	-2.1522
Cr	-3.1299	-3.0125
Fe	-2.4847	-2.4971
Mn	-2.8076	-2.7889
Ni	-1.6477	-1.5957
Pd	-0.7068	-0.6553
Pt	-2.2385	-1.9811
Rh	-1.7947	-1.9504
Ru	-2.7201	-2.9155
Sc	-2.0725	-1.8725
Ti	-2.4756	-2.3880
V	-2.8750	-2.7612
Y	-2.1922	-1.9076

5.2.1.1 Metal katkılı (8,0) zigzag yapılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu

Bu çalışmada, KNT-M yüzeyine tutunması için en fazla 5 molekül hidrojen kullanılmıştır. (8,0) KNT-M' ye ilk H₂ molekülü hem atomik hem de moleküler olarak eklenmiştir. Bunu, en düşük enerjiye sahip olan KNT-M-H₂ yapılarına, diğer hidrojen moleküllerinin eklenmesi takip etmiştir ve oluşan tüm sistemlerin bağlanma enerjileri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1' de bu çalışmada ele alınan tüm metallerin C_x atomuna (M-C_x) ve metallere en yakın H atomunun metallere (H-M) olan uzaklıkları listelenmiştir. Çizelge 5.1' den görüldüğü gibi, hidrojen eklenen KNT-M yapılarında, M-H₂' nin KNT' ye olan uzaklığı çoğunlukla artmaktadır. Bu durum, metalin KNT yüzeyiyle etkileşiminden ziyade hidrojeni bağlanmayı tercih ettiğini göstermektedir. M-C_x arasındaki uzaklıklar 2.10 - 5.39 Å arasında değişmektedir. Ca atomunun C_x atomuna olan uzaklığı hidrojen eklendiğinde de değişmemektedir ve bu değer yaklaşık olarak 2.4 Å' dır.

Ölçülen uzunluklar hidrojen molekülünün metallere güçlü bir şekilde bağlanıp bağlanmadıklarının bir ölçüsüdür: düşük mesafeler güçlü bağların yüksek mesafelerde tam tersine zayıf bağların oluştuğunu göstermektedir. Örneğin, Y' ye 5 molekül H₂ ilave edildiğinde Y' ye en yakın ve uzak H₂' lerin mesafeleri 2.00 ve 2.60 Å olmakta ve bu da Y' nin 5 molekül H₂' yi rahatlıkla bağlayabildiğini göstermektedir. Y' ye her bir H₂ molekülü ilave edildiğinde, Y' nin Cx' e olan uzaklığıda 2.33 Å' dan başlayarak 2.69 Å' ya çıkmaktadır. Benzer durum, V, Sc, Rh ve Mn içinde geçerli olup bu metallerim tümü 5 molekül H₂' yi bağlayabilmektedirler. Çizelge 5.1 metale bir H₂ molekülü ilave edildiğinde, en yakın metal hidrojen atomları arasındaki uzaklığın 1.56 – 1.98 Å arasında değiştiğini göstermektedir. Fakat, Ca için bu değer 2.83 Å olmaktadır ve Ca' ya 5 molekül H₂ eklendiğinde Ca' ya en uzak mesafede bulunan H₂' nin mesafesi 3.49 Å çıkmaktadır.

Genellikle, metal atomların d orbital enerjileri artan atom ağırlığına paralel olarak düşmektedir ve bu H₂' nin düşük enerjili ó durumlarıyla olan örtüşmeyi artırarak daha büyük bir hibritleşme sağlamaktadır [91]. Bir geçiş metalinin en fazla tutacağı H atomu (N_{max}) sayısı, 18-elektron kuralına [91] uymaktadır . Bu kurala göre, N_{max} aşağıdaki ifade hesaplanabilmektedir:

$$N_{\max} = 18 - n_v - 5 \quad (5.2)$$

burada, n_v geçiş metallerinin valens elektronların sayısıdır. Çizelge 5.3' de, bu çalışmada kullanılan geçiş metalleri için hesaplanmış N_{max} değerleri gösterilmiştir. Bu listeye göre, en fazla H₂ bağlayabilecek metal türleri Sc, Y ve Ti' dir.

Çizelge 5.3 : Geçiş metalleri için hesaplanan N_{\max} değerleri

Metal türü	Elektronik konfigürasyon	N_{\max}
Co	$3d^74s^2$	4
Cr	$3d^54s^1$	7
Fe	$3d^64s^2$	5
Mn	$3d^54s^2$	6
Ni	$3d^84s^2$	3
Pd	$4d^{10}5s^0$	3
Pt	$5d^96s^1$	3
Rh	$4d^85s^1$	4
Ru	$4d^75s^1$	5
Sc	$3d^14s^2$	10
Ti	$3d^24s^2$	9
V	$3d^34s^2$	8
Y	$4d^15s^2$	10

KNT-M' lere hidrojen molekülleri ilave edildiğinde hesaplanan H_2 bağlanma enerjileri Şekil 5.5' de gösterilmektedir. KNT-M' lere ilk hidrojen molekülü hem atomik hemde moleküler olmak üzere iki şekilde ilave edilmiştir. Pt, Rh, Ru, Ti, Sc ve Y dışındaki bütün KNT-M yapılarına hidrojen moleküler olarak bağlanmayı tercih etmiştir. KNT-M' ye, ilk H_2 , Ca hariç oldukça güçlü bir şekilde bağlanmış olup bağlanma enerjileri -0.60 eV' den daha yüksek elde edilmiştir. KNT-Ca' da ise, bu değer -0.08 eV olup H_2 ' nin Ca' ya çok zayıf bağlandığını göstermektedir. Pd, Sc ve Ti ile katkılanmış KNT' lerde bu değer -0.63 ile -0.67 eV arasında olup hedeflenen (-0.20) - (-0.60) bağlanma enerjisi aralığına yakındır.

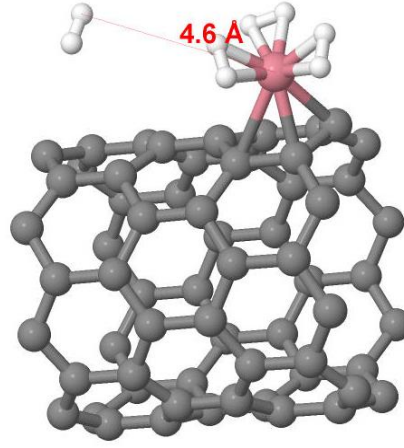
İki tane H_2 molekülünü tüm KNT-M' ler tutabilmektedirler. Xiao ve diğ. [92] (8,0) KNT-Pd' nin tutabileceği H_2 molekülü sayısını ve bağlanma enerjilerini yakın bir süre önce incelemişlerdir. Bu çalışmada, Pd' nin C-C bağı üzerinde konumlanıp 2 H_2 molekülü tutabildiği gösterilmiştir. Birinci H_2 ' nin bağlanma enerjisi 0.80 eV olarak bulunmuşken, 2 H_2 ' li sistemde H_2 başına bağlanma enerjisi 0.54 eV olarak bulunmuştur. Dahası, 2 tane Pd atomunun KNT yüzeyine tutunduğunda, toplamda 5 tane H_2 molekülünü ortalama 0.29 eV' lik bir enerjiyle bağlayabileceğini de göstermişlerdir. Bu durumda, KNT-Pd ağırlıkça % 2.88 hidrojen depolama

kabiliyetine sahip olmaktadır. Bu tezde yapılan hesaplamalarda da KNT-Pd' nin en fazla 2 tane H₂ molekülü tutabildiği bulunmuştur. Elde edilen bağlanma enerji değerleri de Xiao ve diğ. [92]' dakilere oldukça yakındır: 1 H₂ molekülünün KNT-Pd' ye tutunma enerjisi -0.67 eV olarak ve 2 H₂' li sistemde H₂ başına düşen tutunma enerjiside -0.59 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar Çizelge 5.3' de ki N_{max} değerleriyle de uyumludur.

Dağ ve diğ. [71], (8,0) KNT-Pt' nin hangi miktarda H₂ tutabileceğini incelemişlerdir. Pt atomunun, hem hegzagonun merkezine doğru hemde C-C bağının üzerine (köprü konumu) yerleşebileceğini bulmuşlardır. Pt atomu hegzagonun üzerindeyken H₂ molekülü ayrışarak (H₂ molekülü atomik olarak metale bağlanır) Pt' ye bağlanmakta olup, H-H arasındaki mesafe 1.86 Å' ya çıkmaktadır. Pt köprü konumunda olduğunda ise, H₂ moleküler olarak (H-H mesafesi 0.95 Å' dır) Pt' ye tutunmaktadır. Bu iki farklı Pt konumunda, H₂' nin bağlanma enerjisi sırasıyla 1.18 ve 1.16 eV olarak bulunmuştur ve Pt' nin KNT yüzeyindeki en yakın karbona olan mesafeleri de sırasıyla 2.30 ve 2.10 Å' olmaktadır. Her iki sistemde Pt-H uzunluğuda sırasıyla 1.57 ve 1.69 Å' olarak bulunmuştur. Dağ ve diğ. [71] KNT-Pt' ye 2 ve 3 H₂ molekülünün de tutunup tutunamayacağını incelemişlerdir. 2 H₂ durumunda, bir H₂' nin moleküler diğeri ise ayrışarak yada ikisinde moleküler halde Pt' ye bağlanabileceğini belirtmişlerdir. 3 H₂ durumunda ise, 1 H₂' nin moleküler olarak diğeri ikisinin ise zayıf bir şekilde yada 1 H₂' nin ayrışarak, diğeri moleküler ve üçüncüsünde zayıf bir şekilde bağlanabileceğini göstermişlerdir. Bu durum, bu sistemlerde birden fazla yerel minimum yapısı olduğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasında, KNT-Pt-1H₂ sisteminde Pt hegzagonun merkezinde yer almış olup hidrojen ayrışık olarak Pt' ye -0.69 eV' lik bir enerjiyle bağlanmıştır. H-H, Pt-H ve Pt-Cx arasındaki mesafeler 1.93, 1.57 ve 2.46 Å' olarak bulunmuştur. Bu uzunluklar Dağ ve diğ. [71]' larının bulduklarına yakındır. Fakat elde edilen bağlanma enerjisi Dağ ve diğ. [71]' larıninkiyile karşılaştırıldığında 0.49 eV daha azdır. Bunun bir nedeni, her iki çalışmadaki Pt atomunun KNT yüzeyinde tam olarak aynı yerde bulunmaması olabilir. Bu tez çalışmasında Pt hegzagonun tam merkezinde yer alırken, Dağ ve diğ. [71]' da Pt köprü konumuna daha yakın olup hegzagondaki 4 tane karbon atomu ile etkileşim halindedir. KNT-Pt' ye 2 H₂ eklendiğinde ise bir H₂ moleküler diğeri de zayıf olarak bağlanmakta ve Pt köprü konumuna yerleşmektedir. Bu yapı için H₂ başına düşen bağlanma enerjisi -0.52 eV' dir ve Pt-Cx mesafesi de 2.17 Å' dır. İlginç

bir şekilde, 3 H₂ KNT-Pt' ye ilave edildiğinde, 1 H₂ ayrışık, ve 2 H₂' de moleküler olarak Pt' ye tutunmaktadır ve bağlanma enerjisi -0.50 eV' dir. Fakat, Pt-Cx mesafesi, 4.89 Å' a çıkmıştır. Yani, Pt-3H₂' i Pt-KNT arasındaki bağların zayıflaması nedeniyle KNT yüzeyinden uzaklaşmaya başlamıştır.

KNT-Co ve KNT-Fe yapıları en fazla 3 H₂ bağlayabilmektedir. Şekil 5.4, de gösterildiği gibi, sisteme ilave edilen 4. H₂ molekülü çok zayıf bir şekilde metallere bağlanmaktadır. Co ve Fe' ye üç H₂ molekülü de moleküler olarak bağlanmaktadır. Co ve Fe' ye ilk H₂ molekülünün bağlanma enerjisi sırasıyla -1.13 ve -1.12 eV olarak hesaplanmıştır. Üçüncü H₂ sisteme ilave edildiğinde, H₂ başına düşen bağlanma enerjisi sırasıyla -0.62 ve -0.90 eV olmaktadır.

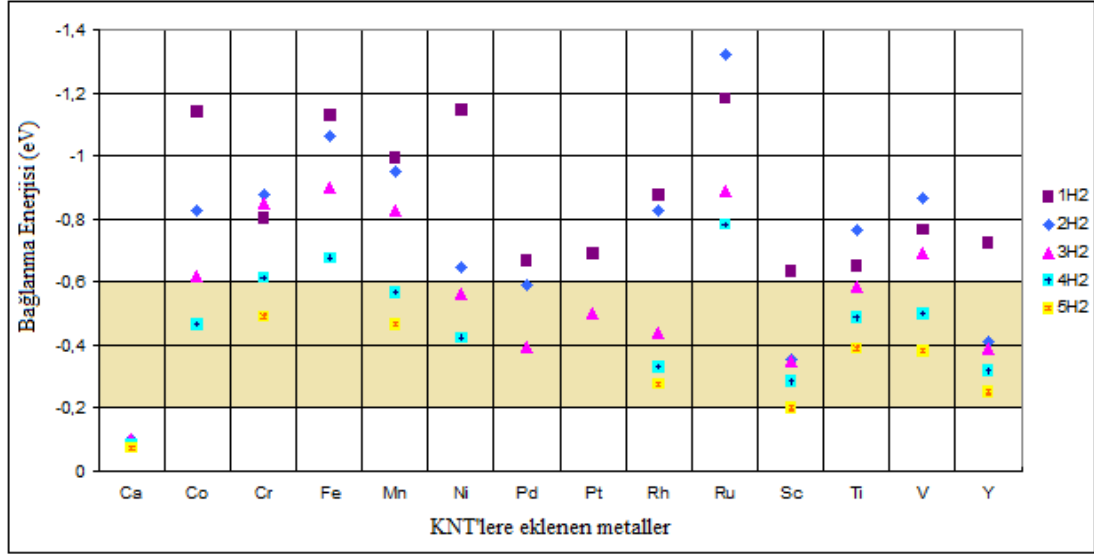


Şekil 5.4 : KNT-Co-4H₂.

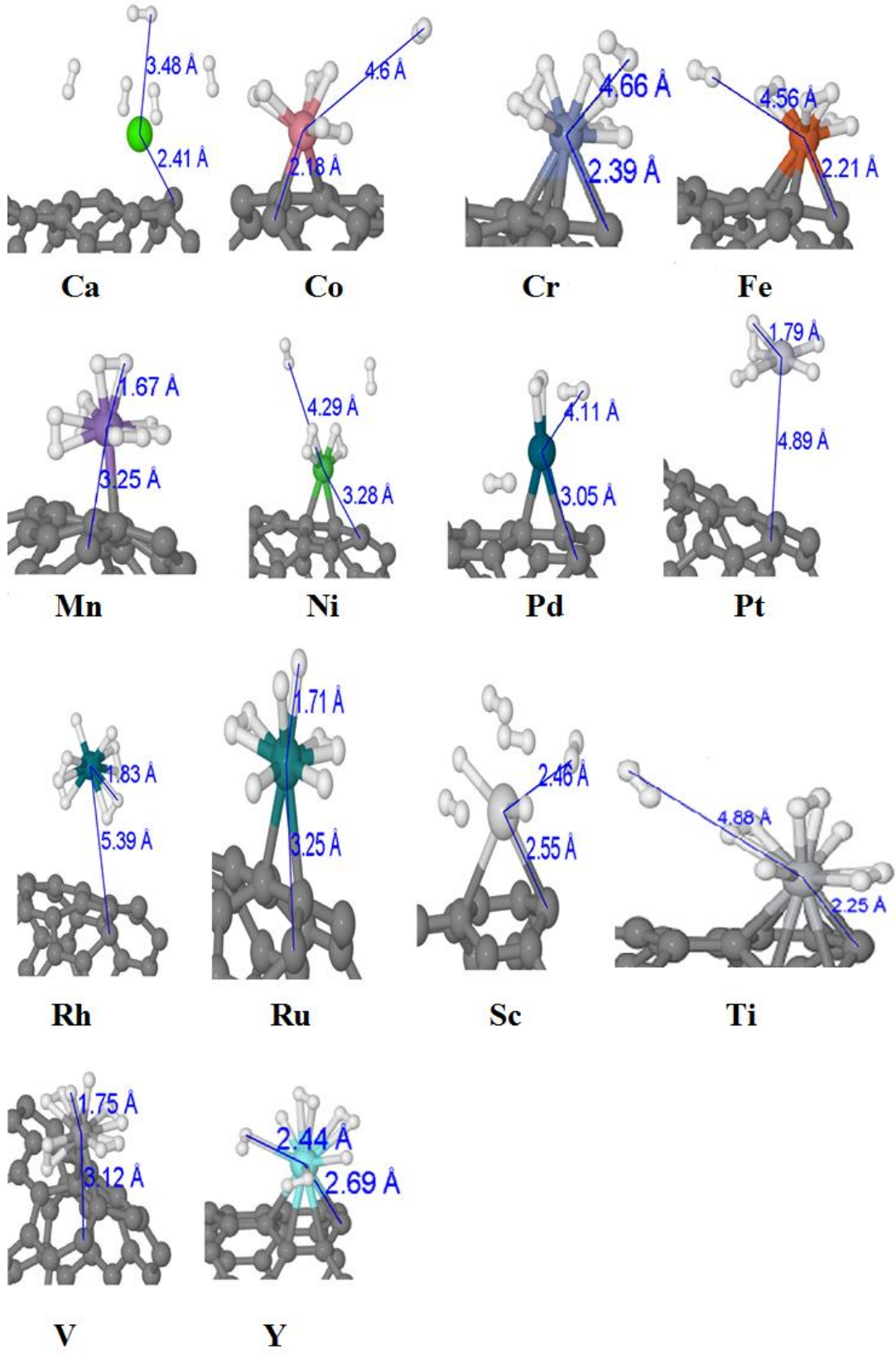
Ru, Ti ve Cr katkılı KNT' ler 4 H₂ molekülü bağlayabilmektedirler. KNT-Ru, ilk H₂' yi moleküler olarak bağlarken, 2 H₂' yi atomik olarak bağlamaktadır. Sisteme üçüncü H₂ ilave edildiğinde 1 H₂ atomik, 2 H₂' de moleküler olarak bağlanmaktadır. KNT-Ru-4H₂' de benzer şekilde 1 H₂' yi atomik ve 3 H₂' yi de moleküler olarak bağlamaktadır. Ru 1 H₂' yi -1.18 eV ile bağlarken, 2 H₂ eklendiğinde bu değer -1.32 eV' ye çıkmaktadır ve 4H₂' de ise -0.78 eV' ye inmektedir. Bu değerler atomik olarak bağlanan H₂' nin moleküle oranla daha güçlü bağlandığını göstermektedir. KNT-Ti ilk H₂' yi atomik olarak bağlarken sonrasında ilave edilen H₂' leri moleküler olarak bağlamaktadır. H₂' ler sırasıyla -0.65, -0.76, -0.58 ve -0.49 eV ile KNT-Ti' ye bağlanmaktadır. H₂' nin Ti ile kaplı KNT' de depolanabileceği ilk olarak Yıldırım ve diğ.[63] tarafından bulunmuştur. Onlarda KNT-Ti' nin en fazla 4 H₂ molekülü tutabileceğini göstermişlerdir ve elde edilen yapılarda bu tezde elde edilenlerle uyumludur. Örneğin, KNT-Ti-4H₂' de Yıldırım ve diğ. [63] Ti-C ve Ti-en yakın H

mesafelerini 2.23 ve 1.95 Å olarak bulmuşlarken, bu mesafeler bu tezde 2.24 ve 1.91 Å olarak elde edilmişlerdir. Yıldırım ve diğ. [63], H₂ bağlanma enerjilerini sırasıyla, -0.83, -0.89, -0.89 ve -0.34 eV olarak bulmuşlardır. Görüldüğü gibi, Yıldırım ve diğ.[63]' larının ilk üç H₂ için hesapladıkları bağlanma enerjileri bu tezde elde edilenlerden sırasıyla 0.18, 0.13 ve 0.31 eV daha düşüktür. 4 H₂ ise bu tezde Yıldırım ve diğ. [63]' a göre 0.15 daha düşük elde edilmiştir. KNT-Cr ise 4 H₂ molekülünü moleküler olarak KNT-Ti' ye benzer şekilde sırasıyla -0.80, -0.88, -0.85 ve -0.61 eV ile bağlamaktadır.

Bu çalışmada ele alınan metal türlerinden Ca, Mn, Rh, Sc, V ve Y 5 H₂ molekülü tutabilmektedir. Ca, 5 H₂ molekülünü de moleküler olarak zayıf bir şekilde bağlamaktadır. Lee ve diğ. [90]' da Ca' nın (7,7) KNT' de 6 H₂ molekülünü zayıf bir şekilde bağladığını (-0.20 eV) bulmuşlardır. Bu değer, bu tez çalışmasında elde edilenlerin yaklaşık iki katı kadardır. Mn' de tüm H₂ ' leri moleküler tutmakta olup ilk üç H₂' yi güçlü bir şekilde (~ -0,8 eV) bağlarken son iki H₂' yi -0.56 ve -0.47 eV ile bağlamaktadır. Rh, ilk H₂' yi atomik diğerlerini ise moleküler olarak bağlamaktadır ve H₂ eklendikçe Rh-C mesafesinde artmaya başlamaktadır. Rh-C mesafesi her bir H₂ eklendiğinde, sırasıyla 2.30, 2.21, 2.37, 2.60 ve 4.81 Å olmaktadır. Görüldüğü gibi, Rh, 5 H₂ tuttuğunda KNT yüzeyinden kopmaya başlamıştır. Sc' de Rh' de olduğu gibi ilk H₂' yi atomik diğerlerini ise moleküler olarak tutmaktadır. İlk H₂ -0.64 eV ile tutunurken, H₂ bağlanma enerjisi eklenen H₂ miktarıyla -0.19 eV' ye kadar düşmektedir. V, 5 H₂' yi de moleküler olarak -0.76 ile -0.32 eV arasında tutabilmektedir. Y ise Sc ve Rh gibi ilk H₂' yi atomik diğerlerini ise moleküler olarak -0.72 ile -0.25 eV arasında bağlayabilmektedir. Bu değerler, Sc, V ve Y' nin ideal aralıkta en fazla H₂ tutabilen metaller olduğunu göstermektedir.



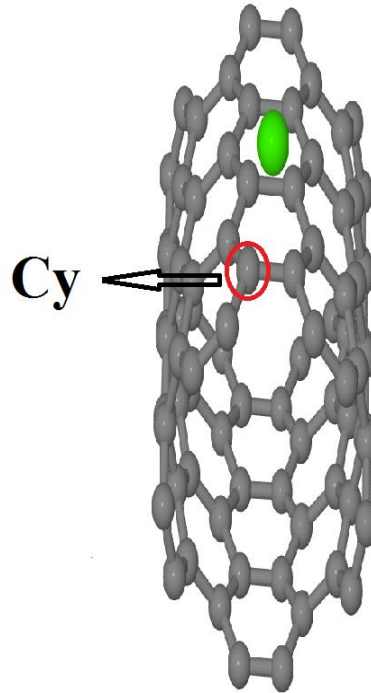
Şekil 5.5 : (8,0) KNT-M' ye tutunan hidrojenlerin bağlanma enerjileri [-eV/H₂].



Şekil 5.6 : En fazla miktarda H₂ tutabilen (8,0) KNT-M yapıları.

5.2.2 Metal katkılı (5,5) koltuk yapılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu

Metal katkılı KNT'lerin en fazla kaç H₂ molekülü tutabileceğini incelemek için önceki bölümde (8,0) zigzag yapılı KNT'ler kullanılmıştı. H₂ bağlanmasına KNT yapısının etkisinin olup olmadığını değerlendirmek için, benzer hesaplamalar (5,5) koltuk yapısı kullanılarak da yapılmıştır. (5,5) yapısına bağlanan metal atomları zigzag yapıdakine benzer şekilde hegzagonun merkezine Şekil 5.7 gösterildiği gibi Cy atomuna 2.16 Å'lık bir uzaklıkta yerleştirilmiştir.



Şekil 5.7 : (5,5) koltuk yapılı KNT.

Eniyilenmiş KNT-M'lerde ki metallerin Cy atomuna olan uzaklıkları (8,0) KNT-M' dekilere benzerlik göstermektedir. Bu uzaklıklar (metal ile KNT' de ki en yakın karbon atomu (M-Cy), metale en yakın hidrojen atomu (M-Hy) ve metale en uzak hidrojen atomu (M-Hu)) Çizelge 5.3' de listelenmiştir. (5,5) KNT-M' ler de M-Cy mesafeleri (8,0)' dakilere göre biraz daha artmıştır.

Çizelge 5.4 : Metallerin (5,5) KNT’de ki Cy atomuna olan (M-Cy) ve metallere en yakın (M-Hy) ve uzak (M-Hu) hidrojen atomlarını uzaklıkları [Å].

Metal		Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pd	Pt	Rh	Ru	Sc	Ti	V	Y
Hidrojen Miktarı															
0H ₂	M-Cy	2.60	2.08	2.08	2.07	2.07	2.09	2.45	2.09	2.24	2.22	2.25	2.16	2.12	2.40
1H ₂	M-Cy	2.51	2.15	2.11	2.16	2.10	2.14	2.54	2.20	2.24	2.49	2.57	2.61	3.73	2.76
	M-Hy	2.90	1.59	1.69	1.59	1.66	1.55	1.79	1.56	1.57	1.61	1.82	1.73	1.64	1.98
2H ₂	M-Cy	2.50	2.15	2.16	2.13	2.11	2.12	2.58	2.19	2.31	2.32	2.59	2.48	2.22	2.92
	M-Hy	2.51	1.60	1.71	1.57	1.61	1.55	1.79	1.57	1.55	1.59	1.83	1.73	1.64	1.97
	M-Hu	2.85	1.61	1.74	1.58	1.67	4.02	4.18	4.72	1.71	1.61	2.34	2.00	1.84	2.58
3H ₂	M-Cy	2.52	2.17	2.18	2.19	2.19	2.03			2.30	3.33	2.64	2.34	2.22	2.88
	M-Hy	2.47	1.61	1.66	1.59	1.62	1.56			1.55	1.59	1.83	1.74	1.78	1.98
	M-Hu	2.94	4.31	1.70	1.65	1.67	4.51			4.76	1.75	2.35	1.96	1.84	2.58
4H ₂	M-Cy	2.54		2.14	2.91	3.83					3.55	2.66	2.35	2.30	2.79
	M-Hy	2.48		1.69	1.60	1.53					1.61	1.84	1.74	1.75	1.99
	M-Hu	2.93		4.69	1.63	1.69					1.87	2.39	1.99	1.88	2.59
5H ₂	M-Cy	2.58			3.00	5.11						2.66		2.29	2.88
	M-Hy	2.48			1.51	1.56						1.85		1.75	2.00
	M-Hu	3.23			4.45	1.72						2.25		4.78	2.46

Çizelge 5.4, Ni, Pd ve Pt’ nin 2 H₂’ yi çok zayıf bağladığını göstermektedir: ikinci H₂ metal atomlarına sırasıyla 4.02, 4.18 ve 4.72 Å uzaklığındadır. Benzer bir durum, Co ve Rh’ e 3 H₂ eklendiğinde de görünmektedir. Cr’ ye 4 H₂ eklendiğinde, M-Hu 4.69 Å olup son H₂’ nin Cr’ ye zayıf bir şekilde bağlandığına işaret etmektedir. Fe ise 5 H₂’ yi tutmaya çalıştığında, sonuncu H₂’ yi zayıf olarak bağlamaktadır. Bazı metal atomları yeterince H₂ tuttuktan sonra KNT ile olan bağları zayıflamaya başlamıştır: örneğin, Mn’ ye 4 ve 5 H₂ eklendiğinde Mn-Cy, sırasıyla 3.83 ve 5.11 Å olmaktadır.

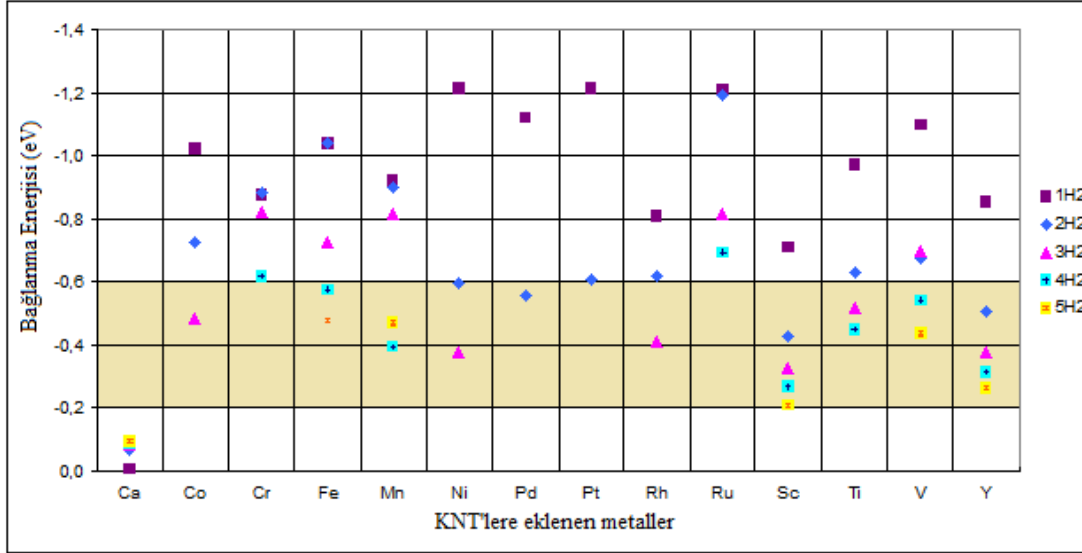
(5,5) KNT-M’ lere hidrojen molekülleri ilave edildiğinde hesaplanan H₂ bağlanma enerjileri ve en yüksek H₂ tutan geometrileri Şekil 5.8 ve 5.9’ da gösterilmektedir. (8,0) KNT-M’ ler de olduğu gibi, Pt, Rh, Ru, Ti ve Sc ve bunlara ilaveten V ve Y birinci H₂ molekülünü atomik olarak bağlarken, diğer metal türleri H₂’ yi moleküler olarak tutmayı tercih etmektedirler. İlk H₂’ nin bağlanma enerjiside (8,0) KNT-M’ ye benzer şekilde oldukça yüksektir (Ca hariç < -0.75 eV). Tutunan H₂ molekülü sayısının artmasıyla H₂’ nin bağlanma enerjiside düşmektedir. Genel olarak, (8,0) ve (5,5) KNT-M’ ler de H₂ tutunma enerjileri birbirine yakındır. Fakat, tutunan H₂

miktarlarında farklılıklar vardır. Örneğin, Co (8,0) da 4 H₂ tutabilirken (5,5)' de 3 H₂' yi ancak bağlayabilmektedir. Cr ise 5 yerine 4 H₂' yi (5,5) KNT' de tutabilmektedir. Bunun tam tersi bir durum Fe için görülmüştür: (8,0) KNT 3 H₂ tutabilirken bu değer (5,5) KNT' de 5' e çıkmıştır. (5,5) KNT-Fe' de 4 H₂' de moleküler olarak bağlanırken, 5 H₂ durumunda, moleküler olarak bağlanan H₂' lardan birisi atomik ve bir başkasıda çok zayıf olarak bağlanmaktadır. Zigzag ve koltuk KNT' ler de Fe' nin konumunda farklılık vardır: Fe, zigzag da hegzagonun ortasında yer alırken koltukta köprü konumunda bulunmaktadır. Rh' de ise (8,0) KNT' de 5 olan tutunmuş H₂ sayısı (5,5) KNT' de 2' ye düşmektedir. Bunun bir nedeni, Rh' in (8,0) KNT' de köprü konumda yer alırken, (5,5) de hegzagonun ortasında yer alması olabilir. Ayrıca, (5,5) KNT-Rh az sayıda H₂ tutabildiğinden, (8,0) daki gibi Rh atomu KNT yüzeyinden uzaklaşmamaktadır. Ni, Pd ve Pt için de (5,5) KNT' de tutulan H₂ miktarında farklılık vardır: her üç metal içinde (5,5) KNT 1 H₂ bağlarken, bu değerler (8,0) KNT' de sırasıyla 2, 1 ve 3 olmaktadır. Fe ve Rh' de görüldüğü gibi, metal atomunun KNT yüzeyindeki konumu tutunacak H₂ molekülü sayısını oldukça etkilemektedir. V atomu, (8,0) KNT' de 5 H₂' yi moleküler olarak bağlarken, (5,5)' de sadece 4 H₂' yi moleküler olarak bağlarken sonuncu H₂' yi de çok zayıf olarak tutmaktadır.

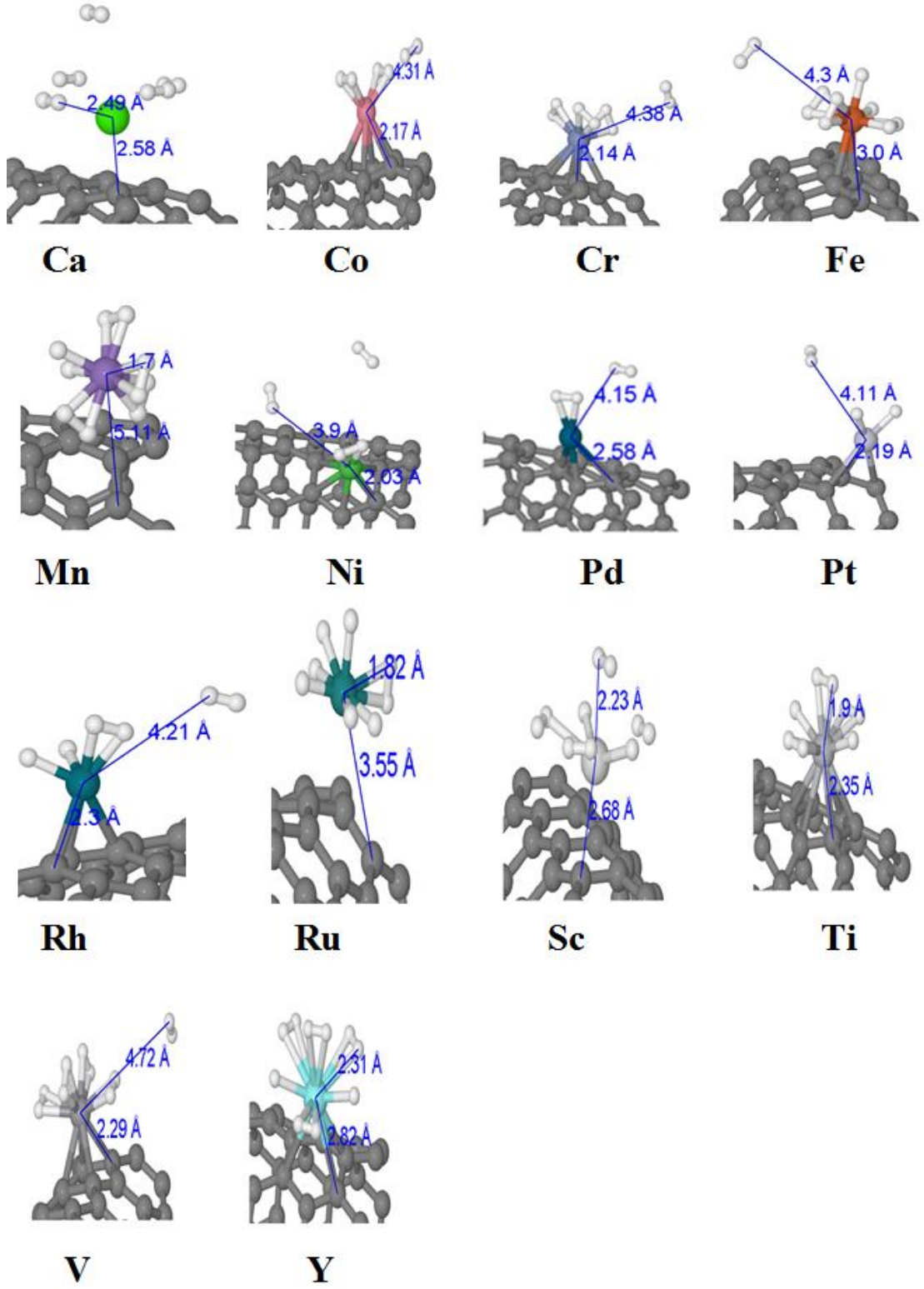
Ca hem zigzag hemde koltuk KNT' de 5 H₂' yi zayıf bir şekilde tutmaktadır. Zigzag' da H₂' ler KNT yüzeyine dikey, koltukta ise paralel konumlanmışlardır. Fakat her iki halde de, H₂ bağlanma enerjileri en fazla -0.10 eV civarında olup, (7,7) KNT için Lee ve diğ. [90]' larının elde ettikleri değerlerden (-0.20 eV) daha düşüktür. Bunun nedeni, farklı KNT yüzeylerinin ele alınması ve hesaplama detaylarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Lee ve diğ. [90] Ca' nın altı tane H₂ tutabileceklerini belirtmişlerdir ve bu değer bu tez çalışmasında elde edilen miktarla uyumludur.

Lee ve diğ. [93] Ni ile katkılanmış (5,5) KNT' de H₂ bağlanma enerjilerini incelemişlerdir ve KNT-Ni' nin 5 H₂' yi -0.26 eV ile tutabileceğini bulmuşlardır. Fakat, bu tez çalışmasında, (8,0) KNT-Ni' nin 2 H₂' yi, (5,5) KNT-Ni' nin ise sadece 1 H₂' yi güçlü bir şekilde tutabileceği bulunmuştur. Aslında, (8,0) KNT-Ni' de tutulan H₂ sayısı 4' dür ve bunlardan 2 tanesi güçlü bir şekilde tutulurken diğer ikisi çok zayıf olarak Ni' ye bağlanmaktadır ve bu durumda H₂ bağlanma enerjisi -0.42 eV olmaktadır. (5,5) KNT-Ni' de ise 1 H₂ güçlü olarak tutulurken, başka bir H₂' de

çok zayıf bir şekilde bağlanmakta olup H₂ başına düşen bağlanma enerjisi de -0.60 eV olmaktadır. Bu bağlanma enerjilerinden (8,0) KNT-Ni için elde edilen deneysel değer olan -0.32 eV [93] ile oldukça uyumludur.



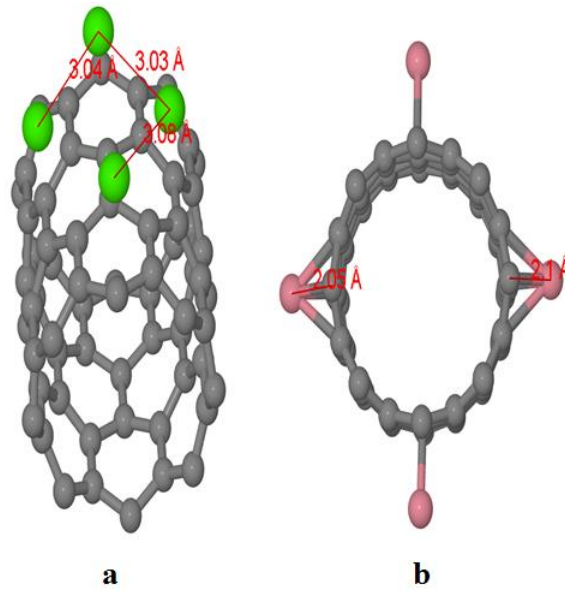
Şekil 5.8 : (5,5) KNT-M' ye tutunan hidrojenlerin bağlanma enerjileri [-eV/H₂].



Şekil 5.9 : En fazla miktarda H₂ tutabilen (5,5) KNT-M yapıları.

5.2.3 Metal atomlarının kümelenmesi

Bu aşamaya kadar yapılan hesaplamalarda KNT üzerine bir metal eklenmiş ve bu sistemin H_2 tutabilme kabiliyeti incelenmiştir. Ancak, bazı metal atomları kümelenmeyi birbirinden ayrı durmaya tercih edebilmektedirler. Kümelenme, metallerin birbirlerine bağlanmalarına yol açacağından, kümelenmiş metallere tutunabilecek H_2 sayısında düşmesine neden olacaktır. Bu nedenle, KNT yüzeyinde kümeleşmenin olmaması ve metal atomlarının yüzeyde dağınık bir şekilde yer almaları KNT' nin daha yüksek H_2 depolamasına yol açacaktır. Bu amaçla, hangi metallerin kümelenme yaptığını hangilerinin de yüzeyde dağınık konumlandığını incelemek için 4 metal atomu (8,0) KNT yüzeyine Şekil 5.10' da gösterildiği gibi iki farklı şekilde yerleştirilmiştir: 4 metal atomu i) birbirine yakın (kaynaşık) ve ii) KNT çevresinde birbirlerinden en uzak duracakları şekilde (bireysel).



Şekil 5.10 : Birbirlerine a) yakın ve b) uzak olarak konumlandırılmış dört metal atomu içeren KNT' ler (KNT-4M).

Çizelge 5.5' de, tüm metal türleri için kaynaşık ve bireysel konumlardaki metal bağlanma enerjileri ve metallere ilave edilen 4 H_2 ' nin bağlanma enerjisi listelenmiştir. Çizelge 5.5' den görüldüğü gibi, kaynaşık haldeki KNT-4M' de ki metallerin KNT' ye bağlanma enerjileri bireysele göre oldukça düşük elde edilmiştir. Bu da tüm metallerin, KNT yüzeyinde dağınık olmaksızın, kümelenme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Kaynaşık formda, KNT' ye en güçlü bağlanan metal atomu -5.65 eV ile Cr' dir. Cr' yi V ve Mn sırasıyla -5.25 ve -5.07 eV ile takip

etmektedir. KNT' ye en zayıf bağlananda -1.14 eV ile Ca' dır ve onu -1.57 eV ile Pd izlemektedir. Bireysel ve kaynaşık durumdaki metallerin KNT yüzeyine bağlanma enerjileri karşılaştırıldığında, Pd hariç diğer tüm metaller için kaynaşık haldeki bağlanma enerjileri bireyselin hemen hemen iki katı kadardır. Okside olmuş KNT' lerde de benzer bir durum söz konusudur [74].

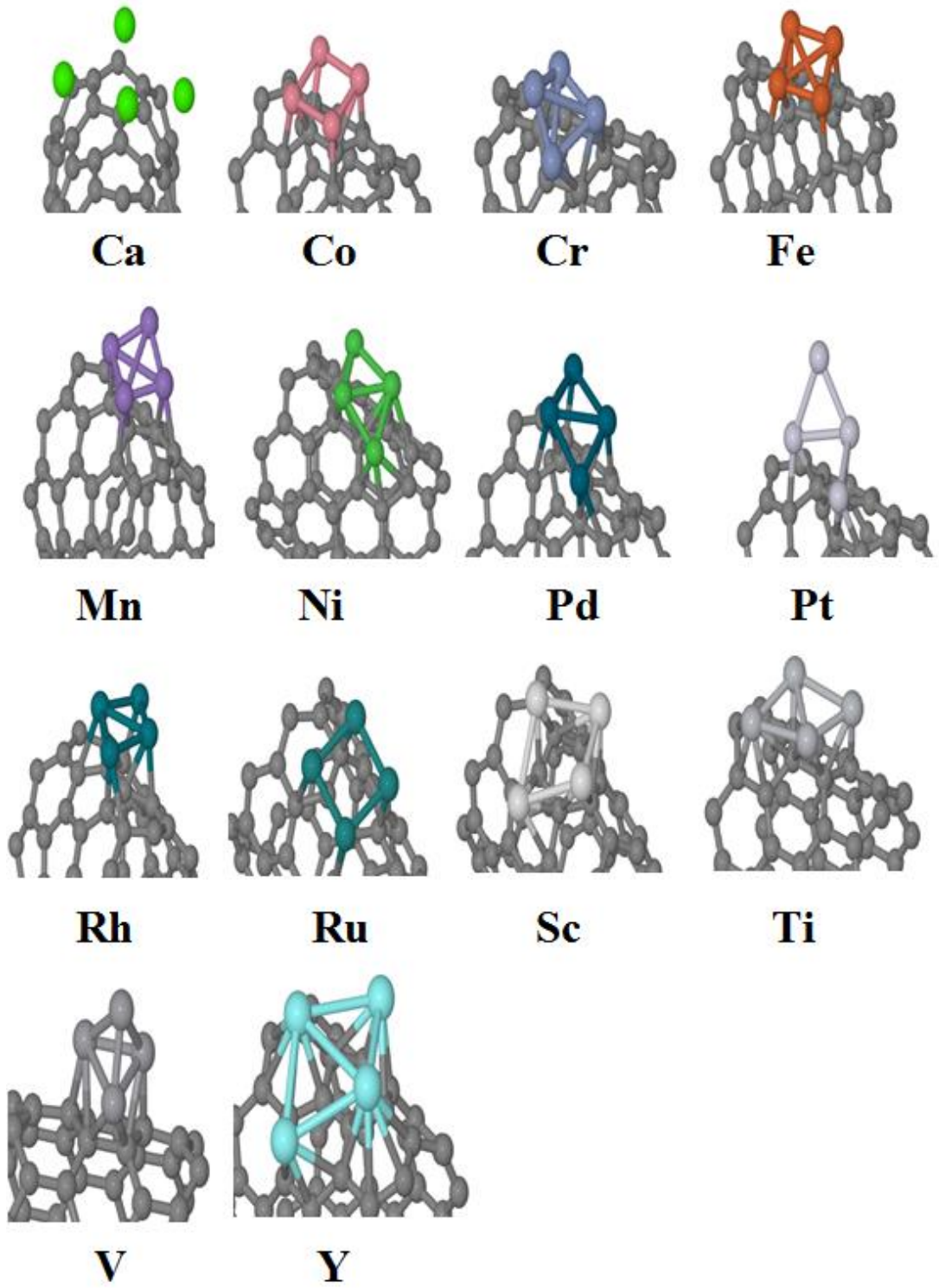
Çizelge 5.5 : Çoklu metal atomların ve 1H₂ bağlanma enerjisi.

Metal türü	Metal Bağlanma Enerjisi		Metal türü	Hidrojen Bağlanma Enerjisi	
	Bireysel	Kaynaşık		Bireysel	Kaynaşık
Ca	-0.58	-1.13	Ca	0.06	-0.0042
Co	-2.32	-3.45	Co	-0.97	-0.612
Cr	-3.18	-5.65	Cr	-0.92	-0.78
Fe	-2.59	-4.25	Fe	-1.00	-0.54
Mn	-2.82	-5.07	Mn	-0.98	-0.94
Ni	-1.86	-2.72	Ni	-1.04	-0.74
Pd	-1.17	-1.57	Pd	-0.61	-0.53
Pt	-1.94	-2.97	Pt	-1.26	-0.85
Rh	-2.24	-3.23	Rh	-0.67	-0.57
Ru	-2.97	-4.72	Ru	-0.88	-0.53
Sc	-1.90	-2.90	Sc	-0.87	-1.49
Ti	-2.43	-4.12	Ti	-1.19	-0.99
V	-2.94	-5.25	V	-0.96	-0.99
Y	-1.96	-2.96	Y	-0.86	-1.07

Metal atomları kaynaşık halde bulunmayı tercih ettiklerinde, metal atomlarının bağlayabilecekleri H₂ sayısında düşmektedir. Dahası, H₂' yi daha zayıf bir şekilde

bağlamalıdır çünkü artık hem kendileriyle hemde KNT ile boş d orbitalleri etkileşim halindedir. Bu yüzden, çizelge 5.5' de görüldüğü gibi, H₂ bireysel metal atomlarına kaynaşık olanlarına nazaran Sc, V ve Y hariç çok daha kuvvetli bağlanmaktadır. Aslında, kaynaşık hale bağlanan H₂' ler hedeflenen bağlanma enerji aralığına yaklaşmaktadırlar fakat tutunabilecek H₂ miktarında epeyce düşmektedir.

Literatürde de, bu tezde elde edilen bulgulara benzer veriler yer almaktadır. Örneğin, Sun ve diğ. [94] Ti atomlarının fulleren etrafında kümelenmeyi tercih ettiğini hesapsal bir çalışmayla bulmuşlardır. Ti atomları KNT yüzeyine dağınık olarak yerleştiğinde ağırlıkça hidrojen tutma miktarı % 7.5 iken, kümeleşmeden dolayı bu değer % 2.85' e düşmektedir [94]. Diğer metal atomları içinde benzer depolama değerleri beklenmelidir. Bu durum, H₂' nin metal katkılı KNT' lerde ABD Enerji Bakanlığının 2015 hedefleri olan ağırlıkça % 9 sınırını aşamayacağını göstermektedir.



Şekil 5.11 : Kaynaşık KNT-4M yapıları.

6. SONUÇLAR

Hidrojen, doğada çok bulunması, atık oluşturmaması ve hafif olması gibi özelliklerinden dolayı en önemli enerji taşıyıcılarından birisidir. Fakat, diğer alternatif enerji kaynaklarında olduğu gibi, hidrojenin depolanması, hidrojen tabanlı bir sosyo-ekonomiye geçişteki çözüm bekleyen en büyük problemlerden birisidir. Bu amaçla birçok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmaktadır. DOE' nin hidrojen depolama için 2015 hedefi ağırlıkça %9'dur [19]. Bu amaçla tez çalışmamızda yüksek yüzey alanına sahip, mekanik, kimyasal ve ısıl özellikleri iyi olan karbon nanotüplerde hidrojen depolanması incelenmiştir. KNT yapıları saf olarak yüksek oranda hidrojen bağlayamazlar. Hidrojen depolama kapasitesini artırmak için KNT'lerde yapısal bozukluklar ve metal ilaveleri yapılmaktadır. Hidrojenin KNT yüzeyine bağlanması için istenilen bağlanma enerji aralığı -0.2 ile -0.6 eV'dir. Bu aralıkta oluşan bağ ne çok zayıf ne de çok güçlüdür. Hidrojen KNT yüzeyine zayıf bağlandığında, kolaylıkla yüzeyden uzaklaşabilmektedir ve tersine çok güçlü bağlandığında ise hidrojeni yüzeyden ayırmak için çok fazla miktarda enerjiye gereksinim vardır.

Bu çalışmada ki hedefimiz, TDKNT' ye metal katkısı yaparak yüzeye bağlanan hidrojenin bağlanma enerjisinin hedeflenen aralığa ulaştırmaktır. Metal katkısı olarak, hem toprak alkali (Ca) hemde geçiş metalleri , (Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Ti, V, Y) kullanılmıştır. Hidrojenin KNT yüzeyine bağlanırken, yüzeyden kaynaklanan farklar olup olmadığını tespit etmek için hem (8,0) zigzag hem de (5,5) koltuk yapıdaki TDKNT' ler kullanılmıştır. Hidrojen bağlanma enerjilerini hesaplamak için düzlem dalga YFT metodu kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, tüm metal türleri (8,0) KNT yüzeyine bağlanabilmektedirler. Hatta, bu tutunma Ca, Pd, Ni, ve Rh dışındaki metaller için çok güçlü olup -2.00 eV gibi bir değer elde edilmiştir.

Eniyilenmiş (8,0) KNT-M yapılarına ilk H₂ hem moleküler hem de atomik olarak bağlanmıştır. Pt, Rh, Ru, Ti, Sc ve Y dışındaki bütün metaller hidrojeni moleküler olarak bağlanmayı tercih etmişlerdir. İncelenen tüm metal türlerinin ikinci hidrojen

molekülünüde bağladıkları görülmüştür. Metallerden, Co ve Fe en fazla üç H₂ molekülü bağlarken, bu sayı Ru, Ti ve Cr için dörde çıkmaktadır. Ru ve Cr, hidrojeni güçlü bağlarken, Ti atomunun bağlanma enerjisi istenilen değer aralığına yakındır ve H₂'ler sırasıyla -0.65, -0.76, -0.58 ve -0.49 eV ile bağlanmaktadır. En fazla hidrojen tutabilen metal türleri ise Ca, Mn, Rh, Sc, V ve Y olup 5 H₂ molekülü bağlayabilmektedirler. Ca metali 5 H₂'yi çok zayıf bağlarken, Mn ise çok güçlü bağlamaktadır. Rh metali ilk 3 H₂'yi güçlü bağlarken, son iki H₂'yi -0.56 ve -0.47 eV ile hedeflenen değerler arasında bağlamaktadır. Sc, V ve Y metalleri ideal bağlanma enerji aralığında en fazla H₂ tutabilen metallerdir.

H₂ bağlanmasına KNT yapısının etkisinin olup olmadığını değerlendirmek için, benzer hesaplamalar (5,5) koltuk yapısı kullanılarak da yapılmıştır. İlk H₂ (8,0) yapıda belirtilen aynı atomlara aynı şekilde moleküler ve atomik olarak bağlanmıştır. İlk H₂'nin bağlanma enerjiside (8,0) KNT-M'ye benzer şekilde oldukça yüksektir (Ca hariç < -0.75 eV). Genel olarak, (8,0) ve (5,5) KNT-M'ler de H₂ tutunma enerjileri birbirine yakındır. Fakat, tutunan H₂ miktarlarında farklılıklar vardır.

Ni, Pd ve Pt (5,5) KNT' de 2 H₂'yi çok zayıf bağlamaktadır. Benzer durum Co ve Rh' e 3 H₂ eklendiğinde de görülmektedir. Cr ise 5 yerine 4 H₂'yi (5,5) KNT' de tutabilmektedir. Fe metali (8,0) KNT, de 3 H₂ tutabilirken bu değer (5,5) KNT' de beşe çıkmıştır. Rh' de ise, (8,0) KNT' de 5 olan tutunmuş H₂ sayısı (5,5) KNT' de ikiye düşmektedir. Fe ve Rh' de ki bu değişikliklerin sebebi, metal atomunun KNT yüzeyindeki konumunun tutunacak H₂ molekülü sayısını oldukça etkilemesidir. V atomu, (5,5)' de sadece 4 H₂'yi moleküler olarak bağlarken sonuncu H₂'yi de çok zayıf olarak tutmaktadır. Ca hem zigzag hemde koltuk KNT' lerde, 5 H₂'yi zayıf bir şekilde tutmaktadır. Zigzag' da H₂'ler KNT yüzeyine dikey, koltukta ise paralel konumlanmışlardır. (5,5)'de de Sc ve Y metallerinin ideal bağlanma enerji aralığında en fazla H₂ tutabilen metaller olduğu tespit edilmiştir.

Bu aşamaya kadar yapılan hesaplamalarda KNT üzerine bir metal atomu eklenmiş ve bu sistemin H₂ tutabilme kabiliyeti incelenmiştir. Ancak, bazı metal atomları kümelenmeyi birbirinden ayrı durmaya tercih edebilmektedirler. Hangi metallerin kümelenme yaptığını tespit etmek için (8,0) KNT yüzeyine metaller bireysel ve kaynaşık olarak 4 metal atomu eklenmiştir. Kaynaşık haldeki KNT-4M' de ki metallerin KNT' ye bağlanma enerjileri bireysele göre oldukça düşük elde edilmiştir. Bu da tüm metallerin, KNT yüzeyinde dağınık olsaydı, kümelenme eğiliminde

olduğunu göstermektedir. Kaynaşık formda, KNT' ye en güçlü bağlanan metal atomları Cr, Mn ve V iken en zayıf olanları ise Ca ve Pd' dir.

Metal atomları kaynaşık halde bulunmayı tercih ettiklerinde, metal atomlarının bağlayabilecekleri H₂ sayısında düşmektedir. Aslında, kaynaşık halde bağlanan H₂' ler hedeflenen bağlanma enerji aralığına yaklaşmaktadırlar fakat bu durumda tutunabilecek H₂ miktarı da epeyce düşmektedir.

Özetle, bu çalışmadaki hesaplamalar, bireysel metal atomlarıyla katkılanırılmış KNT' lerin % 7-8 ağırlıkça hidrojen tutabileceğini göstermektedir. Fakat bu değer, metallerin kümelenmesiyle % 2-3' e kadar düşmektedir. Bu durum, KNT' lerin hidrojen depolama amacıyla kullanımlarını kısıtlamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Simonyan V.V. ve Johnson J.K.** (2002). Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Graphitic Nanofibers, *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332, Sf. 659–665.
- [2] **Nijkamp, M.G., Raaymakers, J.E., Van Dillen, A.J. ve Jong, K.P.** (2001). Hydrogen Storage Using Physisorption-Materials Demands, *Applied Physics A*, Cilt **72**, Sf. 619–623.
- [3] **Quinn, D.F.** (2002). Supercritical Adsorption of ‘Permanent’ Gases Under Corresponding States on Various Carbons, *Carbon*, Cilt **40**, Sf. 2767–2773.
- [4] **Zhou, L., Zhou, Y. P. ve Sun, Y.** (2004). A Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Superactivated Carbon Versus Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt **29**, Sf. 475–479.
- [5] **Graşan H.** (2008) *Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi*, (doktora tezi), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye
- [6] **Url-1** <http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_enerjisi.aspx>, alındığı tarih: 17.11.2012
- [7] **Hirscher M.** (2010) *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, WILEY–VCH Verlag yayınlandı, Weinheim Almanya.
- [8] **Güvendiren M. ve Öztürk T.** (t.y.) *Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama*, alındığı tarih: 03.10.2011 Adres:
http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/
- [9] **Karatepe N., Yavuz R. ve Özyuğuran A.** (2006) Karbon Yapılı Malzemelerin Hidrojen Depolanmasında Kullanımı, *Türkiye 10. Enerji Kongresi*, İstanbul, Türkiye.
- [10] **Hottinen T.** (2001) *Technical Review and Economics Aspects of Hydrogen Storage Technologies*, (yüksek lisans tezi), Helsimky Üniversitesi, Finlandiya
- [11] **Wu Y. ve Mohring R. M.** (2003) Sodium Borohydride For Hydrogen Storage, *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **48(2)**, 940
- [12] **Murray L. J. ve Dinca M., Long J. R.** (2009) Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *RSC Chemical Society Reviews*, **38**, 1294-1314.
- [13] **Rowell J. L. C. ve Yaghi O. M.,** (2005) Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 4670-79
- [14] **Bénard P. ve Chahine R.** (2007) Storage of Hydrogen By Physisorption On Carbon And Nanostructured Materials, *Scripta Materialia*, **56**, 803–808

- [15] **Zhao W., Fierro V., Zlotea C., Aylon E., Izquierdo M. T. ve Latroche M., Celzard A.** (2011) Optimization of Activated Carbons for Hydrogen Storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 11746-51
- [16] **Iijima S.** (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56–8.
- [17] **Rodriguez N.M., Chambers A. ve Baker R.T.K.** (1995) Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures, *Langmuir*, 11(10), 3862–6.
- [18] **Ströbel R., Garche J., Moseley P. T., Jörissen L. ve Wolf G.** (2006) Hydrogen Storage by Carbon Materials, *Journal of Power Sources*, **159**,781-801.
- [19] **DOE Hydrogen Program** (2009). Fuel Cells for Backup Power in Telecommunications Facilities [online], alındığı tarih: 23.11.2012, <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/44520.pdf>
- [20] **Sevi A. H.** (2006) *Nanoteknolojide Karbon Nanotüplerin Dayanıklılık Simülasyonu*, (yüksek lisans tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [21] **Saito R., Dresselhaus G. ve Dresselhaus M.S.** (2003) Physical Properties Of Carbon Nanotubes, ImperialCollege Press, Londra.
- [22] **Url-2** <<http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon>>, alındığı tarih: 20.08.2012
- [23] **Bhushan B.** (2004) Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, Newyork,
- [24] **Dresselhaus M.S. . Dresselhaus G. ve Eklund P. C.** (1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, **Academic Press**, Boston.
- [25] **Özgür I.** (2008) *Nanotüp ve Nanotel Yapılarının Xrd ile Karakterizasyonu*, (yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi, Türkiye.
- [26] **Oral A.** (2005) Taramalı Uç Mikroskopu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, *Bilim Teknik*.
- [27] **Url-3** <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/>>, alındığı tarih: 22.02.2013
- [28] **Ajayan P.M., Charlier J.C. ve Rinzler A.G** (1999) Carbon Nanotubes: From Macromolecules to Nanotechnology, *PNAS*, Cilt **96**, No. 25 14199-14200
- [29] **Charlier J.C., Blase X. ve Roche, S.** (2007) Electronic and Transport Properties of Nanotubes, *Reviews of Modern Physics*, Cilt **79**, 677-732.
- [30] **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. ve A. Jorio A.** (2004) Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, Cilt 34, Sf:247-78.
- [31] **Terrones M.** (2003) Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 419-501
- [32] **Callister W.D.** (2003) Materials Science and Engineering, ISBN 0-471-13576-31, 6th, ed.
- [33] **Maultzsch J.** (2004) *Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite*, (doktora tezi), Technischen Universität Berlin, Almanya.
- [34] **Sinnot S.B. ve Andrews R.** (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **26(3)**, 145-249.
- [35] **Ajayan P. M. ve Zhou, O. Z.** (2001) Carbon Nanotubes, *Applied Physics*,

Cilt 80, Sf. 391-425

- [36] **Qin L.C., Zhao X.L., Hirahara K., Miyamoto Y., Ando Y ve Iijima S.** (2000) The smallest carbon nanotube, *Nature*, Cilt 408.
- [37] **Chen P., Lin K. ve Tan K.L.** (2000) Carbon Nanotubes: A Future Material of Life, *IUBMB Life*, Cilt 49, Sf. 105-108.
- [38] **Url-4** <http://cam.msu.edu/TEM_PHYGALLERY.htm>, alındığı tarih: 25.12.2012
- [39] **Url-5** <http://3.bp.blogspot.com/_0Bwkz5X4Afo/TPhymInBCBI/AAAAAAFE-/C0jSu_-7m00/s1600/mwcnt.jpg>, alındığı tarih: 25.12.2012
- [40] **Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J, Forro L., Benoit W. ve Zuppiroli L.** (1999) Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, *Applied Physics A Material Science&Processing*, Sf: 255-260.
- [41] **Chae H.G. ve Kumar S.** (2006) Rigid-Rod Polymeric Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 791-802.
- [42] **Mamalis A.G., Vogtländer L.O.G ve Markopoulos A.** (2004) Nanotechnology and Nanostructured Materials: Trends in Carbon Nanotubes, *Precision Engineering*, 28, Sf. 16–30.
- [43] **Kiselev N.A. ve Zakharov D.N.** (2001) Electron Microscopy of Carbon Nanotubes, *Crystallography Reports*, Cilt 46, Sf. 577-585.
- [44] **Hone, J.** (2004) Carbon nanotubes: Thermal properties. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Columbia Üniversitesi, New York.
- [45] **Li J., Jia G. ve Zhang Y.** (2007) Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity, *Chemistry A European Journal*, Sf. 6430-6436.
- [46] **Hayashi T., Kim Y.A., Natsuki T. Ve Endo M.** (2007) Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials, *ChemPhysChem*, 999-1004.
- [47] Banerjee S., Hemraj-Benny T. ve Wong S.S. (2005) Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Advanced Material*, Cilt 17, Sf. 17-29.
- [48] **Yasuda, A. Kawase, N. Banhart, F., Mizutani, Shimizu, T. ve Tokumoto, H.** (2002) Formation Mechanism of Carbon-Nanocapsules and -Nanoparticles Based on the In-Situ Observation, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6), Sf.1247–1251.
- [49] Daenen M., Fouw R.D., Hamers P., Janssen P.G.A., Schouteden K. ve Veld, M.A.J. (2003) *The Wondrous World of Carbon Nanotubes: A Review of Current Carbon Nanotube Technologies*, Eindhoven University of Technology,
- [50] **Pederson, M.R. ve Broughton, J.Q.** (1992) Nanocapillarity in Fullerene Tubules, *Physical Reviews Letters*, Cilt 69, 18-2, Sf. 2689–2692.
- [51] **Darkrim F.L., Malbrunot P. ve Tartaglia G.P.** (2002) Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 27, Sf.193-202.
- [52] **Blackman J. M. (2005)**, *High Pressure Hydrogen Storage on Carbon Materials for Mobile Applications*, (doktora tezi), Nottingham Üniversitesi, İngiltere
- [53] **Cabria I., Lopez M. J., Alonso J. A.** (2006), *Comput. Mater. Sci.* 35, 238–242.
- [54] **Banerjee S., Murad S., Puri I. K.** (2006) Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures: Possibilities and Challenges for Fundamental Molecular Simulations, *Proceedings of the IEEE*, Cilt 94(10), Sf. 1806-1814,

- [55] **Yoo E., Gao L., Komatsu T., Yagai N., Arai K., Yamazaki T., Matsuishi K., Matsumoto T., Nakamura J.** (2004) Atomic Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Promoted by Metal Catalysts, *J. Phys. Chem. B* 108, 18903
- [56] **Zacharia R., Kim K.Y., Kibria A.K.M. F. ve Nahm K. S.** (2005) Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes via Spill-Over From Vanadium And Palladium Nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 412, 369–375
- [57] **Zacharia R., Rather S., Hwang S.W. ve Nahm K.S.** (2007) Spillover of Physisorbed Hydrogen from sputter-deposited Arrays of Platinum Nanoparticles to Multi-walled Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 437, 286–291
- [58] **Chen P., Wu X, Lin J. ve Tan K.L.** (1999) High H₂ uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures, *Science*, 285, 91 -93.
- [59] **Mu S., Tang H., Qian S., Pan M. ve Yuan R.** (2006) Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Modified by Microwave Plasma Etching and Pd Decoration, *Carbon*, 44, Sf. 762-767.
- [60] **Browmick R., Rajasekaran S., Friebel D., Beasley C., Jiao L., Ogasawara H., Dai H., Clemens B., Nilsson A. ve Am J.,** (2011), *Soc. Chem.*
- [61] **Takagi H., Hatori H. ve Yamada Y.** (2005) Reversible Adsorption/Desorption Property of Hydrogen on Carbon Surface, *Carbon*, 43, Sf. 3037–3039.
- [62] **Yoo, E., Habe, T. ve Nakamura, J.** (2005) Possibilities of Atomic Hydrogen Storage by Carbon Nanotubes or Graphite Materials", *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 615-619.
- [63] **Yıldırım T. ve Çıracı S.** (2005) Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as A Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium, *Physical Review Letters*, 94, 175501
- [64] **Lueking A.D. ve Yang R.T.** (2002) Hydrogen Spillover from a Metal Oxide Catalyst onto Carbon Nanotubes—Implications for Hydrogen Storage. *Journal of Catalysis* 206, 165-168.
- [65] **Lueking, A.D ve Yang, R.T.** (2003) Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes: Residual Metal Content and Pretreatment Temperature, *AIChE Journal*, 49, 1556-1568.
- [66] **Dağ S., Öztürk Y., Çıracı S. ve Yıldırım T.** (2005) Adsorption and Dissociation of Hydrogen Molecules on Bare and Functionalized Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, 72, 155404
- [67] **Mu S. C., Tang H.L. ve Qian S.H.** (2004) Performance of Hydrogen Storage of Carbon Nanotubes Decorated with Pd, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 14, 996–999.
- [68] **Anson A., Lafuente E., Urriolabeitia E., Navarro R., Benito A.M, Maser W.K ve Martinez M.T.** (2006) Hydrogen Capacity of Palladium-loaded Carbon Materials, *Journal of Physical Chemistry*, B 110, 6643.
- [69] **Yang R.T.** (2000) Hydrogen Storage by Alkali-doped Carbon Nanotubes, *Carbon* 38, 623–6.
- [70] **Pinkerton F., Wickle B., Olk C., Tibbetts G., Meisner G., Meyer M.S. ve Herbst J.** (2000) Thermogravimetric Measurement of Hydrogen

- Storage in Carbon-based Materials, *Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference*, Canadian Hydrogen Association.
- [71] **Hirscher M., Becher M., Haluska M., Dettlaff-Weglikowska U., Quintel A., Duesberg G. S., Choi Y. M., Downes P., Hulman M., Roth S., Stepanek I. ve Bernier P.** (2001) Hydrogen Storage in Sonicated Carbon Materials, *Applied Physics*, Sf. 129-132.
- [72] **Sankaran M. ve Viswanathan B.** (2007) Hydrogen Storage in Boron Substituted Carbon Nanotubes, *Carbon*, 45,1628–1635.
- [73] **Sankaran M, Viswanathan B. ve Srinivasamurthy S.** (2005) Bulletin of the Catalysis Society of India 5, 56-60
- [74] **Ünal S.E.** (2012) Hydrogen Adsorption On Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: A Dft Study, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [75] **Born M. and Oppenheimer J.R.** (1927) Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*, 84, 457-484.
- [76] **Schrödinger E.** (1926) *Physical Review* 28(6), 1049-1070.
- [77] **Hohenberg P. ve Kohn W.** (1964) Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, Cilt 136, Sf. 864-871
- [78] **Kohn W., ve Sham L. J.** (1965) Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, 1133–1138.
- [79] **Gavnholt J.** (2009) *The Structure of Individual Nanoparticles and Hot Electron Assisted Chemistry at Surfaces*, (yüksek lisans tezi), Denmark Teknik Üniversitesi, Danimarka.
- [80] **Ceperley D. M., ve Alder B. J.** (1980) Ground State of The Electron Gas by A Stochastic Method, *Physical Review Letters*, 45,566–569.
- [81] **Öge U.** (2006) Tek Duvarlı (8,0) Zig-Zag Karbon Nano Tüpten Bor-Nitrür Nano Tüp Sentezlenmesi, (yüksek lisans tezi), Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- [82] **Deligöz E.** (2007) *Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerin Ab Initio Yöntemlerle İncelenmesi*, (doktora tezi), Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- [83] **Perdew, J.P. ve Wang, Y.** (1992) Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy, *Phys. Rev B*, 45 13244-13249.
- [84] **Shannon D. F.** (1970) Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization, *Mathematical Computation*, 24, 647-56.
- [85] **Sholl D. S. ve Steckel J. A.** (2009) *Density Functional Theory – A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ABD
- [86] **Url-6** <<https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/Introduction>>, alındığı tarih: 11.08.2012
- [87] **Hammer B., Hansen L. B., Nørskov J. K.,**(1999). Improved Adsorption Energetics Within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functional, *Physical Review B*, 59, 7413–21
- [88] **Vanderbilt D.,**(1990). Soft Self-Consistent Pseudopotentials In A Generalized Eigen-Value Formalism, *Physical Review B*, 41, 7892-5
- [89] **Gayathri V.andGeetha R.,** (2007). Hydrogen Adsorption in Defected Carbon Nanotubes, *Adsorption*, 13, 53-59

- [90] **Lee H., Ihm J., Cohen M. L., Louie S. G.,** (2009). Calcium-Doped Carbon Nanotubes for High-Capacity Hydrogen Storage: First-Principles Calculations, *Physical Review B*, **80**, 115412
- [91] **Zhao Y., Kim Y., Dillon C., Heben M.J. ve Zhang S.B** (2005). “Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs, *Phys. Rev. Lett.* 94 *Chemical Physics Letters*, **483**, 111-114
- [92] **Xiao H., Li S.H., Cao J.X.,** (2009). First-principles study of Pd-decorated carbon nanotube for hydrogen storage, *Chemical Physics Letters*, **483**, 111-114
- [93] **Lee J. W., Hyun Seok Kim H.S., Lee J.J., Kang J.K.,** (2006). Hydrogen storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes, *Physics Letters*, **88**, 143126
- [94] **Sun Q., Wang Q., Jena P., Kawazoe Y.,**(2005). Clustering of Ti on a C60 Surface and Its Effect on Hydrogen Storage, *Journal of American Chemical Society*, **127**, 14582-3

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aynur ŞENYER

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 07.02.1986

E-Posta: aynursenyer@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi / Kimya Mühendisliği – Makine Mühendisliği

Mesleki Deneyim: Bıçakcılar Tıbbi Cihaz – Ar-Ge Mühendisliği (2011 / -)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference - Poster Sunumu (Hydrogen Storage in Metal Decorated Carbon Nanotubes) Haziran 27 – Temmuz 1, 2011 / Sabancı University, İstanbul – Turkey
- Global Conference on Global Warming-2012 (GCGW-12) - Sunum (Hydrogen Storage in Metal Decorated Carbon Nanotubes) Temmuz 8-12, 2012 / İTÜ, İstanbul – Turkey