

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN DEPOLANMASINDA NANOTEKNOLOJİ KULLANIMININ İNCELENMESİ

EVŞEN UĞURLU

HAZİRAN 2010

İÇİNDEKİLER

1.	Giriş	1
1.1.	Hidrojen depolamada kullanılan stratejiler.....	2
1.2.	Hidrojenin Taşınması.....	5
1.2.1.	Fiziksel Depolama.....	8
1.2.2.	Kimyasal Depolama.....	8
1.2.3.	Metal Hidrürlerde Depolama	9
1.2.4.	Karbon ve Nano Malzemelerde Depolama.....	9
1.2.4.1.	Aktif Karbon.....	9
1.2.4.2.	Karbon Nanofiberler.....	10
1.2.4.3.	Karbon Nanotüpler.....	11
1.3.	Yakıt Pili.....	12
2.	NANOTEKNOLOJİ.....	14
2.1.	Nanoteknolojinin Tarihçesi.....	14
2.2.	Nanoteknolojinin Hedefleri.....	19
2.3.	Nanoteknolojinin Kullanım Alanları.....	20
3.	KARBON NANOTÜPLERİN ELDE EDİLİŞİ	

3.1.	Karbon Nanotüp.....	22
3.2.	Nanoteknolojik Gelişmelerden Biri: Nanotüp.....	28
3.1.	Çok Duvarlı Nanotüpler.....	30
3.2.	Tek Duvarlı Nanotüpler.....	32
3.3.	Karbon Nanotüp Oluşum Yönleri.....	35
3.3.1.	Zigzag geometrili Nanotüp Oluşumu.....	37
3.3.2.	Sandalye Kolu Geometrili Nanotüp Oluşumu.....	38
3.3.3.	Çapraz Geometrili Nanotüp Oluşumu.....	38
3.4.	Nanotüp Üretim Yöntemleri.....	38
3.4.1.	Ark Buharlaştırma Yöntemi.....	39
3.4.2.	Lazer Buharlaştırma.....	41
3.4.3.	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	41
3.5.	Nanotüplerin Özellikleri.....	43
3.6.	Hidrojen Depolamasında Nanotüp.....	48
3.7.	Nanotüp Kullanılma Nedenleri.....	50
3.8.	Hidrojenin Karbon Nanotüpler Tarafından Soğurulması.....	53
3.9.	Karbona bağlı adsorbanların avantaj ve dezavantajları.....	58
3.10.	Karbona bağlı adsorbanlardaki adsorpsiyon.....	59

3.11. Çıkarımlar.....	61
3.12. Karbon Nanotüpler.....	64
3.13. Nanotüplerin Basınç Dayanımı.....	74
3.14. Kıyaslamalar.....	74
3.15. Karbon Nanotüplerin Karşılaştırmalı Özellikleri	76
4. SONUÇLAR.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

2.1.1. Fullerenin Şematik Yapısı	15
2.1.2. Nano Boyut Açıklaması	17
2.1.3. Partikül Boyutu ve Saç teli-Nanofiber Büyüklük Kıyası	18
2.1.4. Şematik Nanoteknoloji Resmi	20
2.3.1. 2004 yılı içerisinde nanoteknoloji tabanlı ar-ge çalışması yapan, üreten, satan ve kullanan şirketlerin alanlara göre dağılımı	22
3.1.1. Graphene Yapısı	24
3.1.2. Graphene Bir Tabakadan Nanotüp Oluşumu	24
3.1.3. Karbon Nanotüp Tozu	26
3.1.4. Bir Graphene Modeli ile Nanotüp Elde Edilmesi	27
3.1.5. Üretilen Karbon Nanotüp Formları	27
3.2.1. Çok Katmanlı Karbon Nanotüp Şematik Görüntüsü	28
3.2.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp.....	33
3.2.2. Zigzag Nanotüp Görüntüsü.....	33
3.2.3. Açık Uçlu Kapsül Görüntüsü.....	33
3.2.4. a)Graphene tabaka b)Yuvarlatılmış graphene görüntüsü c)Açık uçlu kapsül görüntüsü.....	34

3.3.1. Zigzag Geometrilili Nanotüp Oluşumu.....	37
3.3.1.1.Oluşum yönüne göre zigzag geometrilili nanotüp yapısı.....	37
3.3.2.1.Oluşum Yönüne göre sandalye kolu geometrilili nanotüp yapısı.....	38
3.3.3.1. Oluşum Yönüne Göre Çapraz Geometrilili Nanotüp Yapısı.....	39
3.4.1.1. Ark Buharlaştırma Yöntemi.....	40
3.4.1.2. Penn State Üniversitesinin (A.B.D.) kullandığı ark buharlaştırma cihazı.....	40
3.4.2.1. Karbonun Lazerle Buharlaştırması Yöntemi.....	41
3.4.3.1.Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Ni Katalizörü yardımıyla üretilen Karbon nanotüp üretilen Karbon Nanotüpün TEM görüntüsü.....	42
3.4.3.2. Camsı Karbon Porlarında Oluşan grafit kristaller.....	43
3.5.1. Karbon Nanotüplerin Farklı Sıcaklıklardaki Görünümleri.....	44
3.5.2. Esnetilmiş bir graphene.....	45
3.5.3. Karbon Nanotüplerin Bükülmesi.....	46
3.5.4. Bükülmüş bir Karbon Nanotüp.....	47
3.5.5. A-Çift Katmanlı Karbon Nanotüp B-Tek Katmanlı Karbon Nanotüp.....	48
3.6.1. Nanotüplerin Depolayabilme özelliği.....	48
3.6.2. Hidrojen Dolum İstasyonları Şematik Görüntüsü.....	49
3.7.1. Karbon Nanotüplerin Hidrojen ve Titanyum ile etkimesi.....	51

3.7.2. Hidrojenin Karbon Nanotüp içindeki Taşınımı.....	52
3.7.3. Titanyum atomlarıyla kaplanmış karbon nanotüpler.....	52
3.12.1. SEM ile elde edilmiş karbon nanotüp demeti görüntüsü.....	65
3.12.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp.....	67
3.12.3. Hidrojen Depolanmasında Basıncın Etkisi.....	68
3.12.4. Şematik Graphene Görüntüsü.....	69
3.12.5. Tek duvarlı bir karbon nanotüpün şematik görüntüsü.....	70
3.12.6. Çok duvarlı bir nanotüpün şematik görüntüsü.....	70
3.12.7. Tek duvarlı karbon nanotüp.....	71
3.12.8. Karbon Nanotüpün Atomik Yapısı.....	72
3.12.9. SEM Mikroskobunda büyütülmüş nanotüp partiküllerinin içyapıları.....	73

TEŐEKKÜR

Akademik çalıŐmalarımın tamamında, yardım, destek ve tecrübelerini benden esirgemeyen; saygıdeğer hocam Sn. Prof. Dr. İbrahim UZUN Bey'e;

Çok değerli M¼d¼r¼m H¼lya ÖZKAN ve çalışma arkadaşlarıma;

Eğitim ve öğretim hayatımın tamamında destek ve hoşgör¼lerini kaybetmeden her zaman yanımda olan Sevgili ve çok değerli annem Fethiye UğURLU' ya, aynı Şekilde ağabeylerim Arif UğURLU ve CAN UğURLU' ya, varlığını her zaman yanımda hissettiğim sevgili babam Halil UğURLU' ya,

Sonsuz teŐekk¼rlerimi ve saygılarımı sunarım.

ÖZET

NANOTEKNOLOJİ, NANOTÜPLER VE HİDROJEN DEPOLAMADA NANOTÜPLER

UĞURLU, Evşen

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İbrahim UZUN

Haziran 2010, 81 sayfa

Günümüz çağı biliminin en önemli yapı taşlarından Nanoteknoloji, son yıllarda üzerinde en çok durulan konulardan biri olmuştur. İlerleyen dönemlerde birçok alanda etkisini olumlu yönde göstereceği düşünülen nanoteknoloji ile elde edilen yenilikler, şüphesiz yaşamı daha kolay kılacaktır.

Bu çalışmada, teknolojik gelişmelerden biri olan nanoteknolojinin anlamı, tarihsel gelişimi, önemi, en önemli nanoteknolojik gelişmelerden biri olan karbon nanotüplerin yapısal özellikleri, çeşitleri, vaat ettikleri ile birlikte; hidrojen depolanması, hidrojen depolanmasında nanotüplerin yeri, kullanılabilirlikleri, nanotüplerde hidrojen depolanması,

nanoteknoloji dendiğinde akla ilk gelen konulardan olan, karbona dayalı nanoteknolojik çalışmalar incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, nanotüp, hidrojen depolanması

1.GİRİŞ

Günümüzde, tüketimin hızla artması ile birlikte, insanlarda yaşam kalitesini yükseltme isteği, teknolojinin sürekli gelişmesi ve buna bağlı olarak enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç ta fazlalaşmıştır.

Buna bağlı olarak kullanımı en fazla enerji kaynağı olan fosil yakıtlarına talebin artış göstermesiyle, hem yakıt fiyatlarında yükselmeler olmuş, hem de rezervler hızla tükenmeye başlamıştır. Aynı zamanda bu durum, doğanın kirlenmesi, küresel ısınma, asit yağmurları gibi sonuçları meydana getirerek global bir sorun halini almıştır. Bütün bu gelişmeler, insanoğlunu alternatif enerji kaynağı arama yoluna sevk etmiştir.

Birçok alternatif enerji kaynağı var olmasına rağmen, en çok gelecek vadeden enerji kaynaklarından biri "hidrojen"dir.

Hidrojenin, dünya üzerinde var olan en yaygın element olması, diğer enerji kaynağı yakıtlara nazaran çok daha ucuz olması, ideal bir enerji taşıyıcısı olması, fosil yakıtlar gibi sera gazlarına ve çevresel problemlere neden olmaması, dolayısıyla çevre dostu olması, depolanabilirliği ve enerji üretimi için yakıldığında atık olarak suyun ortaya çıkması, onun geleceğin yakıtı olarak görülmesine neden olmuştur.

Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra, sudan ve

biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklara kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir.

Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımın yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır.

Hidrojen ekonomisine geçişte, hidrojen depolama için pratik araçların olmaması temel engeldir. Yıllardır, araştırmacıların amacı, hedeflerin gerçekleştirecek sabit bir hidrojen depolama sistemini geliştirmektir. Ama maalesef, klasik metal ve metaller arası hidritler üzerine yapılan yoğun çalışmalar yerleşik hidrojen depolamaya uygun malzemelerin ortaya çıkarılmasına katkı sağlamamıştır. Ancak, karbon nanotüp teknolojisi sabit hidrojen depolama için yeni bir kapı açar. Dünya çapında sürekli yapılan araştırma faaliyetleri hidrojen depolama için karbon nanotüplerin kullanımını araştırmaktadır.

1.1.Hidrojen depolamada kullanılan stratejiler

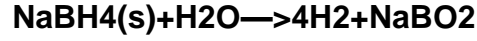
Hidrojen gaz veya sıvı olarak tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir^[1]. Hidrojen uygun nitelikli çelik tanklarda gaz veya sıvı

olarak depolanabilir. Ancak gaz olarak depolamada yüksek basınç nedeniyle tank ağırlıkları problem yaratmaktadır. Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gaza benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervlerinde depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kaplar, hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gereklidir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Sıvılaştırılmış hidrojen yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanabilir^[2]. Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir. Ancak büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntemdir. Çünkü hidrojen enerjisinin yaklaşık $\frac{1}{4}$ 'ü sıvılaştırma işlemi için harcanmalıdır.

Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır. Uzay programlarında, roket yakıtı olarak sürekli şekilde kullanılan sıvı hidrojen bu yöntemle depolanmaktadır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup 3400 m³ sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 29 milyon Mega Jule veya 8 milyon kW-saat'e karşılık gelmektedir^[3].

Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir. Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına

karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren karmaşık hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren karmaşık hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH₄, katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Çözelti halinde, sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir.(katalizör)



H₂O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça % 4.4-7.7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir. Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidrürün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli darboğaz, oluşan metaboratın tekrar NaBH₄ dönüştürülmesidir^[4].

Şu ana kadar birçok depolama stratejisi üzerine çalışılmış olmasının yanı sıra, en çok incelenen üç depolama tekniği: Sıvılaştırma, sıkıştırma ve metal hidrat formasyonudur. Sıvılaştırma ve sıkıştırma yöntemleri yüksek hacim depolama yönünden etkin iki yöntemdir, ancak buna karşılık yüksek uygulama maliyeti getirmektedirler^[5]. Ayrıca, likit hidrojen depolama sistemleri her zaman için kaçak kayıplarına yol açmışlardır. Buna karşılık sıkıştırılmış hidrojen sistemleri yüksek basınçlı hidrojen depolamayla ilgili

ağırlık ve güvenlik problemleri yaratmışlardır. Dahası adsorpsiyona dayalı depolamayla ilgili olan metal hidratlardır. Büyük miktarlarda hidrojeni yükleme potansiyelinin yanı sıra metal-hidrat sistemlerinin bazı eksiklikleri yetersiz hidrojen-yükleme, yüksek alaşım maliyetleri, yüksek gaz duyarlılık, orantısızlık, ilk aktivasyonun veya reaktivasyonun gerçekleştirilmesindeki zorluk ve/veya havaya maruz kalınarak ortaya çıkan tutuşabilir olma olarak sayılabilir. Geriye dönüşümü olmayan hidrojen boşaltımı da nispeten güçlü metal-hidrat etkileşimiyle ilişkili diğer bir zorluktur. Son olarak, metal hidrat sistemleri ağır olarak bilinirler^[6]. Metaller arası ilişki olarak veya metal platformlarıyla ilgili olarak genellersek düşük depolama kapasitesi ve yetersiz adsorpsiyon - resorpsiyon özellikleri bu yöntemin değerini düşüren iki faktördür. Açıkçası, yüksek kapasiteli hidrojen depolama yöntemi özellikle ulaşım alanında (örneğin hidrojen yakıt hücresini kullanabilecek) kullanılmak üzere hidrojeni enerji kaynağı olarak daha öne çıkarabilecek bir yöntem aranmaktadır. Yukarıdaki örneklerde bahsedildiği üzere, pek çok teknolojik yöntemin düzeltilmesi sürmektedir. Bu düzeltmeler diğer faktörlerin yanı sıra ağırlık, güvenlik ve dönüşümün kolaylığıdır. Metallerin katı matrisleri, metallerarası, porlu katılarda ve karbon metallerdeki veya bunların içindeki hidrojen depolama yukarıda bahsedilen endişeleri çözümlenebilecek potansiyelindedir.

1.2. Hidrojenin Taşınması

Hidrojen gazı, doğal gaz veya hava gazına benzer olarak borular aracılığıyla her yere kolaylıkla ve güvenli olarak taşınabilmektedir. Hidrojen boru ile taşınmasına, Texas'da petrol sanayi tarafından kullanılmakta olan ve

80 km uzunluğuna sahip boru Őebekesi ile Almanya'da Ruhr havzasında 1938 yılında iŐletmeye aŐılan ve bugün 15 atmosfer basınÇ altında hidrojen taŐımaya devam eden 204 km'lik boru hattı 6rnek olarak g6sterilebilir^[7]. BasınÇlı hidrojenin, Çelik t6pler iÇine yerleŐtirerek taşınması, bu g6ne kadar geliştiren birÇok deneme amaÇlı hidrojenle ŐalıŐan taŐıtta kullanılan y6ntem olmuştur. Burada g6r6len en b6y6k sorun Çelik t6plerin kendi ağırlıklarıdır. Benzinli bir otomobil ortalama olarak 65 litre (47kg) benzin almakta olup, bu da enerji olarak 17 kg hidrojene karŐılıklı gelmektedir. Hidrojeni sıvı olarak depolamak ağırlık sorununu Ő6zmele birlikte, tank hacmi ve maliyet artmaktadır. Diğer bir sorun ise, hidrojenin gaz haline geŐmesi ile oluşan kayıplar ve yakıt ikmali zorluğudur^[8].

Y6ksek ısıl değerere sahip Hidrojen (141,9 Mj/kg. olup benzinin ısıl değerinden 3 kat fazladır) doğal bir yakıt olmamakla birlikte, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyok6tle gibi deđerŐik hammaddelerden 6retilen sentetik bir yakıttır. 6retilmesi ile ilgili olarak buhar reformasyonu, atık gazların saflaŐtırılması, elektroliz, foto s6reŐler, termokimyasal s6reŐler, radyoliz gibi birÇok hidrojen 6retim teknolojileri kullanılmaktadır. Mormillan ve Veziroğlu'nun analizleri, mevcut durumda hidrojenin diğer hidrokarbon enerji kaynaklarına oranla yaklaşık 3 kat kadar pahalı olduğunu g6stermektedir. Ancak hidrojen daha pahalı olmasına ve depolama sorunlarına rağmen, uzun d6nemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında 6nemli rol alacaktır. ^[9]

Elektrik enerjisinin depolanamaması, hidrojenin bir depolama aracı olarak ta g6r6lmesine neden olmaktadır. Yeni Zelanda ve Kanada gibi

hidroelektrik enerji kaynağı zengin olan ülkelerde bu sistem daha fazla kullanım alanı bulacaktır. Bu kapsamda, hidroelektrik santrallerinin belirli bir üretim kapasitesinde sürekli çalışması esas alınmakta ve ihtiyaç fazlası üretilen elektrik enerjisi, suyun elektroliz işlemi ile hidrojene dönüştürülmesi sağlanarak depolanmaktadır.^[10] Kanada'da hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerji, sıvı hidrojene dönüştürülmekte ve Avrupa'ya ihraç edilmektedir. Hidrojenin büyük ölçekteki depolanması gaz veya sıvı şeklinde olabilmektedir. Gaz hidrojen depolanması yeraltında gözenekli rezervuarlar (su, doğalgaz, petrol yatakları) ve mağaralar (tuz yatakları, eski madenler vb.) içerisinde gerçekleştirilmektedir^[11]. Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği daha çok olmasına karşın bu teknik ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır. Bu teknik ile depolamaya örnek olarak Almanya'nın Kiel şehrinde 1971 yılında başlanan ve günümüz kadar kullanılan 1330 m. derinliğindeki bir mağarada önemli ölçüde hidrojenin depolanması verilebilir. Depolanan hidrojen boru hatları veya süper tankerlerle enerji tüketim merkezlerine taşınmaktadır. Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında, sıvı hidrojen taşıyım tanklarına benzer tanklar kullanılmaktadır. Örneğin Kennedy uzay merkezinde 3200 m³ hacminde küresel tank kullanılırken, sıvılaştırma tesislerinde depolama amacıyla 1500 m³ hacminde vakum izolasyonlu küresel tanklar kullanılmaktadır^[12].

Hidrojenin küçük ölçekte depolanması aşağıdaki yöntemlerle olmaktadır:

1. Tanklarda gaz ve sıvı olarak fiziksel depolama,
2. Hidrojen taşıyıcılarda (metanol, amonyak vb.) kimyasal depolama,

3.Metal hidrürlerde depolama,

4.Karbon ve nano malzemelerde depolama^[13]

1.2.1.Fiziksel Depolama:

Hidrojenin gaz olarak basınçlı tanklarda depolanması en çok bilinen hidrojen depolama yöntemidir. Hidrojen günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda, 200-250 atm. Basınç altında depolanmaktadır. Ancak yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Yüksek basınç tanklarının bu dezavantajları kompozit malzeme kullanılarak giderilebilmektedir. Tankın ağırlığına ve tipine bağlı olarak ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanırken, daha hafif ve dayanıklı kompozit malzeme kullanılan tanklarda bu oran %11,3'e ulaşılmaktadır^[14].

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 yöntem daha düşük basınçlar gerektirmesi nedeniyle gaz olarak depolamaya göre daha emniyetlidir. Ancak, sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeydedir. Bu enerji hidrojenin yakıt enerjisinin %28'i civarındadır. Tanklarda depolama konusunda son yıllarda yapılan çalışmalar Ewald tarafından ayrıntılı şekilde verilmiştir^[15].

1.2.2.Kimyasal Depolama:

Hidrojenin kimyasal olarak depolanması, hidrojen taşıyıcı maddelerin molekül yapısından kaynaklanmaktadır. Örneğin metanol, etanol vb. hidrokarbonlar yüksek oranda hidrojen taşımakta olup,

yakıldıkları zaman çevreye olumsuz etkisi olan karbondioksit gazını açığa çıkarmaktadır^[16]. Amonyak da hidrojen bazında zengin olmasına rağmen sera gazları açığa çıkarmasının yanında oldukça oksitleyici özelliğe sahip olması nedeniyle, hidrokarbonlar gibi hidrojen depolamada tercih edilmemektedir.

1.2.3.Metal Hidrürlerde Depolama:

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Bu şekilde depolama, metallerde katı halde veya sodyum bor bileşiğinde olduğu gibi, sıvı halde olabilmektedir. Güvenilirlik ve hafiflik hidrojenin hidrürler olarak depolanmasını ön plana çıkarmaktadır^[17].

1.2.4.Karbon ve Nano Malzemelerde Depolama:

Hidrojen, karbon yapılı malzemelerde de depolanabilmektedir. Bu yöntem hidrojeni basınç altında, oldukça gözenekli süper aktif karbon yüzeyine depolama esasına dayanmaktadır. Güvenilirlikleri ve yüksek oranda hidrojen depolayabilmeleri nedeniyle, bu konuda son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları; aktif karbon, karbon nanofiberler, karbon nanotüplerdir.

1.2.4.1. 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 tanımlanmaktadır. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g.dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²/g. Dan daha yüksektir. Aktif karbonların yüksek gözenek ve iç yüzey alanına sahip olmaları, bu malzemelerin endüstride etkin bir absorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir. Hidrojen oldukça yüksek gözenek hacmine sahip aktif karbonun mikro gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin çok az bir kısmı içerisinde hidrojen atomunu absorbe edecek kadar küçüktür ve genellikle depolama için dış basınç gereklidir^[18].

1.2.4.2.Karbon Nanofiberler:

Karbon nanofiberler belirli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmaktadır. Boyları 5-100 µm. ve çapları 5-500 nm. arasında değişmektedir. Nanofiberlerin en önemli özelliği birçok köşelerinin olmasıdır. Bu köşeler özellikle adsorbsiyonda fiziksel ve kimyasal etkileşim için bölgeler oluşturmaktadır. Karbon nanofiberler hidrokarbonlar veya karbon monoksitin metal katalizörler üzerinde ayrıştırılmasıyla elde edilmektedir. Boru, levha ve balık kılçığı şeklinde olmak üzere üç farklı yapıda üretilebilirler. Karbon nanofiberlerin seçici adsorbsiyon elemanı, katalitik destek elemanı, depolama cihazlarında elektrot olmak üzere değişik kullanım alanları bulunmaktadır.

Son yıllarda karbon nanofiberlerin hidrojen depolamasındaki kullanımı ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmaktadır. Nanofiberlerde hidrojen adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktör yüksek yüzey alanıdır. Chambers

ve Ç.A. grafit tabakaları arasındaki mesafenin hidrojen depolanmasında önemli rol oynadığını belirtmişlerdir. Çünkü hidrojen grafit tabakaları arasına yerleşmektedir. Ahn ve Ç.A.ise, 77-300 K. sıcaklık ile 80-180 atm. Basınç aralığında benzer nanofiberler ile hidrojen adsorbsiyonu deneyleri gerçekleştirmişler ve sadece % 0,08 oranında hidrojen depolamayı başarabilmişlerdir. Su buharının da bulunduğu yapılan bir başka çalışmada ise, ortam sıcaklığında ve 125 atm. Basınçta %1.52 hidrojenin adsorblanabildiği bulunmuştur. Karbon nanofiberlerin hidrojen adsorbsiyon değerlerindeki bu farklılığın nedeni, kullanılan su buharından kaynaklanmaktadır. Su buharı karbon tabakaları arasını genişleterek birkaç katman halinde hidrojen depolamaya imkan vermektedir^[19]. Fan ve Ç.A. yine su buharı ile genişletilmiş fiberler ile %10-13 oranında hidrojen depolamışlardır. Günümüzde karbon nanofiberler ile daha yüksek oranlarda hidrojen depolayabilmek için yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir^[20].

1.2.4.3.Karbon Nanotüpler:

Karbon nanotüpler, grafit levhaların silindirik şekle yuvarlanmış olduğu tahmin edilen karbonun tüp şeklidir. Her nanotüp, kovalent bağlı karbon atomlarının hegzagonal ağından oluşmuş tek bir moleküldür. Çapları birkaç nanometre ile 20 nm. arasında, boyları ise mikron mertebesindedir. Karbon nanotüpler tek duvarlı olarak üretilebileceği gibi, çok duvarlı tüpler şeklinde de üretilebilmektedir. Tek duvarlı nanotüpler temel silindirik yapı olarak düşünülebilir ve bu da çok duvarlı nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur.

Çeşitli ilavelerle oluşturulan (Alkali ilaveli Li-K gibi) nanotüpler de mevcuttur. Nanotüpler birçok özel üstün özelliklere sahiptir. Örneğin elastiklik modülü çelikten beş kat fazladır^[21]. Ayrıca tüpün yapısına bağlı olarak bazıları yarı iletken bazıları ise iletken davranım göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle, nanotüp kullanarak elektronik cihazları mikro ve nano boyutlara indirebilmek mümkündür.

Hidrojen nanotüplerde iki şekilde depolanmaktadır. Zayıf “ Van der waals” etkileşimi sonucu oluşan fiziksel depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile kimyasal olarak depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır.

Karbon bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar, fullerene orijinli bazı sistemlerde hidrojen depolamanın mümkün olabileceğini göstermiştir. Meregalli ve Parrinello yaptıkları çalışmalarda karbon nanotüplerde ağırlıkça %4-12 arasında hidrojen depolanabildiğini, ancak belirtilen bu miktarların ne kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal temelli olduğunun hesaplanmasının mümkün olmadığını bildirmişlerdir^[22].

1.3.Yakıt Pili

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan,

sadece kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üretilir. Hidrojen (H₂) ve oksijen (O₂) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80'lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinir. Yakıt pilleri, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler alır:

-Fosforik asit yakıt pili

-Katı oksit yakıt pili

-Erimiş karbonat yakıt pili

-Polimer elektrolit yakıt pili(PEM)

-Alkali yakıt pili^[23]

Her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt pillerini avantajlı kılar. İçten yanmalı motorlarda, toplam kontrol edilemeyen emisyonlar 2370 ppm, gaz türbinli sistemlerde 120 ppm olduğu halde, yakıt hücreli sistemlerde sadece 5 ppm'dir^[9]. Yakıt pilleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanısıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler:

-Modüler olmaları

-Kullanıcıya yakın inşaa edilebilmeleri

-Yakıt olarak saf hidrojenin yanısıra doğal gaz, metanol veya kömür

gazlarının kullanılabilmesi

-Sessiz alışmaları

-Minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları

-İnşa edilecek alanda çok az evre kısıtlamaları gerektirmeleri ve kısa sürede inşaa edilebilmeleri

-Katı atık problemlerinin olmaması^[24]

1839'da keşfedilmiş, 1932'de üzerinde gelişmeler sağlanmış ve 1952 yılında NASA tarafından uzay çalışmalarında enerji sağlayıcı olarak kullanılan yakıt pilleri, 1960'lı yıllarda ilk yakıt hücreli traktör yapımı ile kara ulaşımında kullanıma sunulmuş 1980'li yıllarda yakıt hücreli tren, 1990'lı yıllarda yakıt hücreli denizaltı ve uçak ile gelişim göstermiş son yıllarda kara araçlarında ve güç santrallerinde yaygın araştırma ve uygulama konusudur.^[25]

2.NANOTEKNOLOJİ

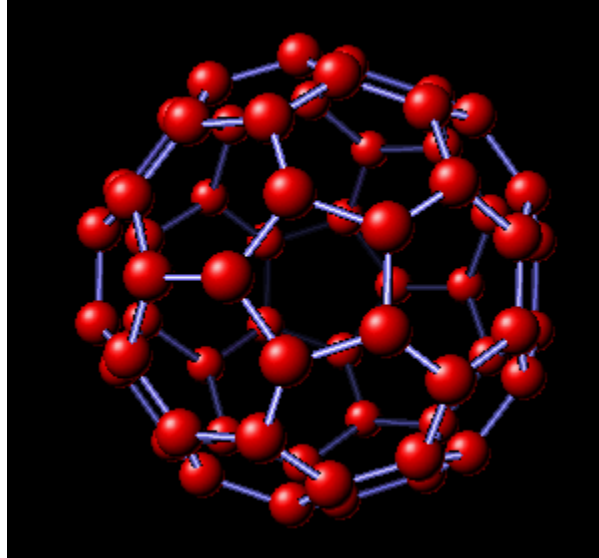
2.1. Nanoteknolojinin Tarihçesi

Richard FEYNMAN 29 Aralık 1959'da Amerikan Fizik Cemiyetinde, zamanın en önemli gelişmelerinden kabul edilen ve kelime anlamı olarak herhangi bir birimin milyarda biri olarak tanımlanan nanoteknolojinin ortaya çıkışı olan, "Aşağıda Daha ok Yer Var" adlı konuşmasında atom ve moleküllerin çok hassas aletlerle daha küçük parçalara ayrıştırılabileceğinden söz etmiştir.

Norio TANIGUCHI, , “Temel Nano-Teknoloji Konseptleri” isimli makalede Nanoteknoloji terimini ilk kez kullanmıştır. Taniguchi makalesinde Nanoteknolojiyi: Atom atom ya da molekül molekül ayırma, birleştirme, bozma süreci olarak tanımlamıştır.

1989’da ilk nanoteknoloji dergisi yayınlandı. 1990’da Japonya nanoteknolojik çalışmalarına başladı.1991 yılında ise Sumio Iijima karbon nanotüpü buldu^[26].

1990 yılında Rice Üniversitesinde Richard Smalley ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalar, fulleren yapıları bulmuşlardır. Fulleren yapı, karbon atomlarının yaptıkları bileşiklerdir. 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şekliyledir^[27].



Şekil 2.1.1. C₆₀ Fullerenin şematik yapısı

Nanoteknoloji için en önemli iki unsur; uygun malzeme ve onu işleyebilecek teknik düzenektir. Karbon bu bakımdan rakipsiz

görülebilmektedir. Karbon atomlarından oluşan malzemeler kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilirler. Karbon atomunun böyle bir özelliğe sahip olmasının nedeni, 6 adet elektronunun bulunmasındandır.

1992 yılında, Nanosistemler üzerine ayrıntılı biçimde eğilen ve Eric Drexler tarafından yazılan “Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation” isimli kitap yayınlanmıştır. Bu kitapta nanoteknoloji hakkında detaylı tasarım ve analizler yer almaktadır^[28].

1997 yılında nanoteknoloji tıp alanında da önemli gelişmelere neden olmuştur. N.Seeman ilk defa DNA molekülünü kullanarak nanomekanik aygıt yapmıştır. Ayrıca nanotüpler ilk defa elektrik akımı ölçülmesi amacıyla 1997 yılında kullanılmıştır.

2000 yılında, nanoteknolojik çalışmalara tüm Dünya'nın gözü çevrilmiş, ABD nanoteknolojik araştırmalara 422 milyon \$ kaynak ayrılmıştır.

2001 yılında, Avrupa Birliği, çerçeve programına nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etmiştir. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre de buna benzer çalışmalar başlatarak 21. Yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında ön tarafta yer almak için çalışmalarına hız vermişlerdir^[29].

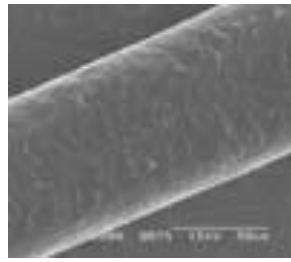
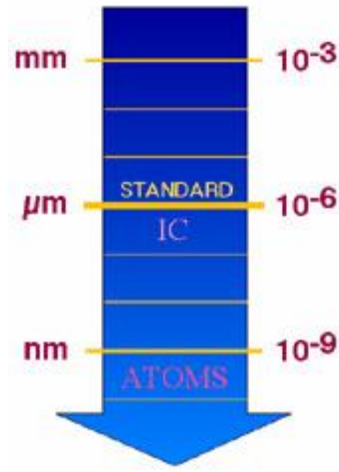
2001'de artık nanoteknoloji, tüm dünya tarafından 21. Yüzyılın en önemli bilimsel gelişimlerinden olarak görülmeye başlanmıştır.

Nanotüpler, Hidrojen depolanmasında halen kullanılan nanoteknolojinin günümüzdeki tanımlarından biri ise: “Nanometre ölçeğindeki

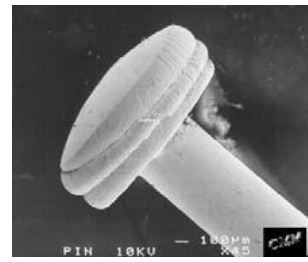
malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma – geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir.” olarak özetlenebilir.

Nano: Bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri ise;

$$1 \text{ m} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} \text{ 'dir.}$$



İnsan saç telinin çapı



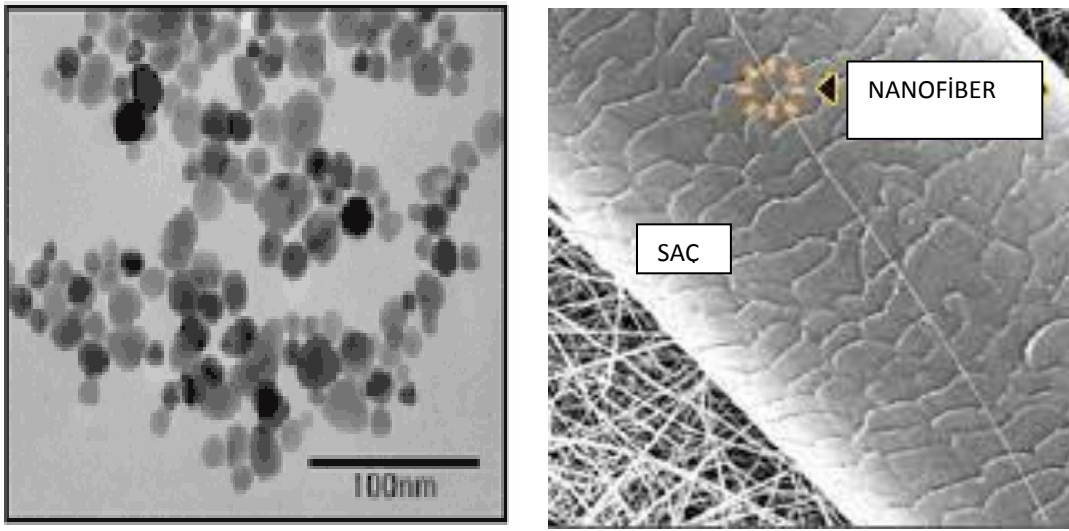
Toplu iğne ucu

Şekil 2.1.2. Nano Boyut Açıklaması

$$1 \text{ nm} = 1/80000 \text{ insan saçı} = \text{Bir Hidrojen atomu çapının 10 katı}$$

Bu büyüklüğü daha net açıklayacak olursak:

1 nm içine yan yana ancak 2-3 adet atom dizilebilir. Nano ölçeklerde bir nesnenin meydana getirilebilmesi için 100 ila 1000 adet arası atomların bir araya getirilmesi gerekmektedir^[30].



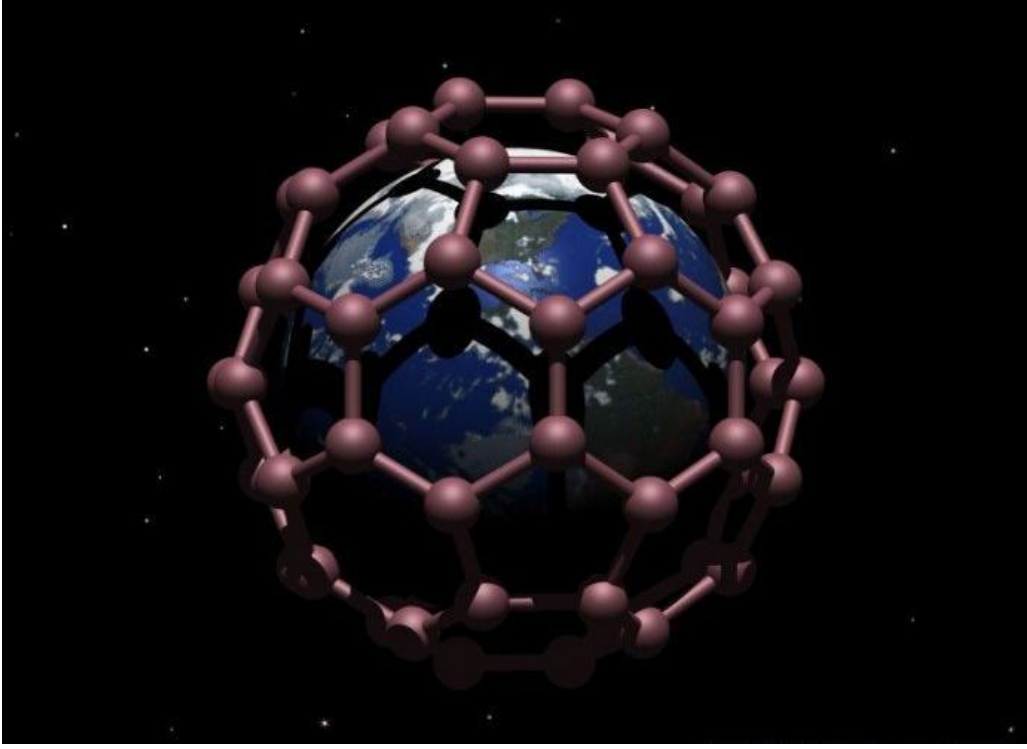
Şekil 2.1.3. TEM Partikül Boyutu 25 nm. Saç Teli- Nanofiber büyüklük kıyası

YAPI	BOYUT
Alyuvarlar	7000 nm.
Bakteri	1000 nm.
Virüs	100 nm.
DNA Boyutu	2,5 nm
Aspirin Molekülü	1 nm.

Çizelge 2.1.1. Bazı Yapılar ve Boyutları

2.2.Nanoteknolojinin Hedefleri

- Nano ölçeklerde yapıların, bileşenlerin analizi,
- Maddelerin nano boyutlardaki fiziksel özelliklerini inceleyebilmek,
- Nano hassasiyette malzemeler üretmek,
- Çok daha kullanışlı ve istenen özelliklerin eklenebilir olduğu malzemeler üretmek,
- Gelecek dönemde kullanımının artması planlanan hidrojen yakıtının depolanabilirliğini kolaylaştırmak, dolayısıyla nanotüplerin kullanımını artırmak.
- Yapı bölümlerinin kontrollü biçimde kendi kendilerini kopyalamalarını ve büyümelerini sağlamak,
- Elektronik, gıda, sağlık, endüstri vb. alanlardaki nanoteknolojik gelişmeleri yaygınlaştırarak birçok alternatif çözüm yolları üretmek^[31].



Şekil 2.1.4. Şematik nanoteknoloji resmi

2.3.Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

İlk kez 1959 yılında adından söz ettiren nanoteknoloji, her geçen gün hayatımızdaki yerini artırmaktadır. Nanoteknoloji, atom ve moleküllerden hücrelere köprü kurar.

Halen kullanılabilirlik sınırlarının genişletildiği günümüzde nanoteknoloji, boya sanayi, otomotiv, tekstil, elektronik, sağlık sektörü, gıda sektörü, ziraat, uzay teknolojileri vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

Örneğin, nanoteknoloji kullanılarak üretilen giysiler vücut ısısını koruyabiliyor ve vücudunun yorulma hissini aza indiriyor. Elektronik alanında özellikle chip ve cd üretiminde, tıp sektöründe DNA ve dokulardaki hasar oranlarının belirlenmesinde, göz ve beyin cerrahisinde, mikroorganizmaların incelenmesinde vb. konularda nanoteknolojinin izlerine rastlanmaktadır^[31].

Bunun yanı sıra nanoteknoloji, matematik, fizik ve malzeme biliminde de birçok yeniliğe öncülük etmiştir. Matematikte modelleme, fizikte karakterizasyon, malzeme biliminde hafif ve kuvvetli malzeme üretiminde nanoteknolojik gelişmelerden faydalanılmaktadır. Tekstil sektöründe, kir ve su tutmayan, mantarları öldüren, koku yapmayan, zararlı ışınları soğurabilen giysiler yapılarak, nanoteknolojiye farklı bir boyut kazandırılmıştır. Bunun yanı sıra nanoteknoloji sayesinde daha hızlı, daha hafif, daha dayanıklı malzemeler üretilmekte, daha az malzeme ve enerji kullanımı sağlanabilmektedir. Ayrıca nanometrik boyutlara sahip materyallerin fiziksel özellikleri de nanoteknoloji sayesinde incelenebilmektedir^[32].

Kısacası nanoteknoloji, hemen hemen tüm endüstri kollarında karşımıza çıkmaktadır. Nanoteknolojik gelişmeler sayesinde alışlagelmişten çok daha üstün özelliklere sahip üretim süreçleri ve malzemeler elde edilebilmektedir.

İlerde, nanoteknolojik gelişmeler sayesinde, şimdikilerden çok daha dayanıklı plastik binalar, ameliyatlarda kullanılan ve organların içine

gönderilebilen robotlar, şimdikilerden çok daha küçük olmasının yanı sıra yine şimdikilerden çok daha hızlı bilgisayarların olması hayal görünmüyor^[33].



Şekil 2.3.1.2004 yılı içerisinde nanoteknoloji tabanlı ar-ge çalışması yapan, üreten, satan ve kullanan şirketlerin alanlara göre dağılımı

3.KARBON NANOTÜPLER

3.1.Karbon Nanotüp Nedir?

Karbon atomları karışık, uzun zincirli moleküller oluşturacak biçimde birbirlerine bağlanabiliyor ve bunu yaparken herbir karbon atomunun, kendisine başka atomlarında bağlanmasına izin verecek şekilde boş yeri kalıyor. Bu özellik tüm elementler arasında karbona özgü karakteristik bir özelliktir^[34].

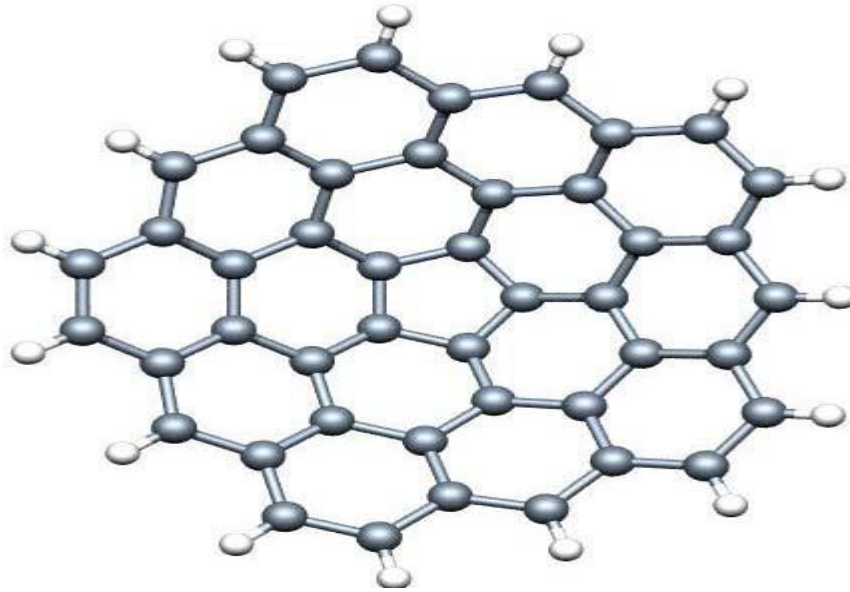
Karbon nanotüpler 21. Yüzyılın harika malzemelerinden biri gibi görülmektedir. 1 ila 100 nanometre çaplara sahip silindirik yapılardır. Büyük yüzey hacim oranı ile mükemmel atomik yapıları üzerine kurulu elektriksel, kimyasal ve yapısal karakteristikleri diğer malzemelere göre çok iyidir.

Grafitin her bir katmanı çok kararlı, güçlü ve esnek yapıdadır. Her bir katman, kendi başına da kararlılığını koruyabildiğinden, komşu katmanlara çok zayıf bağlarla bağlanıyor. Karbon liflerindeki grafit katmanları kısmen büyük, uzun, ince ve spiral bir örüntüye sahiptirler. Bu lifler hafif, güçlü, bir o kadar da pahalı yapılardır^[35].

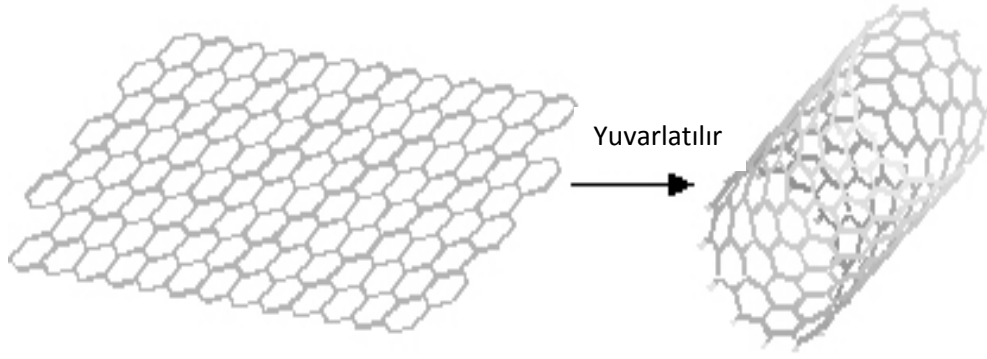
Ancak çok daha güçlü katmanlar oluşturmak ta mümkün. Petek şeklindeki örüntü kendi üzerinde sarılırsa ve kenarları birleştirilirse grafit tüpü, yani karbon nanotüpü meydana gelir. Karbon nanotüpler bilinen en güçlü fiberlerdir. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıyabileceği yük göz önüne alındığında, çelikten 10^{100} kat daha güçlüdür. Ayrıca yarı-metal özellik te taşımaktadırlar. Yani bir grafit katmanı nanotüp oluşturacak şekilde

sarıldığında, tüpün sarılış Şekline göre yarı iletken ya da metal olabiliyor. Bu nanotüplerin özel desenlerinin sağladığı ayrıcalıktır. Bu zellikleri sayesinde karbon nanotüpler yeni nesil taşıtlar için çok temel bir bileşen halini alıyor. Karbon nanotüpler, iki adet karbon elektrodu arasında elektrik akışı olduğunda oluşan tortulardan meydana geliyor. Nanotplerdeki her bir karbon atomu, doğası gereği, içi boş boruların kafes biçimindeki çeperlerinde düzgün bir sıra oluşturuyorlar. Nanotüplerin genelde rastlanmayan ve oldukça kullanışlı özelliklerinin kaynağı da, bu moleküler mkemmellik^[36].

Karbon nanotüpler C-NT olarak ta simgelenebilir. Kimyasal anlamda ise, Hegzagonal biçimde C-C bağları oluşturulmasıdır(Graphene yapısı)^[37].



Şekil 3.1.1.Graphene Yapısı



Şekil 3.1.2. Graphene bir tabakadan Nanotüp oluşumu

Grapheneler birleşerek fullerenleri oluştururlar. Fulleren karbon atomlarının yaptığı bileşiklere verilen isimdir. Fulleren özel bir karbon çeşididir. Fulleren karbon nanotüpler için bir ara üründür. İlk önce fulleren yapılar oluşturulur, daha sonra fulleren buharlaştırılır ve karbon nanotüp elde edilir.

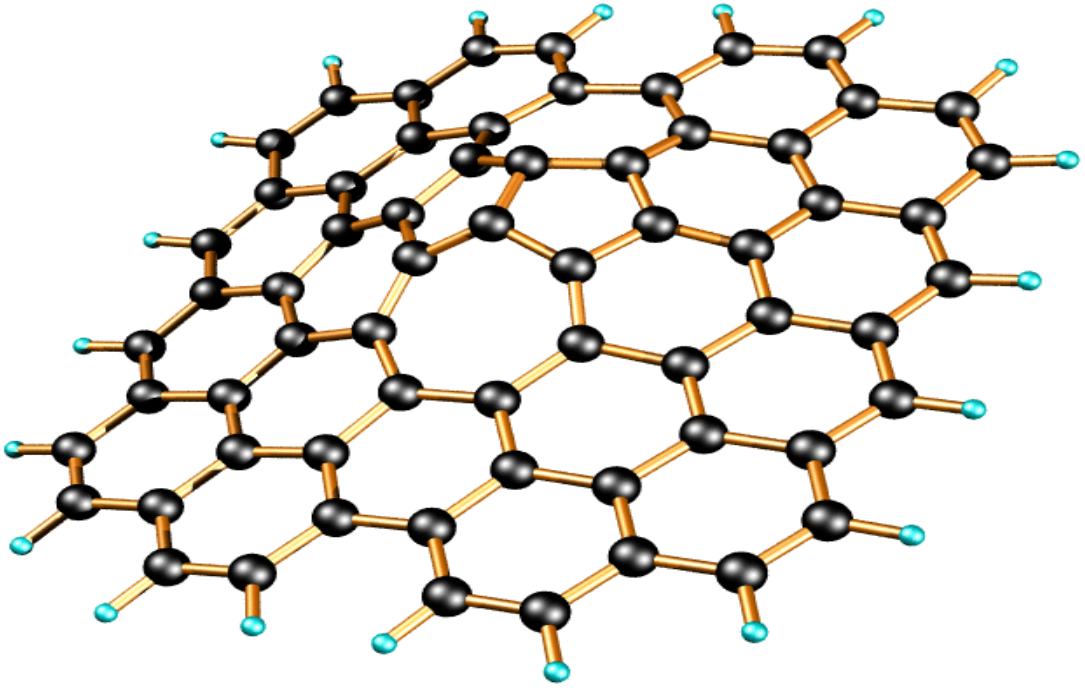
Düz ip şeklindeki nanotüpleri halka nanotüplere çevirmek için bir yol bulunmuştur; bu halkalar birçok katman olarak, tek-katmanlı nanotüplerden oluşuyor ve 0,7 mikron çapa sahip. Halka haline getirme, proteinlerde ve diğer biyomoleküllerde gözlenmiş ve sarım içi temel kuvvetin hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmekteydi. Karbon nanotüpler ise yeni bir özellik göstererek halka olayında sadece Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu görülmüştür.

Halka oluşturmak için kullanılan nanotüpler son derece küçüktür; çapları sadece 1,4 nm'dir. Bu nanotüpler düşük sıcaklıklarda tek boyutlu iletkenlerdir, kuantumsal etkileşim tüpler arasındaki elektriksel iletimi yönetir. Halka şekli, bunun gibi tek boyutlu iletkenlerde kuantum etkilerini gözleyebilmemizi mümkün kılar^[38].

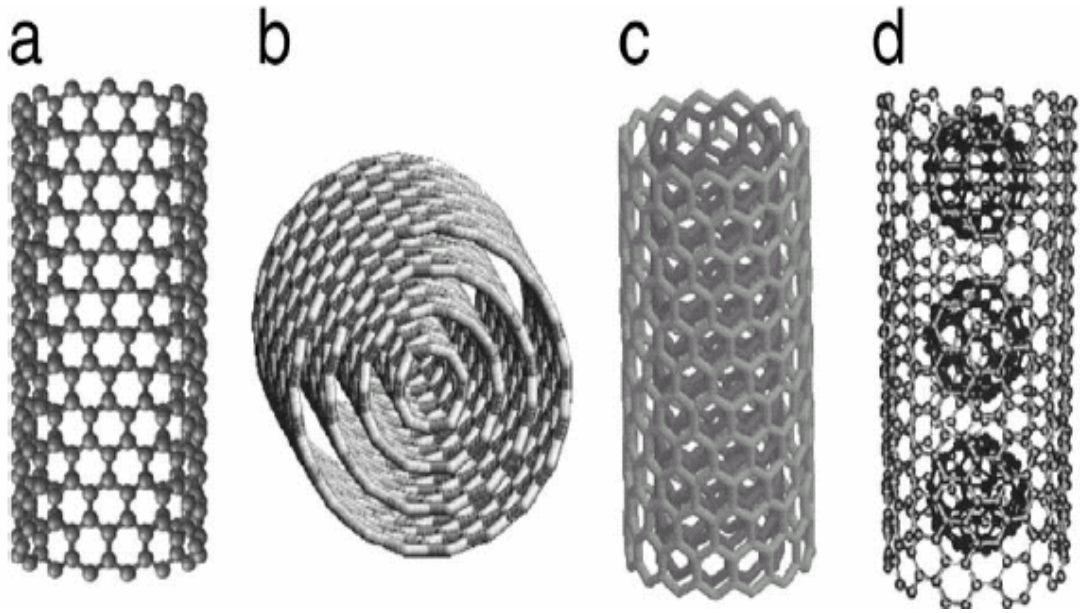
Farklı özelliklerde karbon nanotüpler elde edilmek istenirse, fullerenler graphenelere ayrıştırılır.



Şekil 3.1.3. Karbon nanotüp tozu



Şekil 3.1.4. Bir graphene modeli ile nanotüp elde edilmesi

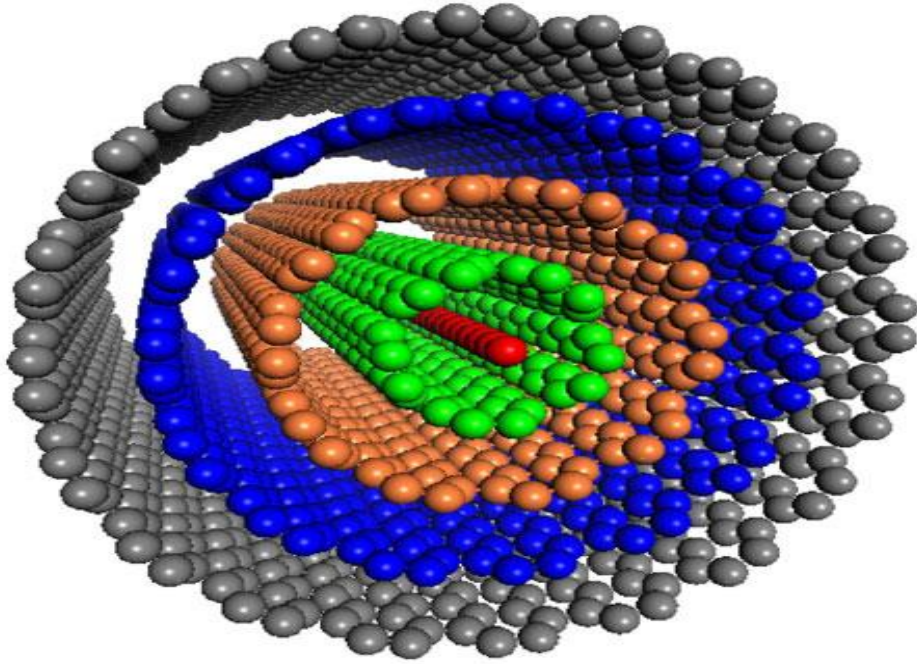


Şekil 3.1.5. Üretilen karbon nanotüp formları-a) Tek katmanlı, b) Çok Katmanlı, c) Çift Katmanlı, d) Fulleren içeren Tek katmanlı

3.2.Nanoteknolojik Gelişmelerden Biri: Nanotüp

H.W. Kroto, R.E. Smalley (Rice Üniversitesi)'den oluşan bir grup, 1985 yılında karbon atomları üzerinde çalışmalar yapılarak futbol topu şeklinde olan 1 nm çapında çelikten güçlü, plastikten hafif, elektrik ileten molekülleri geliştirerek 1996 yılında Nobel Ödülü almışlardır^[39].

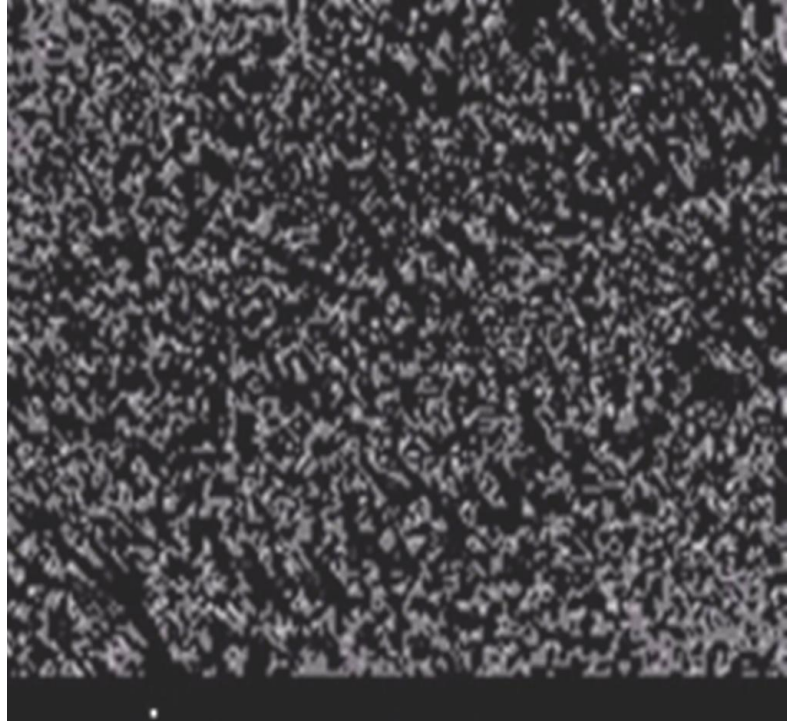
Sumi Iijima tarafından, karbon nanotüplerin 1991 yılında, Tsukuba Laboratuvarında TEM ile karbon nanotüpleri gözlemlendiğinden beri, sentezi, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine sayısız çalışmalar yapılmaktadır^[40].



Şekil 3.2.1. Çok Katmanlı Nanotüpün Şematik Görüntüsü

İlk tek katmanlı karbon nanotüp, 1994'te Japonya'da üretilmiştir. IBM ise ilk tek katmanlı nanotüpü 1996 yılında üretebilmiştir.

Nanotüpler, güçlü moleküler ve yapısal özellikleri, çok küçük boyutlara indirgenebilmeleri ve gerçekleştirilebilir uygulama alanlarına sahip olmaları nedeniyle gelecek dönemde teknolojinin vazgeçilmezlerinden olacaktır. Önemli elektronik ve mekanik özellikleri nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerinde ve kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanımlarına yol açmıştır^[41].



Şekil 3.2.2. Tipik Bir Karbon Nanotüp

Bilgisayar ve nanoelektronik teknolojide nanotüplerin kullanmaya başlanmasıyla, nanotüp temelli cihaz kullanımları gerçekleştirilebilecek,

günümüzde kullanımı olan bilgisayarlardan çok daha hızlı işlem gören sistemler nanotüplerin de kullanımıyla ortaya çıkacaktır.

Bunun yanı sıra, sensör ve göstege sistemleri, sinyal iletimi gibi elektronik temelli konularda da nanotüplerden sıkça yararlanılacaktır^[42].

Grafitten arc-discharge buharlaştırma yöntemiyle elde edilen tüpler, grafit tabakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru halini alıyor.

Karbon nanotüp yapılarında atomlar altıgen geometri oluşturuyor ve her atomun sadece üç komşusu bulunuyor.

Karbon nanotüplerin makroskopik büyüklüklerde oluşması mümkünse de, bunlar çok kırılğan olur. Ancak nanometrik boyutlara sahip karbon nanotüpler, çok esnek ve sağlamdır^[43].

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri, sırasıyla nanotüpün cinsine (tek duvarlı – çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı, tüp uzunluğu vb.) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu nedenle karbon nanotüplerde hidrojen depolanması ile ilgili çalışmalar; tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler şeklinde gruplandırılarak aşağıda özetlenmiştir:

3.1. Çok Duvarlı Nanotüpler:

Çok duvarlı nanotüpler, çapları 2-20 nanometre aralığında, boyları ise yaklaşık 1 µm. olan eş merkezli nanotüplerden oluşmaktadırlar. Bu tüplerin

sayısı 2'den 50'ye kadar çıkabilmektedir. Çok duvarlı nanotüpler ark fırınında karbonun buharlaştırılması sırasında keşfedilmiştir.

Günümüzde lazer ve kimyasal buhar birikimi yöntemleri ile de üretilebilmektedir. Bu tüplerin kristal yapısı ve stabilitesi üretim koşullarına bağlıdır^[44].

Chen ve Ç.A. metanın katalitik parçalanması ile üretilen alkali metal ilaveli çok duvarlı nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Örneğin 653 K. sıcaklıkta lityum ilaveli karbon nanotüplerin hidrojen adsorblama kapasitesi ağırlıkça %20, potasyum ilaveli nanotüplerin ise %14 olarak bulunmuştur. Yang ise aynı üretim yöntemi (lityum ilaveli) ve koşullar için kuru hidrojen gazında %2,5 luk, yaş hidrojen gazında ise, %12'lik depolama elde etmiştir.

Yang yaptığı değerlendirme sonunda Chen ve Ç.A.nın elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değerinin altında olduğunu belirtmiştir.

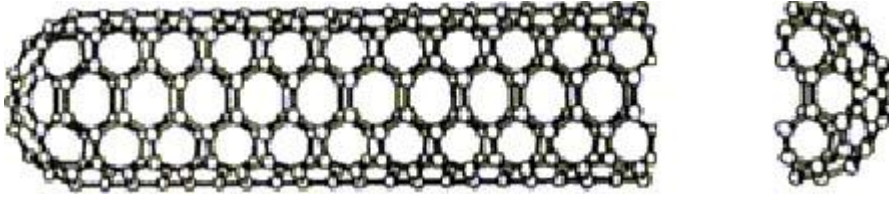
Wu ve Ç.A. tarafından metan ve karbon monoksitin La_2O_3 ile katalitik parçalanmasıyla üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen absorblama kapasiteleri belirlenmiş ve karbon monoksitten üretilen nanotüplerin çok düşük miktarda hidrojen adsorbladığı (%0,25) bulunmuştur. Bir başka çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüplerin elektrokimyasal yöntem ile de hidrojen adsorplayabildiği tespit edilmiştir^[45].

İç içe geçmiş karbon tüplerinde (çok duvarlı tüplerde) iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ

uzaklığından fazladır. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa (0.15 nm), karbon atomları birbirleriyle (sp³ gibi) bağlanır, başka bir deyişle, her karbon atomunun dört bağlı komşusu bulunmaktadır. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına "karbon nanoçubuk" denir. Çubuklar içi tamamen boş veya içi kısmen dolu tüp yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların esnekliği tüplere göre daha az; ayrıca tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler. Karbon nanohalkalar: Karbon nanotüplerin iki ucu birleştirilerek halka ("toroid") şeklinde yapıların oluşturulması da söz konusu olmaktadır. Bu yapılar üzerindeki çalışmalar şimdilik yalnızca teorik düzeyde olmakla birlikte, deneysel olarak da kısa zamanda yapılabileceklerine kuşkusuz olarak bakılmaktadır. Farklı iç ve dış çaptaki halkalarla çok değişik halka modelleri oluşturmak mümkündür. Her farklı halkanın, farklı özellikler göstermesi beklenmektedir. Karbon tüpleri kıvrılarak, ilginç özelliklere sahip helezoni yapılar da oluşturulabilir^[46].

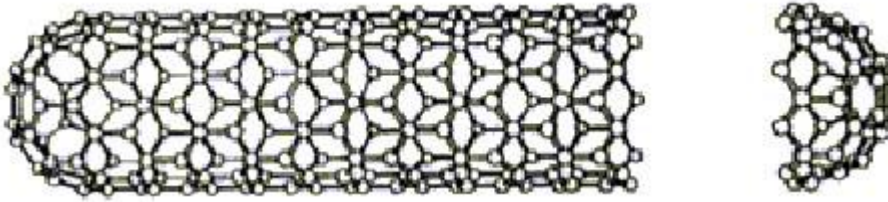
3.2. Tek Duvarlı Nanotüpler

Hidrojen adsorpsiyonunda kullanılan ideal adsorbentlerin, düzenli ve yüksek yoğunluklu küçük mikrogözeneklerden oluşması, makro gözenek hacminin minimum seviyede ve termal iletkenliğin yüksek olması gerekmektedir. Tek duvarlı nanotüpler bu özellikleri sağlamaktadır. Tek duvarlı nanotüpler, ilk olarak elektrik fan fırınında kobalt katalizörü ile grafitin birlikte buharlaştırılması ile elde edildi^[47].



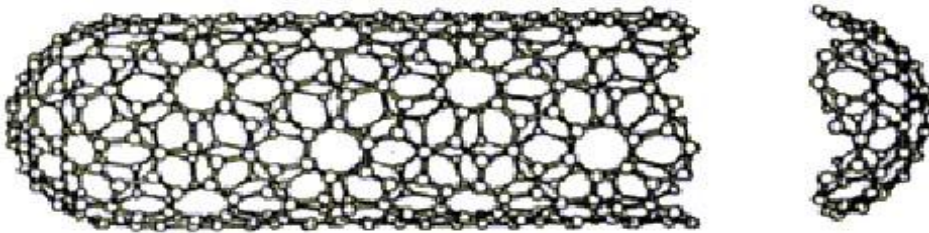
Şekil 3.2.1. Tek Duvarlı Nanotüp Görüntüsü

Zig-zag nanotüpler m ya da n 'den biri sıfır ve chiral açısı 0° olduğunda oluşur



Şekil 3.2.2. Zigzag Nanotüp Görüntüsü

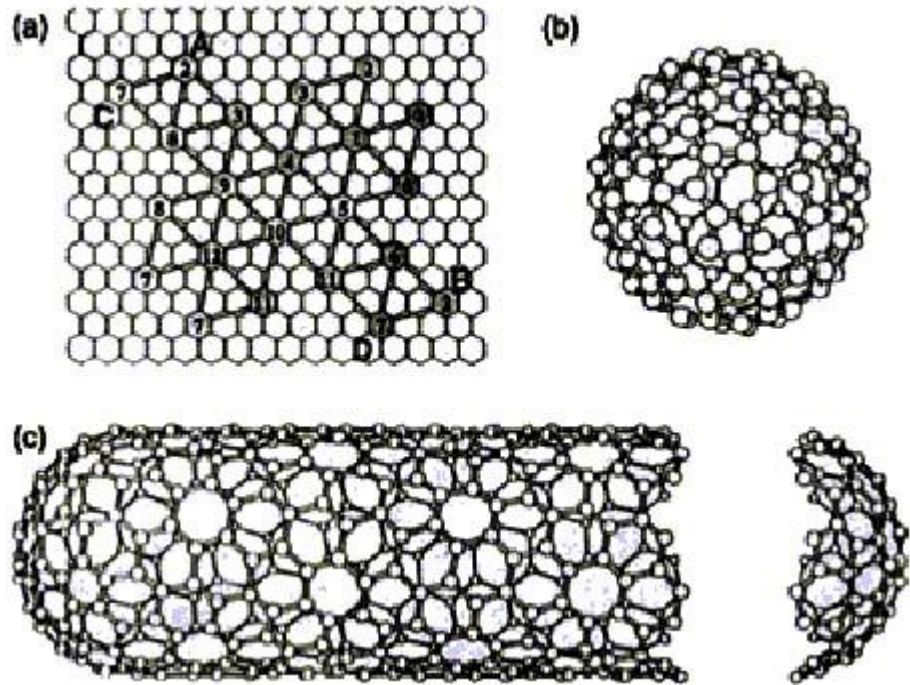
Chiral açısının 0° - 30° arasında değer aldığı diğer tüm nanotüpler chiral nanotüpler olarak adlandırılır



Şekil 3.2.3. Açık uçlu Kapsül görüntüsü

Tek duvarlı nanotüpler üzerinde fiziksel ölçüm yapmanın zorluğu nedeniyle, tüpsel demetler üzerinde yapılmış birkaç çalışma bulunmaktadır.^[48] Teorik çalışmalar karbon nanotüplerin fiziki özelliklerinin büyük oranda tüpsel çapa bağlı olduğunu göstermiştir. Aslında tek duvarlı nanotüpler koşulların hazırlanışına bağlı olarak çok daha dar bir çap dağılımına sahiptir^[49].

Karbon nanotüplerin bir başka yapısal özelliği de tüp kapsülleri ile ilgilidir. Nanotüpler kapsül yada açık uçlu olabilirler. Birçok karbon nanotüp uzun silindirin uçlarında sürekli uyan karbon kabuklarca kaplanır. Sadece altıgen ve beşgenden oluşan olası kapsüllerin sayısı (n,m) ile tanımlanır.



Şekil 3.2.4. a)Graphene tabaka b)Yuvarlatılmış graphene görüntüsü c)Açık uçlu kapsül görüntüsü

3.3.Karbon Nanotüp Oluşum Yönlere

1996'da Rice Üniversitesindeki grubun daha verimli bir şekilde düzenli tek katmanlı nanotüp gruplarını üretmesiyle, karbon nanotüpler üzerine büyük miktarda deneyler yapılmasının önünü açtı^[50].

İstenilen nanotüpler 1200 °C bir fırında karbonun lazer buharlaştırılması sonucu elde edilir. Kobalt-nikel katalizörü, nanotüplerin oluşumunda kullanılır. Çünkü oluşum sırasında nanotüplerin sonlarının kapaklanmasını önler ve böylelikle %70-90 oranında karbon hedefleri tek katmanlı nanotüplere dönüştürülür.

2 adet lazer kullanılarak, aynı sürede daha yüksek miktarlarda nanotüp üretilebilir. Bu yöntem, daha homojen buharlaşma ve oluşum koşullarının daha iyi kontrolünü sağlar.

Argon gazı, nanotüpleri fırından su ile soğutmalı bakır toplayıcıya toplar. Fransa Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve meslektaşları, özdeş, dirençli, tek katmanlı nanotüp oluşturabilecek karbon-ark metodunu geliştirdiler.

Ayrıca, iyonize karbon plazmadan ve yüksüz plazmadan Joule ısınmasıyla düzenli nanotüpler üretilmiştir. Diğer birçok araştırma grubu, günümüzde bu iki yöntemden türetilmiş yöntemlerle tek katmanlı nanotüpler üretmektedir. Yine de bu alanda en büyük etkiyi Rice Üniversitesi grubu yapmıştır. Çünkü ilk verimli üretim metodunu geliştiren ve tek katmanlı

nanotüplerin özelliklerini incelemek üzere uluslar arası işbirliği yapan onlar olmuşlardır^[51].

“Taramalı Elektron Mikroskopunda” (SEM), üretilen nanotüpler hangi yöntemle üretilmiş olursa olsun karbon iplerden oluşmuş bir yaygı gibi görünür. Bu ipler 10-20 nm eninde ve 100 nm boyundadır.

(TEM) ile incelendiğinde bu iplerin tek yöndesiralananmış tek katlı karbon nanotüp demetleri olduğu görüldü. Aynı anda birçok ipi görüntüleyebilen X-ışını difraktometresiyle, yapılan ölçümlerde tek katmanlı nanotüplerin çaplarının sivri uçlu, dar dağılımlı olduğunu gösterir. Rice ve Motpellier grupları tarafından kullanılan oluşum koşullarında, çap dağılımı, ideal nanometri çapına (10,10) yakın olarak, “1,38+0,02”, “1,38-0,02” nm.de yoğunlaşmıştır^[52].

Joe Fisher ve arkadaşlarının Pennsylvania Üniversitesinde X-ışını difraktometresiyle yapılan ölçümlerde tek katmanlı nanotüp demetlerinin iki boyutlu üçgensel örgü oluşturduğu görülmüştür. Örgü sabiti 1,7 nm ve tüpler arası en yakın uzaklık 0,315 nm olarak ölçülmüştür. Bu da Belçika’daki Louvain-La-Novve Üniversitesinde daha önce yapılan teorik modellemeye uygun düşmektedir. Çok katmanlı nanotüpleri büyötmek için katalizör gerekmezken, tek katmanlı nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir. Büyüme ile ilgili mekanizmalar hala çok iyi anlaşılabilmiş değiller. Deneyler, çap dağılımının eni ve tepe noktasının, katalizörün kompozisyonuna, oluşum sıcaklığına ve diğer oluşum koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. Daha dar çap dağılımları ve daha kontrollü oluşum koşulları sağlayabilmek için halen büyük çabalar harcanmaktadır. Uygulama açısından bakacak olursak, önemli

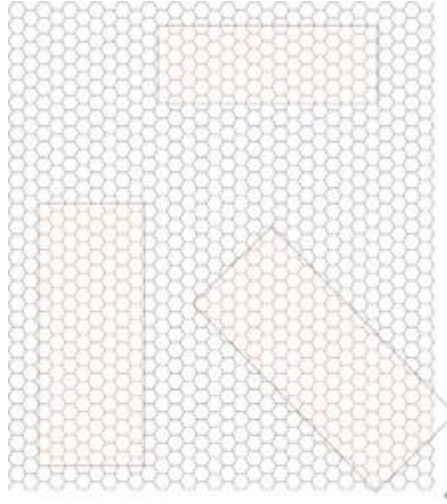
olan düşük maliyetli yüksek kazançlı nanotüp üretmek ve ticari ölçekte üretilebilecek sürekli bir sistemdir^[53].

Karbon nanotüpler 2 boyutlu grapheneler için 3 farklı yönde oluşur.

1)Zigzag geometri

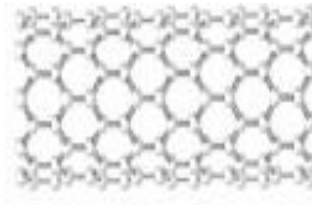
2)Sandalye kolu geometri

3)Çapraz Geometri



Şekil 3.3.1.Düzlemsel Graphene

3.3.1. Zigzag geometrili Nanotüp Oluşumu



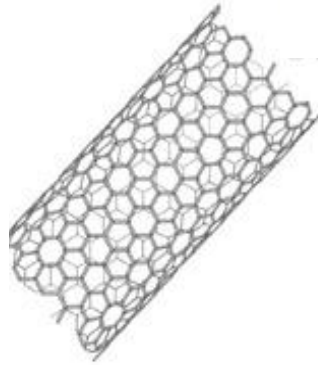
Şekil 3.3.1.1.Oluşum yönüne göre zigzag geometrili nanotüp yapısı

3.3.2.Sandalye Kolu Geometrili Nanotüp Oluşumu



Şekil3.3.2.1.Oluşum Yönüne göre sandalye kolu geometrili nanotüp yapısı

3.3.3.Çapraz Geometrili Nanotüp Oluşumu



Şekil3.3.3.1. Oluşum Yönüne Göre Çapraz Geometrili Nanotüp Yapısı

3.4.Nanotüp Üretim Yöntemleri

- 1.Ark Buharlaştırma
- 2.Kesikli Lazer Buharlaştırma
- 3.Kimyasal Buhar Biriktirme

3.4.1.Ark Buharlaştırma Yöntemi:

Iijima tarafından nanotüp elde etmek için kullanılan yöntemde, Kratschmer-Huffman tarafından C60 üretmek için kullanılan yöntemden biraz farklı olarak; grafit elektrodları arklama sırasında kontak halinde değil, birbirinden biraz ayrı tutuluyor. Bu koşullar altında, anodtan buharlaşan karbonun bir kısmı, katodta silindirik bir şekilde tekrar yoğunlaşıyor. Iijima bu silindirik tortunun tam merkezinde hem nanotüp hem de Nano parçacıklar olduğunu buldu. Ancak ilk deneylerde verim oldukça düşük olduğu için, bu alanda ilerleme de oldukça yavaş sağlandı. Daha sonra Ebbesen ve Ajayam tarafından geliştirilen yöntemdeki yenilikler ark-buharlaşma ile elde edilen verimin çok daha fazla yükselmesini sağladı. Aşağıda Ebbesen tarafından geliştirilen nanotüp sentezi hakkında bilgi verilmektedir^[54].

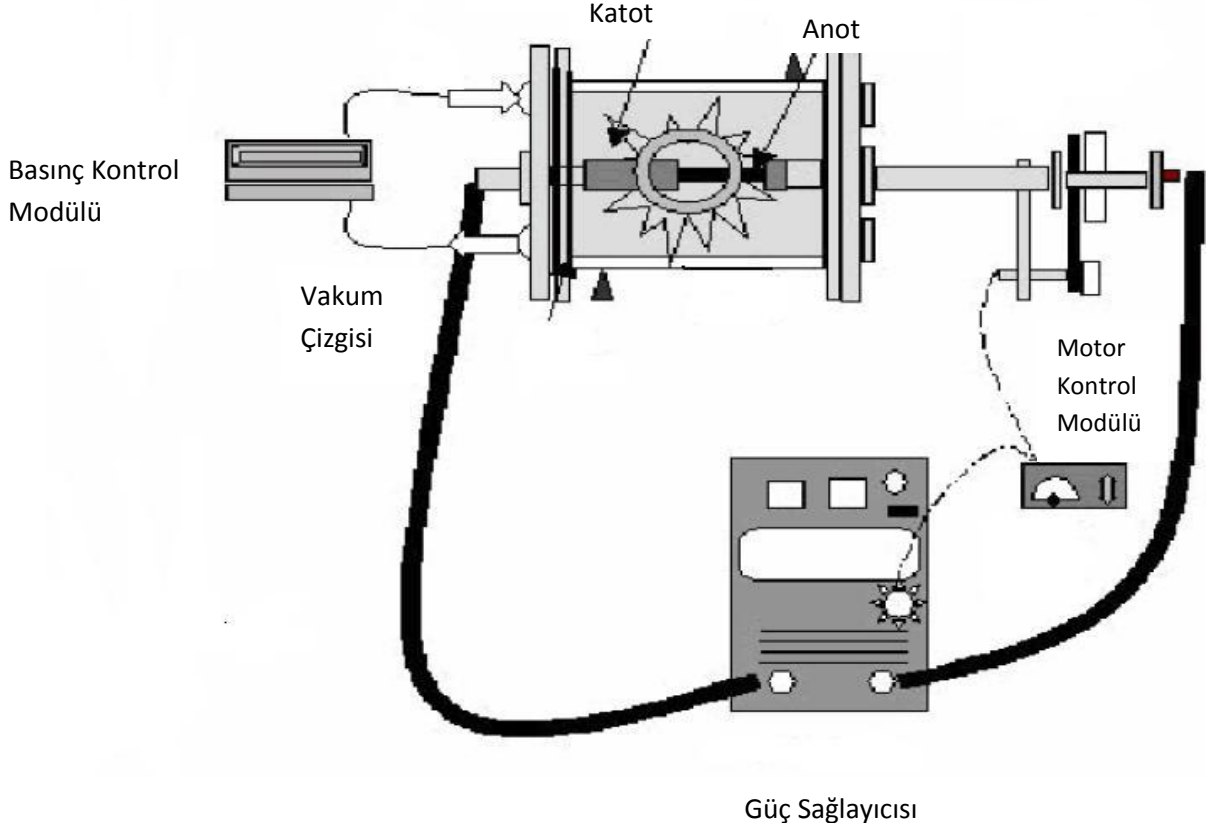
Yöntemler adım adım sıralanırsa;

- Karbon iyonlaştırılarak plazma haline gelir,
- Yüksüz karbondan karbon nanotüp üretilir,
- İki karbon çubuk yaklaşık 1 mm. aralıklarla uçuca yerleştirilir,
- Kapalı bir sistemde düşük basınçta(50-70 mbar) altında buharlaştırılır.



Şekil 3.4.1.1. Ark Buharlaştırma Yöntemi

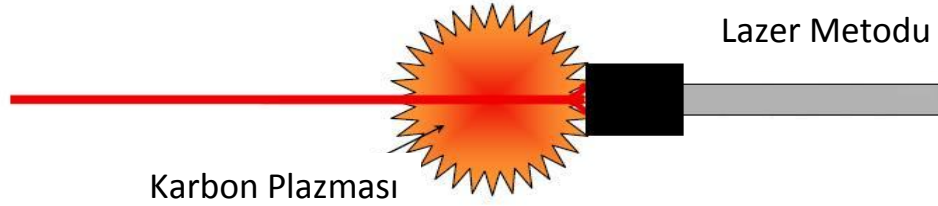
Ark Buharlaştırma yöntemini ilk uygulayan Sumi Iijima'dır.



Şekil 3.4.1.2. Penn State Üniversitesinin (A.B.D.) kullandığı ark buharlaştırma cihazı

3.4.2.Lazer Buharlaştırma

Lazer buharlaştırma ile ark buharlaştırma yönteminin oldukça fazla benzer yanları bulunmaktadır. Fakat lazer buharlaştırma ile ark buharlaştırmadan daha kaliteli çok katmanlı nanotüp elde edilir.

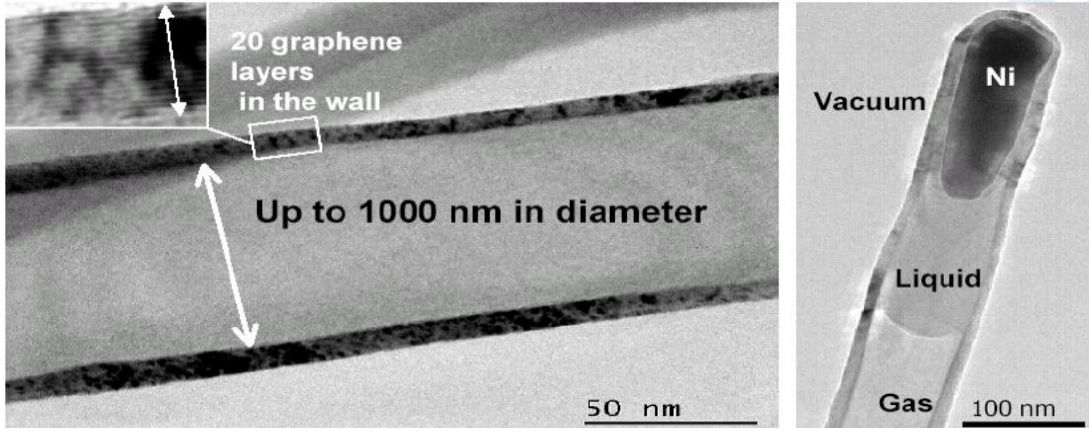


Şekil 3.4.2.1. Karbonun Lazerle Buharlaştırması Yöntemi

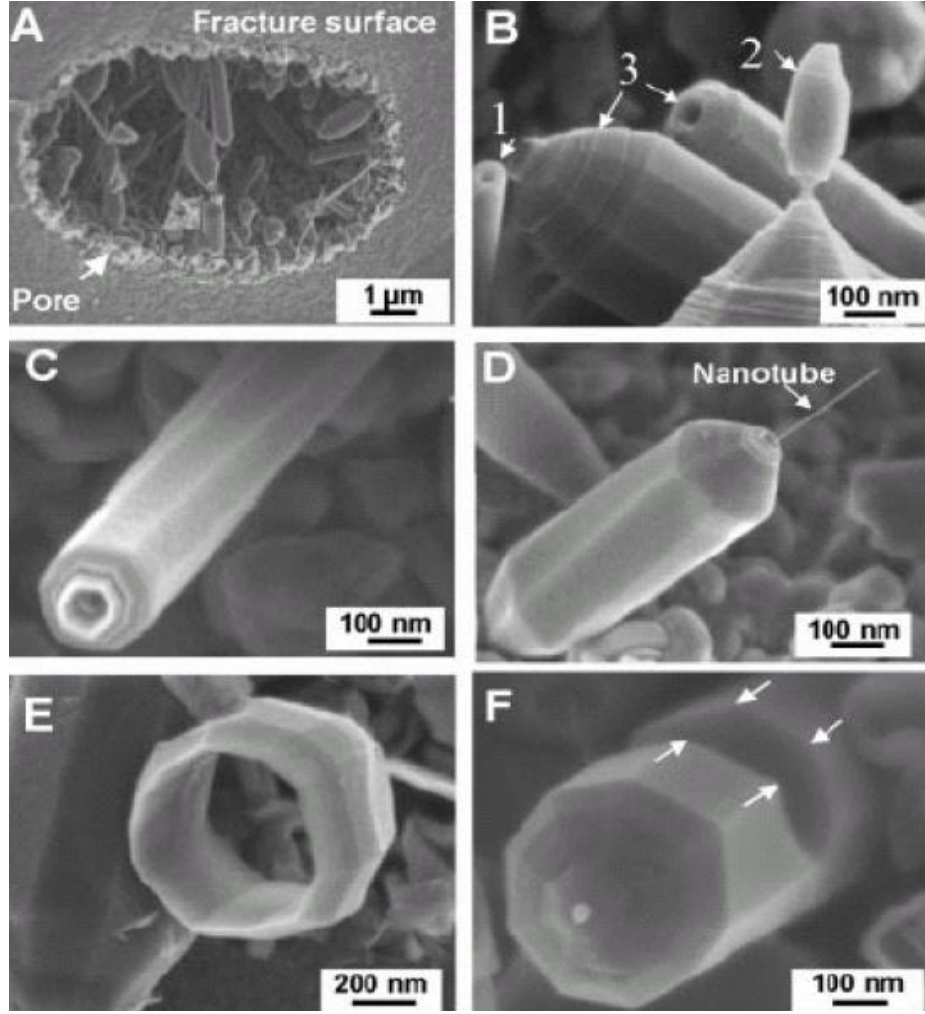
- Argon gazları nanotüpleri fırından su ile soğutmalı bakır toplayıcıya toplar.
- 1996'da Rice Üniversitesi (Amerika) IBM destekli en kaliteli karbon nanotüpler üretilmiştir.
- Karbon 1200 °C'lik fırında lazer ile buharlaştırılır^[55].

3.4.3.Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi:

- Bir çok spesifik kimyasal buhar biriktirme üretim yöntemi bulunmaktadır.
- Fe, Ni, Co,Pd katalizör olarak kullanılabilir.
- Bu yöntem ile nanotüp ve çubuklar ile değişik geometride kristaller üretilebilir.



Şekil 3.4.3.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Ni Katalizörü yardımıyla üretilen Karbon nanotüp üretilen Karbon nanotüpün TEM görüntüsü

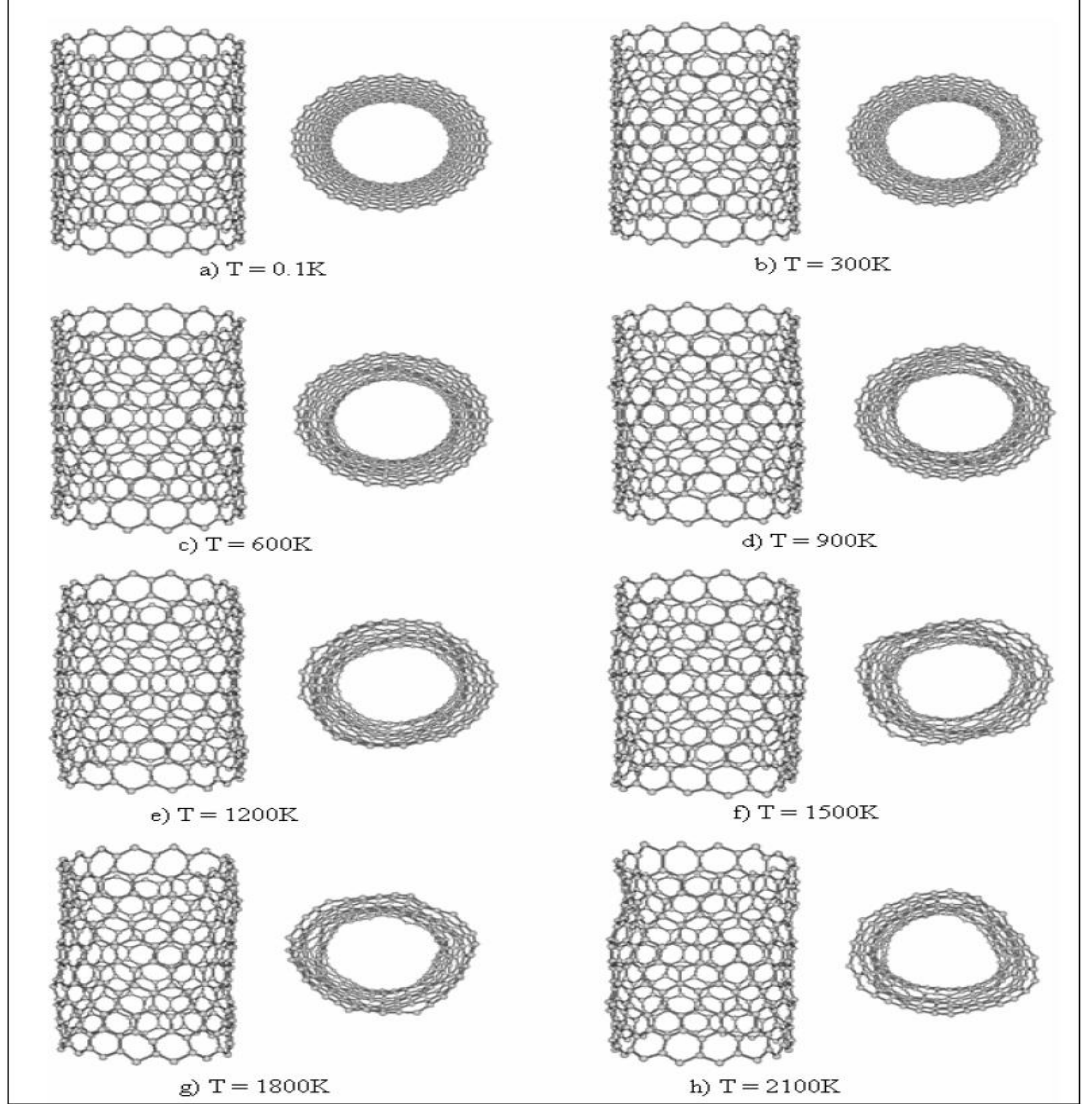


Şekil 3.4.3.2. Camsı Karbon Porlarında Oluşan grafit kristaller-A)Kırık Yüzey fotoğrafında gözenekte karbon nanotüpleri, B)Karbon nanotüpler, C)Yedigen ve burkulmuş çubuk, D)Burkulmuş yedigen çubuk, E) Bilezik Grafit, F)Burkulmuş çok kristalli nano çubuk

3.5.Nanotüplerin Özellikleri

Daha öncede bahsedildiği gibi, çok yüksek elastik modüle sahiptirler.(1.0-1.4 TPa)dır. Maksimum çekme mukavemeti 30 Gpa 'a yakındır ki bu

değer çeliğin çekme mukavemeti ile karşılaştırıldığında 100 kat yüksektir. Bunun yanı sıra yine çeliğe kıyasla çeliğin 1/6 sı kadar yoğunluğa sahiptirler. Ayrıca nanotüpler 3000 °C' ye kadar kararlıdır^[56].

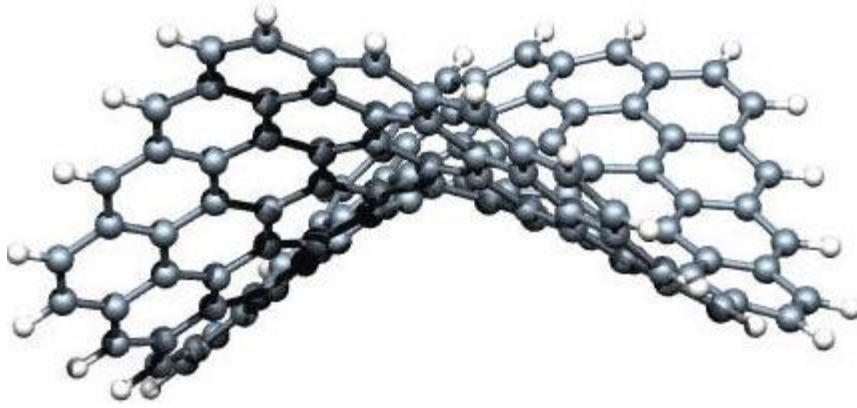


Şekil 3.5.1. Karbon Nanotüplerin Farklı Sıcaklıklardaki Görünümleri

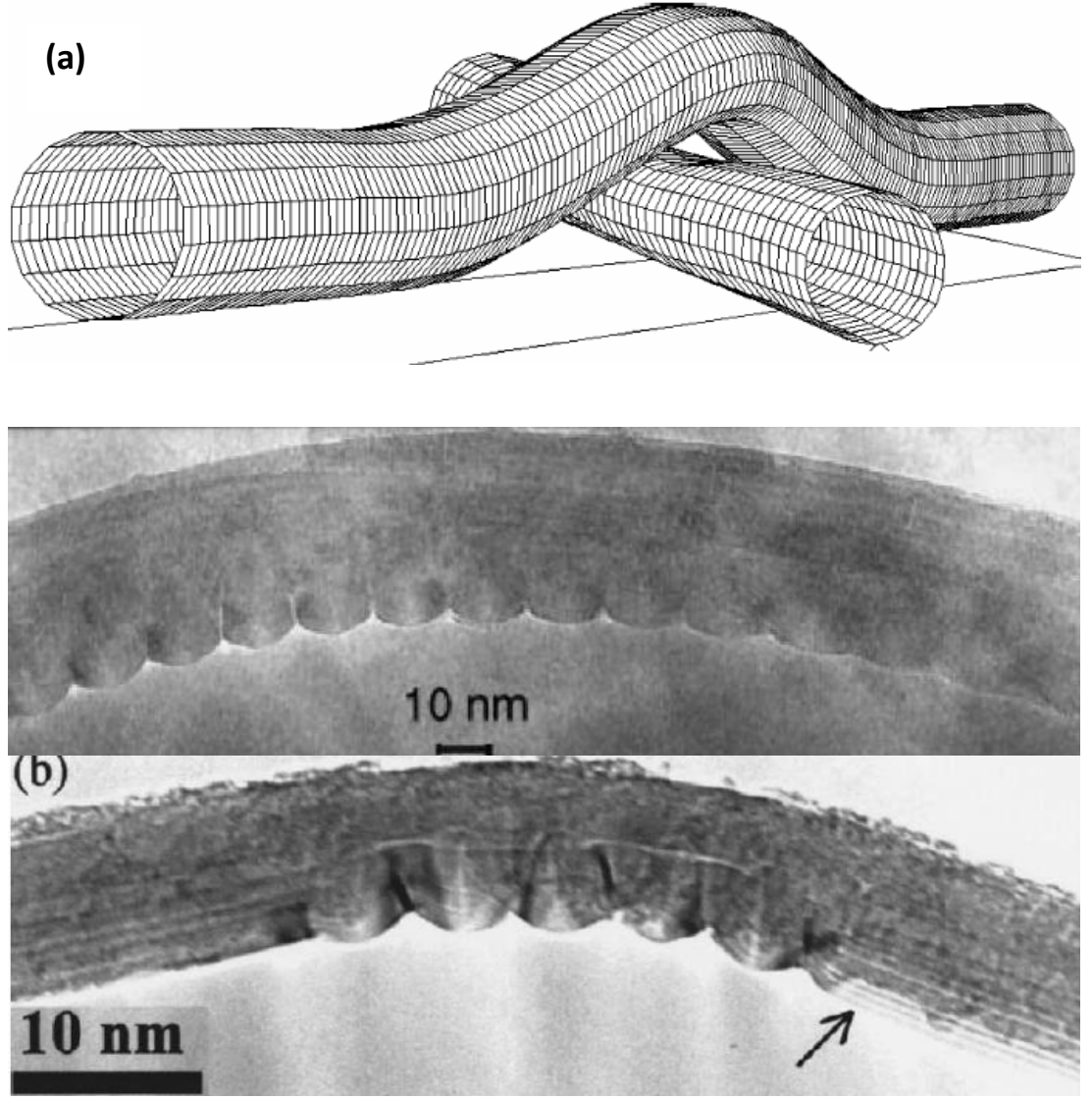
Çok yüksek kırılma tokluğuna sahip karbon nanotüplere esneme özelliklerinden dolayı şekil vermek kolaydır.

	U-ÇDKNT UZUN-ÇİFT DUVARLI KARBON NANO TÜP	K-ÇDKNT KISA-ÇİFT DUVARLI KARBON NANO TÜP
Çap (nm)	< 5	< 5
Uzunluk (µm)	5 ~ 15	1 ~ 5
Safılık	CNT > %90 DWNT > % 50	CNT > %90 SWNT > % 50
Amorf Karbon ağırlığa göre)	< %5	< %5
Ash(ağırlığa göre)	< 2%	< 2%
Yüzey alanı (m ² /g)	500 ~ 700	500 ~ 700
Termal İletkenlik (W/m-K)	3235 ± 400	3235 ± 400
Ablating temperature	520 ~ 610 °C (in air)	520 ~ 610 °C (in air)
IG/ID (Raman data)	> 9	> 9

Çizelge 3.5.1.Çok Katmanlı Karbon Nanotüpler

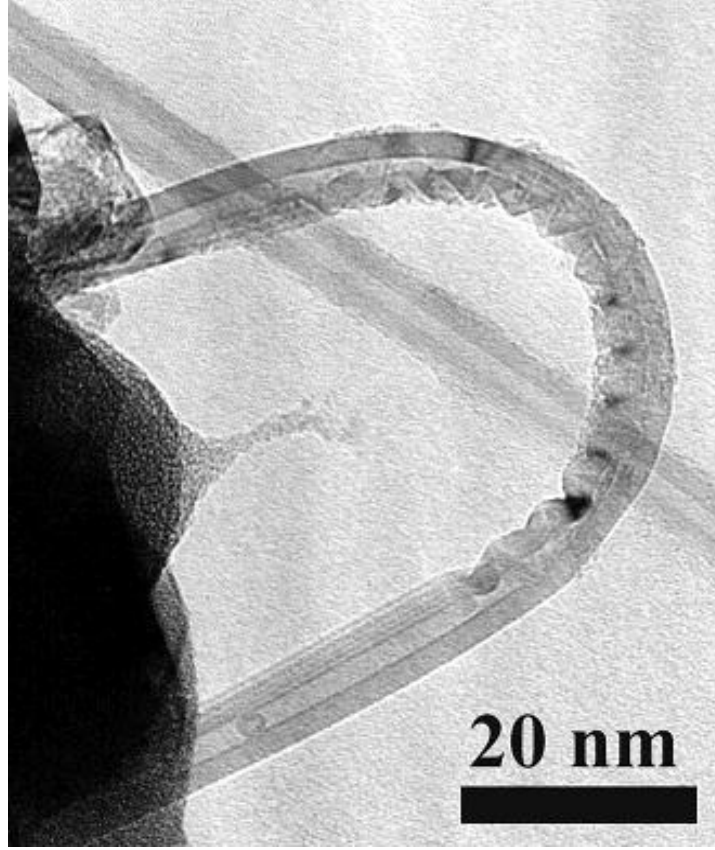


Şekil 3.5.2.Esnetilmiş bir graphene



Şekil 3.5.3. Karbon Nanotüplerin Bükülmesi-a)Model b)Yüksek Ayrım Güçlü Tem Fotoğrafi

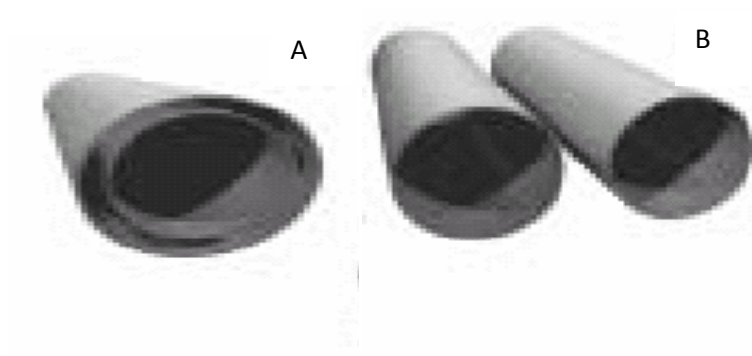
Bükülme ile elastik modül artar. Elmas kadar yüksek elastik modüllü ve çelikten 1000 kat tok bir malzeme elde edilebilir.



Şekil 3.5.4. Bükülmüş bir Karbon Nanotüp

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Çekme Gerilmesi (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
Tek Katmanlı Karbon Nanotüp	1054	150	
Çok Katmanlı Karbon Nanotüp	1200	150	2.6
Çelik	208	0.4	7.8
Epoksi	3.5	0.005	1.25
Tahta	16	0.008	0.6

Çizelge 3.5.2. Nanotüpler için Karşılaştırmalı Özellik Tablosu

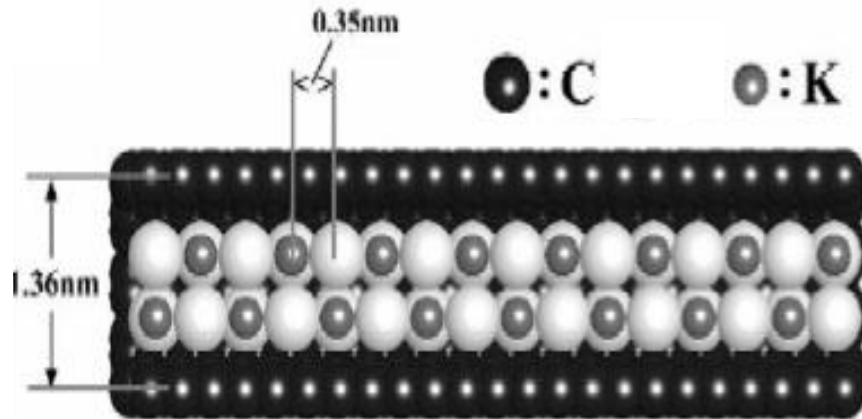


Şekil 3.5.5. A-Çift Katmanlı Karbon Nanotüp B-Tek Katmanlı Karbon Nanotüp

3.6.Hidrojen Depolamasında Nanotüp

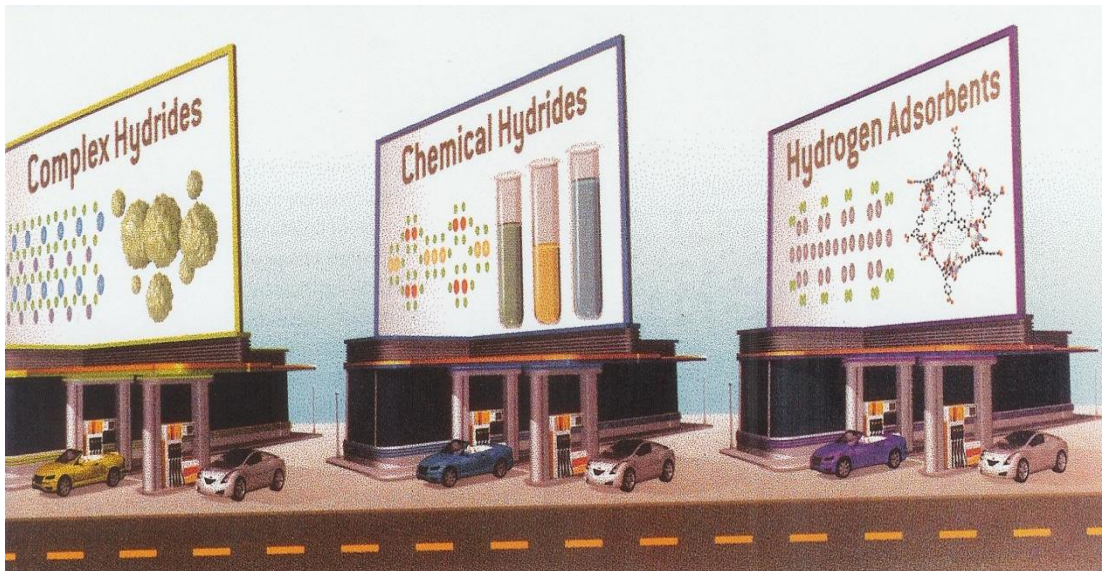
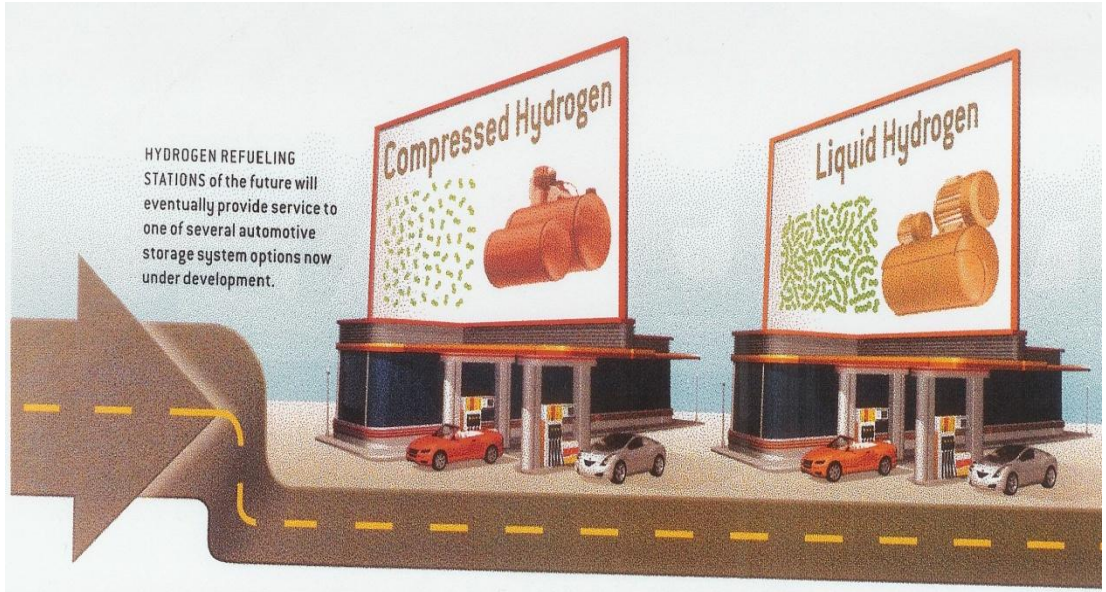
Günümüzde hızla artan enerji ve yakıt tüketimine alternatif çözüm getiren yenilenebilir enerji kaynaklarından olan, alternatif yakıtların en kullanılabilirli olarak görülen ve en temiz, güçlendirilebilir enerji taşıyıcısı hidrojenin ilerde enerji yakıtı olarak kullanılabilmesi için çeşitli depolama yöntemleri geliştirilmiştir^[57].

İyon ve sıvı taşınımı yapması öngörülen nanotüpler, hidrojen depolayabildikleri gibi, aynı zamanda ilaç taşınımı ve iyon taşınımı yapabileceklerdir.



Şekil 3.6.1. Nanotüplerin Depolayabilme özelliği

Basıncı tanklarda depolama, metal hidrür, kimyasal hidrür, cam mikroküreciklerde depolama, sıvı halde Hidrojen depoları vb. gibi depolama materyalleri ile depolanabilen Hidrojen, aynı zamanda nanoteknolojik bir çözüm önerisi olan nanotüplerde de depolanabilmektedir.



Şekil 3.6.2. Hidrojen Dolum İstasyonları Şematik Görüntüsü

Hidrojen dolum istasyonlarının olmayışı, yakıt hücreli araç piyasasının kurulmasına ve gelişmesine engel olmaktadır. Ayrıca dolum istasyonlarının mı, yoksa hidrojen teknolojiyle çalışabilen araçların mı daha önce yapılması hususu da diğer bir tartışma konusudur.

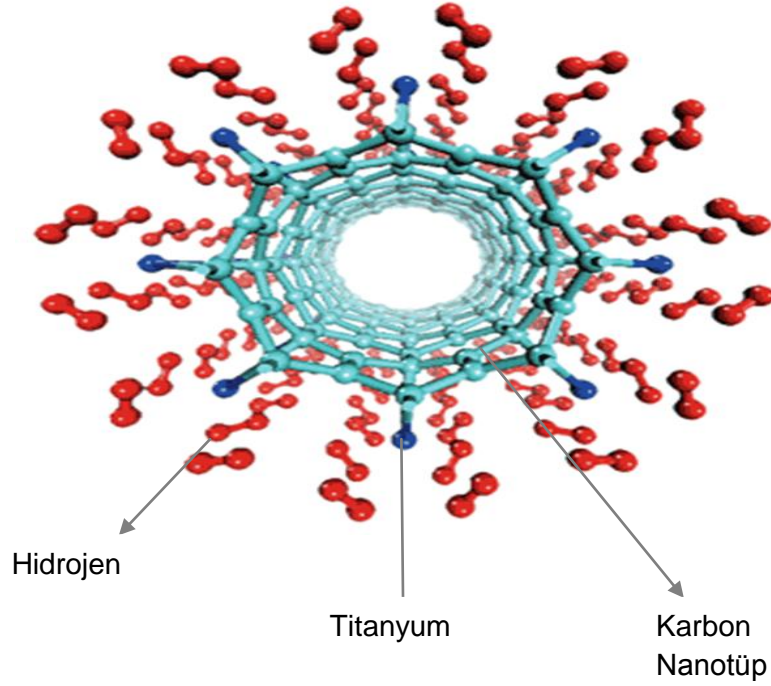
Hidrojen depolamasında önemli bir yeri olan nanotüplerin, birçok göz ardı edilemez özelliği onu ilerleyen dönemde, en çok kullanılacak hidrojen depolama materyali haline getirebilecektir^[58].

3.7. Neden Nanotüp?

Nanotüplerin birçok ihtisas alanında kullanımıyla beraber, yeni fiziksel fenomenlerin ortaya çıkmasının temel sebebi, nanotüp boyutlarının çok küçük seviyelere(mikron seviyelerine) çekilebilmesinin yanında(insan saç telinden 10000 kez daha ince), dayanıklılığının fazla olmasıdır. Yani mukavemet, esneklik ve sertlik açısından kullanım ihtiyacına göre özelliklerinin artırılabilir olması, çok farklı yarıçaplara sahip olabilmeleri, kararlı yapıları ve çok katlı olabilmeleri, özellikle dayanım gücünün yüksek olması vb. gibi elektronik ve mekanik özellikleri; fizik, kimya, malzeme bilimi ve mühendislik alanları gibi birçok potansiyel kullanım alanında kendine yer bulmasına neden olmuştur.

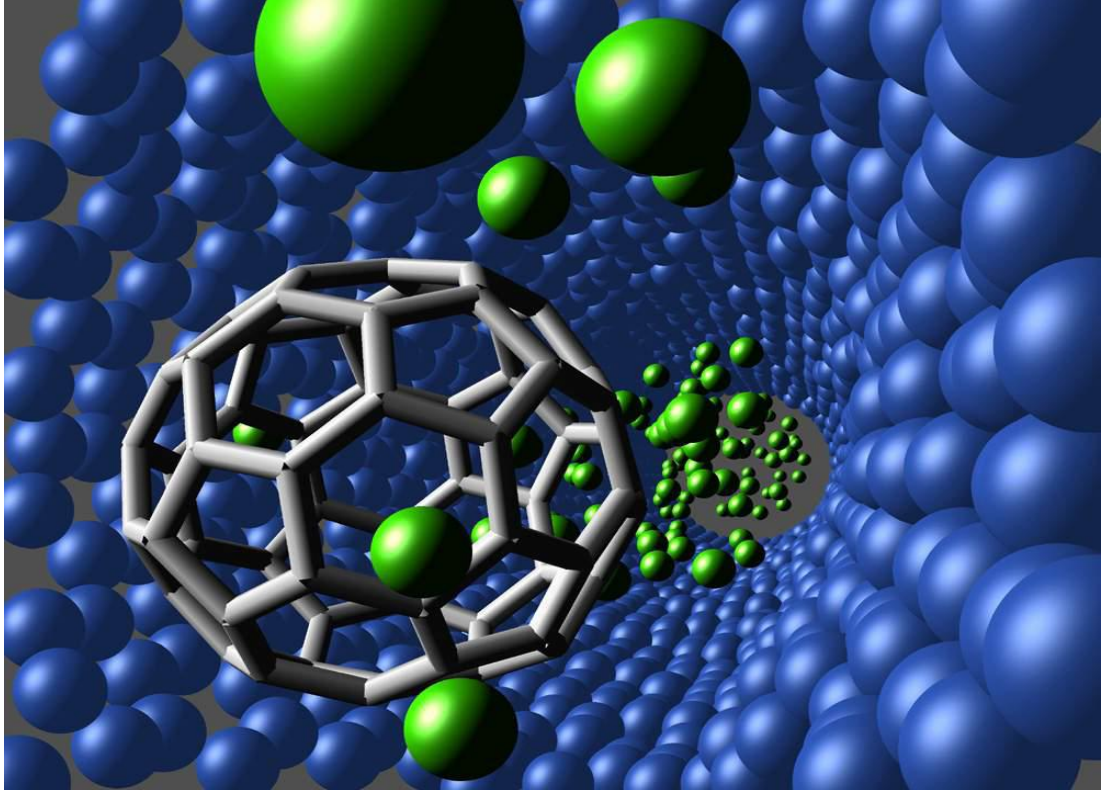
Ayrıca, karbon nanotüplere sahip oldukları 2 özelliğin bir araya gelmesinden dolayı bilim adamları tarafından önem verilmektedir. Bunlar; onları tek boyutlu bir nesne durumuna getiren boyutlarıyla beraber, karbonun sıra dışı özelliklerinin bir arada bulunmasıdır^[59].

Karbon nanotüplerin % 8 oranında hidrojen bağlama kapasitesi bulunmaktadır.

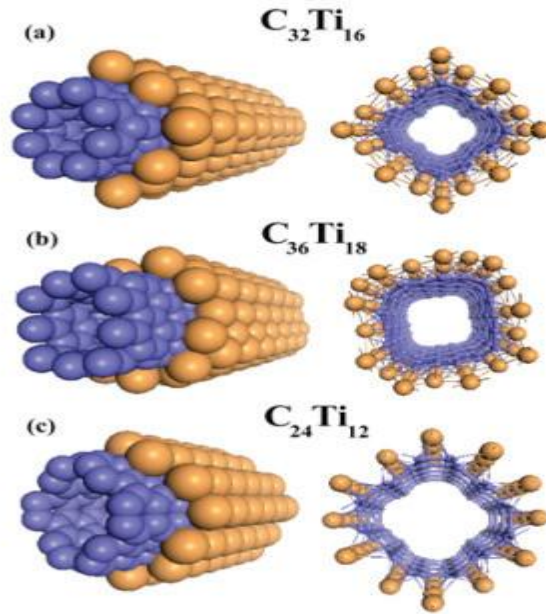


Şekil 3.7.1. Karbon Nanotüplerin Hidrojen ve Titanyum ile etkimesi

Nanotüp yüzeyine soğurulan her titanyum atomu, 4 adet hidrojen atomunu bağlayabildiği gibi, istenildiği zamanda serbest bırakabiliyor. Tüpün iç ve dış cidarlarına titanyum atomu kaplayarak hidrojen depolama kapasitesi çok yüksek değerlere ulaştırılabiliyor. Bu durum, hidrojen depolamasında ve yakıt hücresi konusunda önemli bir kademe olarak nitelendiriliyor^[60].



Şekil 3.7.2. Hidrojenin Karbon Nanotüp içindeki Taşınımı



Şekil 3.7.3. Titanyum atomlarıyla kaplanmış karbon nanotüpler

Bunun yanı sıra, nanotüplerin, hidrojen depolamasındaki yerini kavrayabilmek için, nanotüplerin yapısal özelliklerinin incelenmesi önem arz etmektedir.

3.8.Hidrojenin Karbon Nanotüpler Tarafından Soğurulması

Adsorbent-tipli metal hidrat sistemleri içinde en çok üzerinde çalışılanı magnezyum hidrattır. Bunun sebebi yüksek hidrojen saklama kapasitesi (%7.6 wt) ve düşük maliyetidir. Karşılaştırma amaçlı bakılırsa, magnezyum hidratın hidrojen saklama kapasitesi kimi nadir bulunur hidratlar kadar titanyum hidratlardan da fazladır. Tüm bu umut veren yönlerine karşılık, yüksek işletim sıcaklıkları (553-573 K) ve yavaş sorpsiyon-desorpsiyon kinetiği magnezyum hidratın yaygın endüstriyel kullanımını engellemiştir. Bu güç durumu gidermek için magnezyumun hidrojen sorpsiyon-desorpsiyon kinetiğini yükseltme becerilerinden dolayı pek çok farklı alaşım katkı maddesi değerlendirilmiştir. Metal parçacık ölçüsü de hidrojenerasyonun değerlendirilmesi açısından göz önünde bulundurulmaktadır. Çünkü magnezyum hidrat oluşumunun toplu ısısı, metal parçacıkların ölçüsü 1 nm'nin altına düşünce azalmaktadır. Aslında, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve Hartree-Fock ölçümleri magnezyumun magnezyum hidrata karşı ölçümünde küçülen parçacık ölçüsü fonksiyonunda belirgin bir kararlılık değişimi göstermiştir^[61].

Diğer metal-hidrat sistemler göz önünde bulundurulduğunda, hidrojenin serbest bırakılması sadece çok yüksek derecelerde (473-1273 K)

mümkün olmaktadır. Metal-yüklü karbonlar söz konusu olunca, halen araştırılan değişken kemisorpsiyon-fizyosorpsiyon yöntemleri organik sıvı veya ilgili alternatif yöntemlerdeki hidrojenin kimyasal depolanması üzerine yoğunlaşmıştır.

Karbon nanotüplerde, kemisorpsiyon hidrojen ayrıştırma ve karbon ile tepkime ile gerçekleşir. Liu ve çalışma arkadaşları, karbon nanotüplere yüksek basınç altında hidrojen gazı ile işlem yapıldığında, desorpsiyon döngüsü esnasında H₂ artığının ortaya çıktığını ve bunun da yalnızca ısının 400 K'nın üstüne çıkarılmasıyla salgılanabileceğini fark etmişlerdir. Son zamanlarda yüksek saflıkta tek duvarlı nanotüplerle yapılan deneylerde, yüksek H₂ basıncı altında 1. derece evre geçişi bulunmuştur ki bu metal-hidrojen sistemlerinde gözlemlenen hidrat evresine benzemektedir. Siu-Pang Chan ve çalışma arkadaşları ise, gaz evresi koşullarında olduğu gibi, tek karbon nanotüplü hidrojen molekülü ile yüksek basınç altında karbon nanotüp diziliminin katı durumlu hidrojen molekülü arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Sonuçta, kimyasal adsorpsiyonun gaz evresi koşullarında gerçekleşemez olduğunu ancak karbon nanotüp diziliminin katı evresinde mümkün olduğunu bulmuşlardır. Karbon nanotüplerin dış yüzeyinde ara yer bölgesinde hidrojen moleküllerinin ayrıştırıcı kemisorpsiyonu, depolama deneyindeki yüksek basınçlı ortam sayesinde mümkün olmuştur. Siu-Pang Chan öncelikle tek armchair karbon nanotüplü hidrojen molekülü arasındaki ilişkiyi modellemiştir

Üretilen çeşitli tip karbon nanotüpler içinde, tek duvarlı nanotüpler (SWNT) en basitleridir. Bu tipte ince bir tüpün içine tek bir grafit düzlem silindir konulmuştur.

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler, yaklaşık 3.2.. 'lik tüpler arası boşlukla (van der Waals boşluğu), 2 boyutlu bir üçgen kafeste yüzlerce düzenli Tek katmanlı karbon nanotüp'ler içinde kendilerini organize ederler. Tek Katmanlı Karbon Nanotüp'ler geniş teorik yüzey alanlarına sahiptirler ve bu alanlar yüksek yüzey alanında faaliyete geçen karbonların faaliyete geçebilmesi için yeterli değerlerdir. Aktivasyona uğramış karbonların çok yüksek adsorpsiyon/yüzeye birikme/yüzeye çekme özellikleri vardır ve bu özellikler birçok durumda karbon nanotüplerin özelliklerinden daha fazladır. Hidrojen tek katmanlı karbon nanotüp gruplarında depolanabilir. Bu gruplarda H₂ molekülleri, hidrojen gazının yüksek basıncı altında, tüpler arası mesafeyi ayıran tek katmanlı karbon nanotüp'ler arasında, tek katmanlı karbon nanotüp ara yüz alanlarının dış yüzeylerinde fiziksel olarak soğurulur (physisorb).

Düşük basınçta, tek katmanlı karbon nanotüp malzemesi üzerinde hidrojen adsorpsiyonu rope'ların yüzey alanı tarafından ayarlanan/ölçeklenen karbondaki gibi doyurulur. Fakat 40 bar'ın üstünde basınçlarda, izotermier tek katmanlı karbon nanotüp malzemesinin yeni bir hidrojen kaplama evresine geçiş yaşadığını gösterir. Yüksek basınçlarda gözlemlenen yüksek H/C oranından hareketle, Y.Ye ve çalışma arkadaşları yüzey alanının yaklaşık büyüklük sırası oranında artmak durumunda kalacağı sonucuna varmışlardır. Bu durum, rope'ların içine nüfuz eden hidrojenle tutarlıdır ve dış ve belki de iç yüzeylerin tam olarak ortaya çıkmasıyla onları ayrı ayrı SWNT'lere ayırır ve karbon yüzeylere fiziksel soğurma yapar. Bu yüksek yoğunluk evresi, tüp ayrılmasını da içermelidir çünkü hidrojen kaplama/kapsamı yüksektir ve

tüpler kısa mesafelerle birbirlerinden ayrıldıklarında çekici van der Waals ve değişim kuvvetleri zayıflar. Bu tüp ayrılması için gereken termodinamik itici güç, yüksek basınçta hidrojen gazının yüksek kimyasal potansiyelidir.

SWNT'lerin yüzeyinde yoğuşum şeklinde biriken (adsorbsiyon) hidrojen molekülleri kimyasal potansiyelde bir düşüş yaşarlar. 2-evre dengesinde/2 fazlı dengede kimyasal potansiyel eşitliğinin, van der Waals moleküler çekim/kohezyon enerji (cohesive energy) kaybına eşit olması için, yüksek kapasite evresinde hidrojen gazının kimyasal potansiyelinin azaltılması gerektirir.

Hidrojen, SWNT malzemesine yoğuşum şeklinde biriktiğinde (adsorbsiyon), olası farklı geometriler vardır. Kemisorpsiyon esnasında, hidrojen iyonları tüpün duvarındaki karbon atomlarının üst kısımlarına egzotermik şekilde yoğuşarak birikeceklerdir ve böylece yay tipi bir geometri oluşturacaklardır. Özellikle de hidrojen atomları tüp duvarının dışındaki her karbon atomuna bağlanacaklardır. Bu tüpteki sp³ tipi hibridizasyon/melezleme'yi geliştirir ve nanotüp çapını 6.88'den 7.78'e genişletir.

Hidrojen atomlarının alternatif olarak nanotüpün iç kısmına ya da dış kısmına tutunduğu başka bir geometri de zigzag tip geometri olarak adlandırılır. Bu geometri, CoC bağlarındaki gerilmeyi minimum düzeye indirgemesinden dolayı daha dengelidir ve bunun sonucunda da ortalama çapta (7.13) daha az bir genişleme görülür. Bir diğer dengeli geometri, moleküler hidrojen, nanotüp içerisindeki boş alanda depolandığında meydana gelir. Daha büyük tüp çaplarının, hidrojen depolama kapasitesini doğrusal şekilde artırması beklenir. Aşırı hidrojen depolama, büyük oranda

itme enerjisine/kuvvetine sebep olacak ve sonuçta da tp duvarını bozacaktır/parçalayacaktır^[62].

S.M Lee ve çalışma arkadaşları, bu itme kuvvetlerinin/enerjilerinin, nanotüpler içindeki hidrojenlerin maksimum depolama kapasitesini ve tüplerin denge/stabilite durumunu belirlediği sonucuna varmışlardır . Maksimum depolama kapasitesini tahmin etmek için, hidrojen yoğunluğunun (nH/hacim) tüpün içinde neredeyse sabit olduğunu varsayarlar. Hidrojen atomlarının hacmi ve sayısı, yarıçapın karesini artırır. Karbon atomlarının sayısı yarıçapla birlikte doğrusal olarak artar. Bu yüzden, hidrojen depolamanın yarıçap ya da çapla doğrusal orantılı olmasını beklerler.

Araştırılan bir başka alan karbon nanotüplerin alkali metallere katkılanmasıdır. Chen ve çalışma arkadařları⁸, sırasıyla %20 lik ve %14'lk yüksek H₂ tutulumunun/yükselmesinin (uptake) ortam basıncı altında miligramla ifade edilen miktarlarda Li-katkılı ve K-katkılı çok duvarlı/cidarlı karbon nanotüpler (MWNTler) için elde edilebileceğini bildirmişlerdir . K-katkılı MWNTler oda sıcaklığında H₂'yi yüzeye çekebilirler/soğurabilirler (adsorbsiyon), ama kimyasal açıdan dengesizdirler. Li-katkılı MWNTler ise kimyasal açıdan dengelidirler ama maksimum adsorpsiyon/soğurma ve H₂'nin desorbsiyon/dışarı salım için artırılmış ısı (473-673 K) gerektirirler. Chen ve arkadaşları, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile (FTIR) oluşturulan CoH oluşumundan önce LiH türlerinin oluşumunu gözlemlemişlerdir. Bu da bize, Li'nin H₂ n disosiyatif/çözülmeli adsorpsiyon için katalitik aktif/etkin merkez olarak hareket edebileceğini gösterir. Ayrışık

hidrojen atomları, Li alanlarından karbon ağının üzerine dökülebilir/saçılabilir ve sonuçta da karbon atomlarına bağlı/yapışık hale gelebilir ^[63].

3.9.Karbona bağlı adsorbanların avantaj ve dezavantajları

Daha önce bahsi geçen hidrojen saklama tekniklerinden yani sıkıştırma, sıvılaştırma, metal hidrat formasyonu, fizyosorbsiyon ve kemisorbsiyon'un içinden hidrojenin yüksek-yüzeyle karbonlarla birlikte fizyosorbsiyonu hidrojen depolanmasının kolaylaştırılması açısından önemlidir. Metal hidratlar, metal organik çalışma alanları (MOF ler) ve test edilen karbon materyaller arasında karbon temelli materyaller kayda değer bir şekilde ilgi görmüştür. Bunun sebebi ise düşük maliyetli depolama materyallerinin potansiyeli, kolay bulunurluğu, tekrar dönüşümlü oluşu, düşük yoğunluğu, tüm ve porlu yapıların çeşitliliğinin genişliği, nispeten iyi kimyasal kararlılığı, değişkenlerle kolay senteze girmesi ya da üretim, aktivasyon ve karbonizasyon metodlarına cevap verme özelliğidir. Karbon nanotüp'ler, grafit karbon nanodokular (CNF ler), ve poroz karbonlar gibi pek çok karbon materyali önerilmiştir. Ölçümlerde poroz malzemeler ile metal hidratların 77 K'de hidrojen alımı %5 ve %7.5 wt'ye kadar gerçekleşmiştir. Chambers'in bir çalışmasına göre CNF ler %67.55 wt'ye kadar hidrojen adsorbe etmektedir, bu da potansiyel adsorbanları belirlemede belirleyici bir çalışma olmuştur^[64]. Bunu takip eden çalışmaların çeşitliliğine bakılınca bazıları karbon materyallerin kullanımını metal hidratların kullanılması şartına bağlamıştır. Diğerleri ise farklı geometrik yapıları yüksek saf karbonlarının sentezleriyle ilişkilendirilmiştir. Tüm bu çabalara rağmen nanomateryallerin hiç birisi

hidrojeni Chambers'in bulgularına meydan okuyabilecek düzeyde depolayabilir hale getirilememiştir. Benzer bir şekilde, karbon materyalleri Dillion'ın sonuçlarının ardından tekrar büyük beklentilere sebep olmuşlardır. Özellikle, Dillon'un ölçümleri belirgin ve bariz bir şekilde kimyasal araştırma sonuçlarına varmayı ilham vermiştir. Daha güvenilir, kendi içinde istikrarlı, CNTler, CNHler ve mikroporoz AC sonuçlar son zamanlarda açıklanmıştır. Hidrojen alımı değerleri geniş varyasyonlarla, çeşitli adsorbanlar için belirginleştirilmiştir^[65].

3.10. Karbona bağlı adsorbanlardaki adsorpsiyon

Karbon materyallerdeki hidrojenin adsorpsiyon şeklindeki depolanması iki mekanizmanın devamı olarak görülebilir: Adsorbanın hemen yüzeyinde hidrojenin ilk adsorpsiyonu ve adsorbanın içindeki 'içselleşmiş' hidrojen moleküllerinin kütle transferi ve sonraki tutulması. Adsorpsiyon kapasitesi pek çok faktöre bağlı karmaşık bir yapıdadır. Bu faktörler etkin bir şekilde girilebilir yüzey alanı, por ölçüsü, yüzey topolojisi, yüzeyin kimyasal yapısı ve uygulanan basınçla sıcaklığı içerir. Bunlardan por yapısı ve özel yüzey alanı yoğun bir şekilde incelenen ve birbiriyle hidrojen depolanması açısından ilişkilendirilen iki parametredir. Adsorbanların içindeki hidrojen depolanmasına daha çok izin veren pek çok çalışma yapılmıştır. Yüzeylerden en dar porlu olanı en çok hidrojen adsorpsiyonuna katkıda bulunmuştur. Aslında mikro ve nano porozluk hacimsel kapasiteyi değerlendirmede faydalı

bulunmuştur. Buna karşılık orta derecede porlar tüm por hacmine katkıda bulunmuşlardır. Ancak çok az depolama kapasiteli olarak.

Yüksek-basınç hidrojen adsorpsiyonunda yapılan ek çalışma basıncın faydasını fark etmiş ve en uygun adsorbanın belli bir amaç dahilinde ne olduğunu teyit etmiştir. Çevredeki ısı ve yüksek basınçların alınması, sık sık üretimi mümkün olmayan ya da birbiriyle çelişen sonuçlar getirmiştir. Çeşitli insan gruplarınca standartlaşmadan uygulanan test şartlarının sonucu birbiriyle çelişen sonuçlar adsorban sistemlerinin hak ettiği değeri küçümser niteliktedir. Pek çok hazırlık ve deneysel şartlar farklılıklara yol açmıştır. Hidrojenin karbon manomateryalinin her bir gramına yüklenmiş hidrojenin eşdeğeriyle ilgili bu büyük farkları mantıklı bir hale getirmek için özellikle karbon nanotüpleri durumunda geliştirilmiş ölçüm teknikleri ve sayısal çalışmalar yapılmıştır. Isı, basınç ve kütle transfer kısıtlamaları farkın o kısmı tarafından doğrulanmış bulgulara rağmen etkin bir şekilde girilebilen yüzeyin yapısının, miktarının, davranışının ve homojenitesinin değişkenlerinin altını çizdiler. Özellikle bir bulgu çok dar porlu poroz materyalleri belirledi, ya da por ölçüsü dağılımının nispeten düşük basınçlarda depolama kapasitesini geliştirmesi için gerekli olduğu ortaya çıktı. Örneğin, SWCNTlerdeki hidrojen depolama dar microporoz yapının uygun hale getirilmesi ile geliştirilmiş gibi gözükmektedir. İlgili bir başka notta CNT'lerdeki hidrojen alımını artırma konusundaki tüm çabalar sonuçsuz kalmıştır.

Modelleme çalışmaları da adsorban performansını daha iyi anlama konusunda yardımcı olmuştur. Ancak, adsorpsiyon çok değişkenli bir olay olarak görülürken, pek çok teorik hesaplama şu ana kadar adsorpsiyon

olayının bir dizi parametrelerini ve onların birbiriyle ilişkisini incelemek yerine sadece tipik bir özelliğine işaret etmektedir. Tüm bu sınırlamalara rağmen, ölçümlerin ortak yanı hidrojen fizyosorpsiyonu tek başına DOE özelliklerini karşılama konusunda yetersiz olacaktır. Örneğin, CNTler hidrojen taşımada uygunsuzdular^[66].

3.11.Çıkarımlar

Karbon nanotüplerde etkili şekilde hidrojen depolamak tüp boyutunun, basıncın ve sıcaklığın kontrolünü gerektirir. Mevcut teknoloji ile tüp boyutlarının küçük dağılımları ile katı/sağlam karbon nanotüpler elde etmek mümkündür. Basınç ve ısı, değinilmesi gereken 2 ana kontrol faktörüdür. Karbon nanotüplerde 100 K'nin altında ısılarda çok iyi hidrojen adsorpsiyonu elde edilirken, 150-200K'ye dayanan ısılarda, maksimum hidrojen adsorpsiyonu elde edilmiştir. Fakat bu sıcaklıklar, yakıt hücreleri ve sekonder bataryalar için ekonomik anlamda uygun değildir. Ama, oda sıcaklığında hidrojen adsorpsiyonu depolama basıncını artırarak yükseltilebilir. Bu metodla hidrojen adsorpsiyonunu artırmak, ortam sıcaklığında uygundur ve mümkündür. Volumetrik depolama kapasiteleri, 30 MPa'lık basınçta ve 300K'lik sıcaklıkta yaklaşık %17'ye ulaşabilir . Bu depolama, DOE Hidrojen Planının hedeflerinin çok daha üstündedir. Tek duvarlı/cidarlı karbon nanotüpler yüzey alanındaki maksimumları nedeniyle diğer karbon nanotüplere göre daha iyi adsorpsiyon özellikleri sunarlar. Bu tüpler, günümüzde çok düşük tüp boyutu dağılımı ile üretilebilirler ve bu nedenle,

hidrojen yakıtı depolama amacıyla karbon nanotüplerin kullanılması üzerine gelecekte yapılacak çalışmalar için iyi bir zemin oluştururlar. Lityum ve potasyumla katkılanmanın çevre koşullarında karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerini büyük ölçüde geliştirdiği görülmüştür. Bu alanda yapılacak araştırmalar, otomotiv endüstrisinde uygulanabilecek çok etkili ve düşük maliyetli yakıt hücrelerine olanak sağlayabilir^[67].

Daha özel örneklere gelince pek çok grup gelişmiş analiz teknikleri kullanarak hidrojenin kemisorbe edildiğini destekleyen deneysel delil elde etmiştir.

- a. 2001'de Ren ve Price'ın yaptığı düşük derecede sert nötron dağıtım deneyler farklı adsorpsiyon bölgelerinin hidrojen-karbon etkileşiminin üzerinde etkisini göstermiştir. Özellikle bu bulgular birçok metal olmayan karbon materyale karşı ölçüldüğünde yaklaşık 5 kJ/mol'lük bir etkileşimi göstermektedir. Bilgi dihidrojenin yüzey adsorpsiyonunun belirgin etkileşim enerjileri oluşturmadan olduğunu teyit ederek sonlanmaktadır. Böylece de karbon bölgelerinin dihidrojeni aktive etmek için fazla hareketsiz olduğu gerçeğini desteklemektedir. Kemisorpsiyon sırasında dihidrojen ve yüzey arasındaki güçlü etkileşimler bekleniyordu. Yazarlar kemisorpsiyon deneyimi için hidrojen molekülünün ilk anda aktive olmuş olabileceğini düşünüyorlar. Böylece katalik bir ajanın hidrojenasyon için karbon materyallerde arabuluculuk yapması gerektiği fikri desteklenmektedir. Katalitik ajan karbonla karşılaştırıldığında hidrojenle çok iyi bir koordinasyon içinde

olacak ve birleşimden dehidrojenin kırılmasına yardımcı olacak ve karbon yüzey boyunca eş potansiyelli bölgelere hidrojen atomlarının transferine yardımcı olabilecekti. N, P, S ve B gibi yüzeye yerleşik heterojen atom katkıları karbonlu materyalin hidrojen saklama aktivatörleri gibi bu alanda umut verdi. Sankaran hidrojen adsorpsiyon ve absorpsiyonu geliştirmeye yönelik olarak diğer bölgeleri içeren karbon materyalleri de iddia etmiştir.

- b. Xua SWNHlerin, SWCNTlerin, GNFlerin, ACLerin ve grafitin oda sıcaklığında ve 77 K'da hidrojen tutma kapasitesini araştırmak için özel yapım Sieverts cihazı kullanmıştır. Bu metodun faydası pratikliğindedir. Karbon materyallerin hidrojen tutma kapasitesi yüzey alanları, hacimleri ve ortalama mikropor çaplarıyla çok iyi korelasyon vermiştir. Buna ek olarak, sonuçlar depolama kapasitesinin oda sıcaklığında %1 wt'den az olduğunu göstermiştir.
- c. Nikitin tarafından atomik hidrojen ışık tekniği SWCNT filmlerinin hidrojenasyonunun sağlanmasının takibi için kullanılmıştır. Bu yaklaşım gerçek hidrojenasyon uygulamaları için pratik olmasa da tüm değerler elde edildiği için tüm hidrojenasyon mekanizmasının dihidrojen ayrımı parçası dışında tutulduğu için bu yaklaşım ölçme tekniği olarak kayda değerdir. XAS ölçümleri azalan π karakterini SWCNT filmlerinin duvarlarını oluşturan C-C bağı ile göstermek için kullanılmıştır. Ayrıca hidrojenasyonda artan C-H salınımını göstermek için XAS kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar XPS sonuçları ile birleştirildiğinde SWCNT filmlerinde yaklaşık 65 ± 15 atom karbon

hidrojenasyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu da % 5 ± 1.2 wt hidrojen kapasitesiyle uyumludur^[68].

3.12.Karbon Nanotüpler

Nijkamp et al.(2001) yaptığı hidrojen depolama uygunluğu hakkında yaptığı çalışmalar doğrultusunda, hem gözeneksiz malzemeler hem de yüksek mikro gözenek hacimli ve yüksek yüzey alanlı malzemelerde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda en yüksek depolama kapasitesine karbon örneklerine ulaştıklarını bildirmişlerdir^[69].

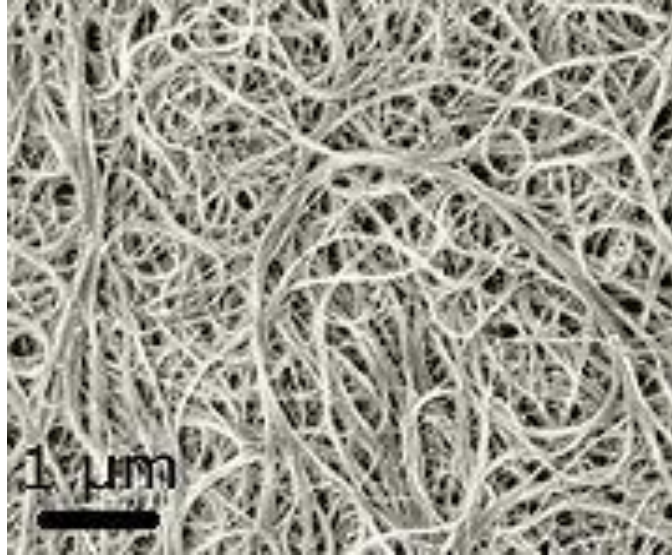
Bu çalışmalardan sonra, son yıllarda karbon nanotüpler ile hidrojen depolamasına ait çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle karbon nanotüp-hidrojen ilişkisi hidrojenin taşıtlarda kullanımına yönelik araştırmalar için incelenmeye başlanmıştır. (Schwartz, 1993; Chahine and Bose, 1994; Hynek et al., 1997; Dillon and Heben, 2001) ^[70]

Yüksek yüzey alanına ve düzgün geometriye sahip olan karbon nanotüpler yüksek hacimlerde hazırlanmaya, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin hazırlanması yöntemleri hakkındaki çalışmalara ivme kazandırılmıştır. Yapılan bu çalışmalarla birlikte, karbon nanoyapıların çok iyi elektriksel ve ısıl iletkenlik gösterdikleri kanısına ulaşılmıştır. (Gordeev et al., 2001; Chung, 2001; Rao et al., 2004; Ajayan et al., 1997; Berber et al., 2000a, 2000b; Tsang et al., 1993-1994; Mackie et al., 2000)

Nanotüpler, sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahip nano yapılardır. Fiziksel olarak tek katmanlı ve çok katmanlı olarak 2 temel sınıfa

ayrılabilen karbon nanotüplerin, özellikle esneme altında dikkate değer oranda kırılmama özellikleri onları gelecek yüzyıl teknolojisinin gelişmeler vazgeçilmezlerinden yapmaktadır.

İdeal bir nanotüp, düzgün bir silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir. Nanometrik alanda, silindir yapısı mikronun onda biri uzunluğunda olabilir.



Şekil 3.12.1. SEM(Taramalı elektron mikroskobu) ile elde edilmiş karbon nanotüp demeti görüntüsü

Karbon nanotüpler, uzay teknolojisi alanında kullanılan karbon fiber malzemeler gibi sağlam ve esnek olmasının yanı sıra, basınca çok daha dayanıklı ve daha fazla esneklik gösterebilirler. İçerisine eklendiği malzemedeki %25'e varan dayanıklılık artışı gözlenebilmektedir. Bir kurşun kalemin yarısı kadar genişliğe sahip karbon nanotüp, 40000 kg.dan fazla yük taşıyabilmektedir. Ayrıca nanotüplerin bu özellikleri, sahip olduğu diğer fiziksel özelliklerle birleştirilerek farklı ihtisas alanlarında kullanımına olanak

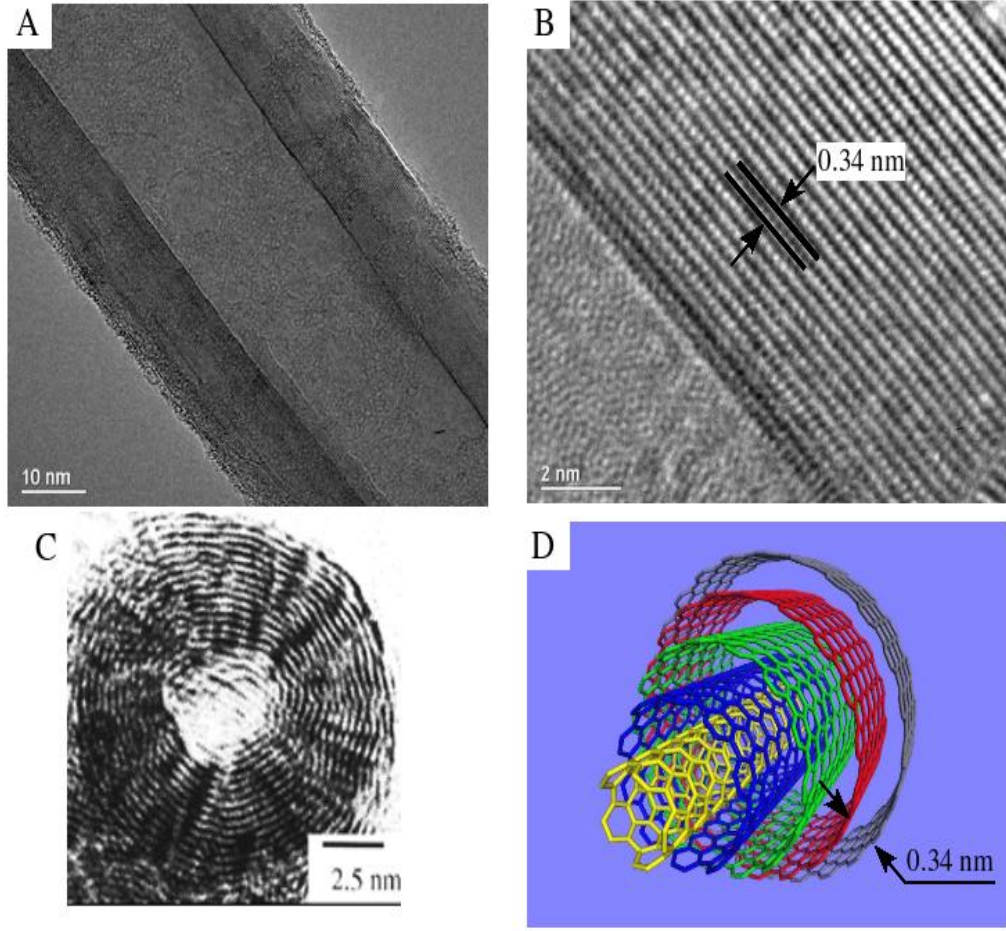
sağlamaktadır. Örneğin, plastiğe katılarak plastiğin iletkenlik özelliği artırılabilen, bu iletken plastikler otomotiv sektöründe elektrostatik boya imalatında kullanılabilir. Nanotüpler sayesinde üretilen bu boya çeşidi, otomotiv sektöründe spreysel boya yerine kullanılarak, boya tasarrufuna büyük ölçüde katkı sağlamaktadır^[71].

Malzemelere yüksek emisyon özelliği kazandırabilen nanotüpler, hidrojeni rahatça emdiği için enerji üretiminde rahatlıkla kullanılabilir. Bu özellikleri sayesinde nanotüpler, hidrojen depolamasında kullanılan önemli nano yapılar.

Teorik çalışmalar, karbon nano yapılarının oldukça fazla hidrojen soğurma kapasitesine sahip olduğunu göstermekte; deneysel çalışmalar, bu miktarın %0 ila %10 arasında olduğunu ortaya koymaktadır. Nanotüplerdeki bu özellik nanotüplerde var olan karbonun gözenekli yapısından, gaz ve karbon atomları arasındaki etkileşimin varlığından kaynaklanmaktadır.

Karbon nanotüpler gözenekli ve yüzey alanı oldukça yüksek malzemeler olması hasebiyle, hidrojenin depolanmasında, diğer depolayıcılara göre daha küçük alanda daha fazla miktarda hidrojen depolayabilir. Tahmini olarak, 1 gramında 3000 m² yüzey alanı

bulunabilmektedir^[72].

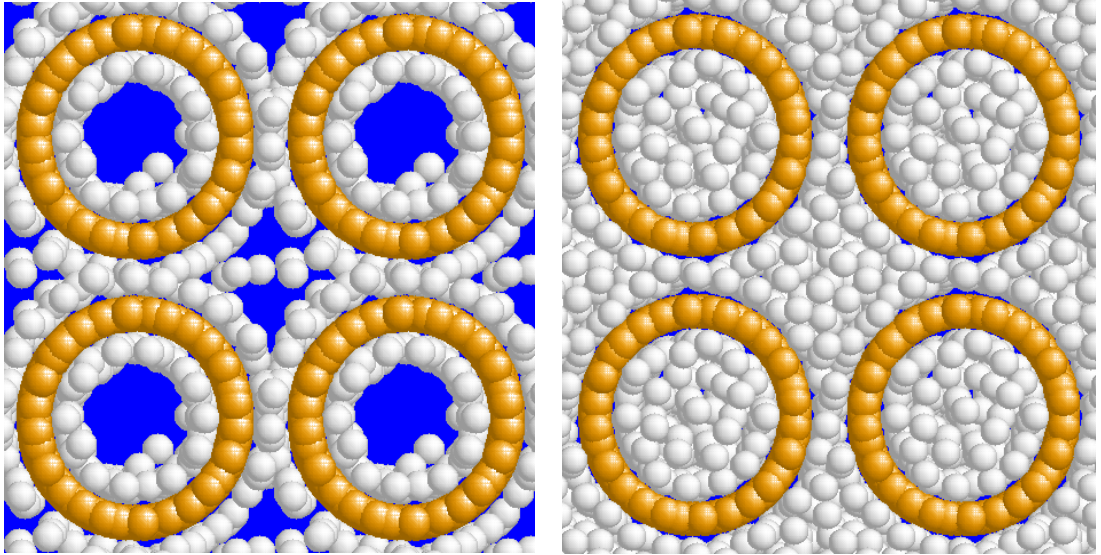


Şekil 3.12.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp. A: TEM Görüntüsü B: Yüksek Çözünürlüklü Yanal TEM Görüntüsü C: TEM Ön kesit Görüntüsü D: Çok Duvarlı Karbon Nanotüpün Şematik Yapısı (Kiselev ve Zakharov 2001, Miki-Yoshida et al. 2004)

Hidrojeni soğurma yeteneği olan maddelerle hidrojenin arasında oluşan bağ kovalent bağdır. Yani yüksek kuvvete sahip bir bağ meydana gelmektedir. Bu şekilde kuvvetli bir bağın çözülmesi ve hidrojenin enerji üretiminde kullanılabilmesi için gerekli olan sıcaklık değeri: 500 K. civarındadır. Nanotüpler yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı yapılar

olduğundan bağı çözülmesi durumunda yapılarını koruyabilirler. Bu durum hidrojenin kimyasal olarak soğurulmasıdır.

Hidrojenin soğurulmasında ticari uygulamalarda kullanılan yöntem ise, fizikseldir. Hidrojen moleküllerinin soğurulduğu malzemenin yüzeyine yakın ve sabit durmasını sağlayan bağı zayıftır. Bu nedenle depolama yapılabilmesi için düşük sıcaklık ve yüksek basınç gereklidir. (-196 °C, sıvı nitrojen) Depodan çıkış sıcaklığı ise çoğunlukla oda sıcaklığında olduğundan bu yöntemin ticari uygulamalarda daha çok kullanıldığı gözlemlenmektedir. Ancak karbon nanotüplerle hidrojen depolamasının bir dezavantajı varsa, o da nanotüplerin halen yüksek maliyetlerle (yaklaşık 1000\$ civarında) ve zor yapılabilirliği ve bu sebeple çok miktarda üretimin gerçekleştirilememesidir^[73].

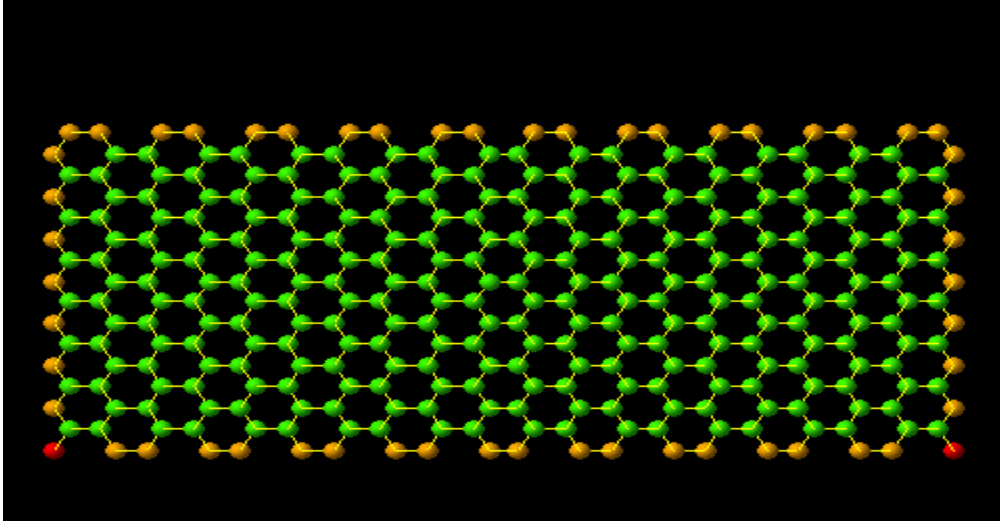


1 Bar

70 Bar

Şekil 3.12.3. Hidrojen Depolanmasında Basıncın Etkisi

Karbon nanotüp, bal peteğini andıran atom düzleminin bir silindir üzerine kusursuz oluşturmaksızın kesiksiz olarak sarılmış bir şekil gibi düşünülebilir.

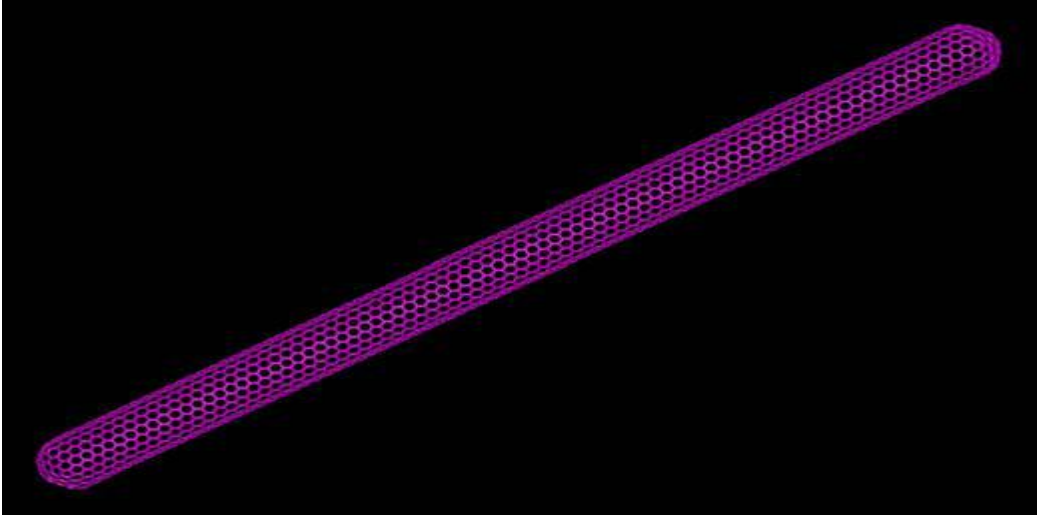


Şekil 3.12.4. Şematik Graphene Görüntüsü

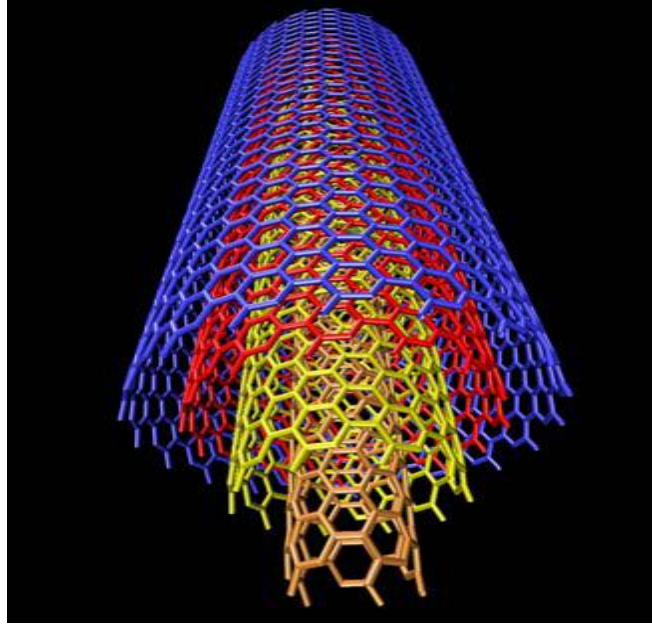
Bir nanotüpün çapı birkaç nm değerindedir. Yapısal özellikleri üzerinde değişiklik yapılarak iletken ve yarı iletken olabilirler. Bunun yanısıra, nanotüplerin ısı iletkenlikleri oldukça yüksektir. Bu özelliklerini, tek boyutlu denebilecek kadar küçük boyutlara sahip olmalarından dolayı kazanmışlardır. Nanotüplerin, elmas dahil tüm malzemelere göre daha iyi ilettiği bilinmektedir.

Nanotüpler, tüp eksenine karşı son derece sağlamdırlar ve hasar görmeksizin mukavemet gösterebilirler. Küçük çaplı (yaklaşık 1-2 nanometre) tüplerden oluşturulmuş bir demeti koparabilmek için uygulanan çekme kuvvetinin büyüklüğü yaklaşık 36 gigapascal ölçüsündedir. Yani şu zamana kadar bilinen en sağlam malzemelerden daha sağlam olduğu görülmüştür. Nanotüp lifler gerilmeye karşı en sağlam yapılardır.

Günümüzde nanotüpler, lazer ile ve gaz yöntemi ile (erimiş yüzeydeki metan ya da karbondioksit gazına hidrokarbon püskürtme) üretilmektedirler.



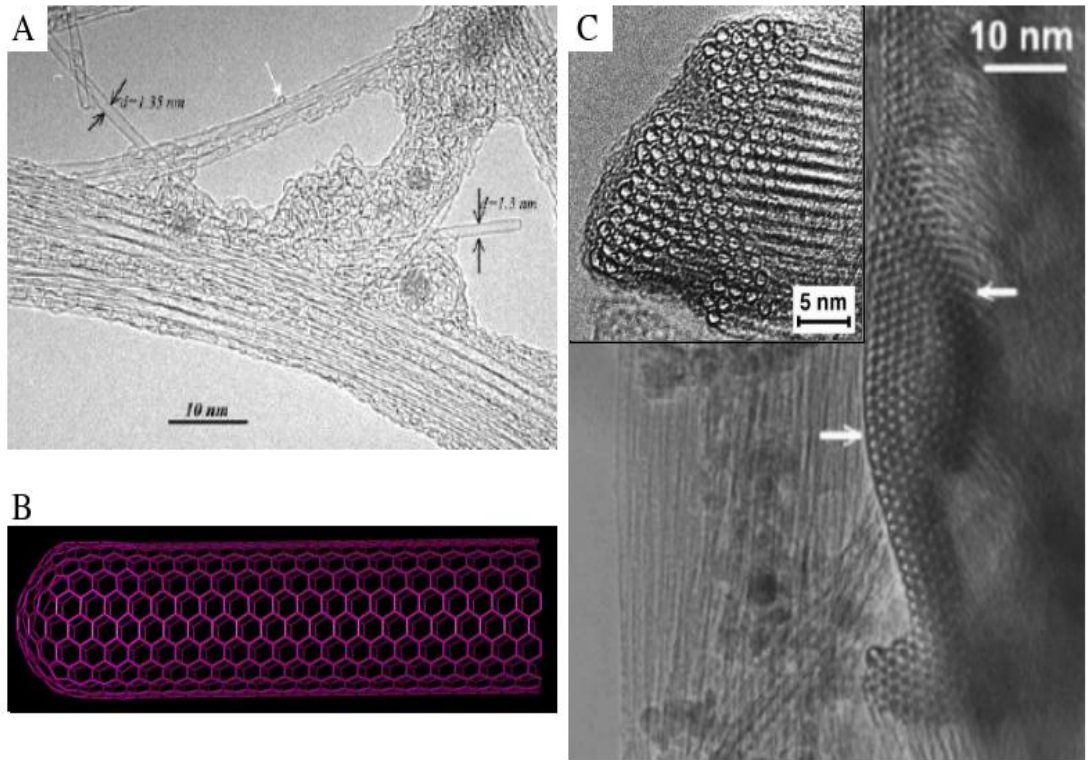
Şekil 3.12.5. Tek duvarlı bir karbon nanotüpün şematik görüntüsü



Şekil 3.12.6. Çok duvarlı bir nanotüpün şematik görüntüsü

Çok duvarlı karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüplere göre daha az kusursuzluğa sahiptirler. Çok duvarlı karbon nanotüpler nanometrenin 10'lu katları kadar çap, 100'lü katları kadar uzunluğa sahiptirler.

Tek duvarlı bir karbon nanotüpü, tek bir grafit tabakasının her iki tarafında bulunan fulleren uçları ile kendi etrafında döndürülerek elde edilmektedir.



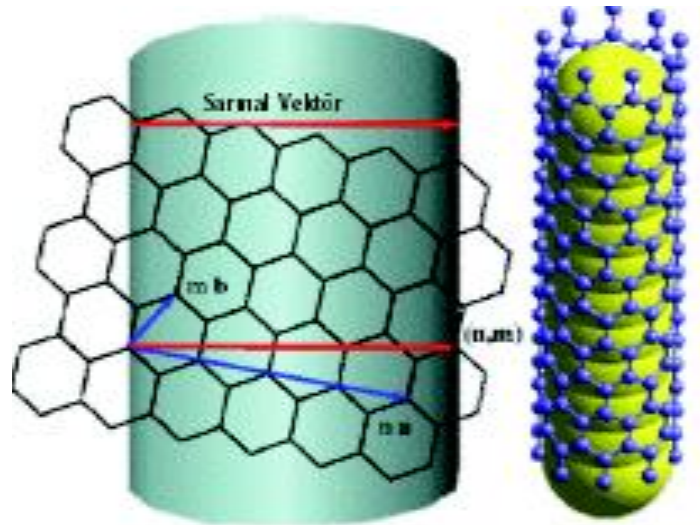
Şekil 3.12.7. Tek duvarlı karbon nanotüp.A: Çeşitli yanürünlerle beraber tek katmanlı karbon nanotüplerin TEM (Transmisyon elektron mikroskobu) görüntüsü, B: Tek duvarlı karbon nanotüplerin şematik yapısı, C: Tek Duvarlı karbon nanotüp demetleri (Colomer et al. 2002, Eklund et al. 2002, Terrones 2003, <http://cohesion.rice.edu/naturalsciences/smalley/> 2007)

Tek duvarlı nanotüp, temel silindirik yapı olarak düşünülduğünde, tek duvarlı nanotüplerin çok duvarlı nanotüplerin yapıtaşını oluşturduğu kanısı ortaya çıkar.

Birçok teorik çalışma ile tek duvarlı nanotüplerin özellikleri keşfedilmektedir. Nanometrik boyutlardaki ilk karbon teli 1970'li yıllarda Fransa'da Orleans Üniversitesinde doktora tezi çalışmasında Morinobu Endo hazırlamıştır. Daha sonra 1993'te tek duvarlı nanotüplerin elde edilmesi ile, karbon nanotüp konusundaki çalışmalara hız verilmiştir^[74].

İlk aşaması 1970'lere dayanan karbon nanotüp çalışmaları sayesinde, bu nano yapılarda birçok fiziksel, kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğu bulunmuştur.

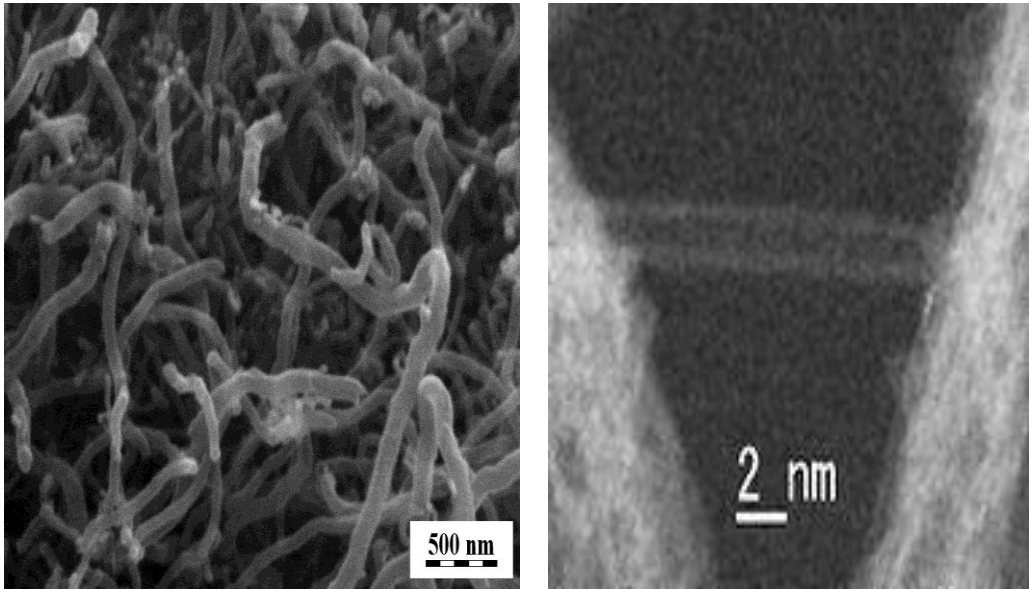
Tek Duvarlı karbon nanotüp; genellikle 0,4-20 nm çapında, 100 nm-10 micrometre uzunluğunda, çok duvarlı karbon nanotüp ise, 4-30 nm. çapında en çok 1 micrometre uzunluğunda olmaktadır. Tek atom kalınlığında olabilen tek duvarlı nanotüp, genellikle az sayıda (10-40 arasında) karbon atomu içerir^[75].



Şekil 3.12.8. Karbon nanotüpün atomik yapısı

Yukarıdaki şekilde bal peteği görünümünde atom tabakası- Karbon atomları altıgenlerin köşelerinde yer alıyor. Karbon nanotüp tabakanın bir silindir üzerine sürekli bir şekilde sarılmasıyla elde edilir.

Yüksek çözünürlü mikroskopi teknikleriyle karbon nanotüplerin yapısı araştırılmaktadır. Bu deneyler sonucunda nanotüplerin, kristal grafitlerden oluşan hegzagonal örgüdeki karbon atomlarının oluşturduğu silindirik yapılar olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.12.9. SEM Mikroskobunda defalarca büyütülmüş nanotüp partiküllerinin içyapıları

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (USA, DOE) tarafından hidrojenin taşıtlarda ekonomik olarak kullanılabilmesi için ağırlıkça 62 kg

H_2/m^3 depolama kapasitesi hedefine ulaşmak için karbon nanotüplerinin hidrojen depolama kapasiteleri hem deneysel hem de simülasyon çalışmaları ile araştırılmıştır^[76](Yang 2003 Goddard et al. ,2003, Darkrim et al. ,2002).

3.12. Nanotüplerin Basınç Dayanımı

Basınç dayanımının nanotüp ve nanocompozitler üzerindeki etkisini deneysel olarak ilk çalışan Rosen'dır. Fiber polimerler üzerinde yapılan deneyler nanotüp karakteristiklerini incelemeye büyük bir adım olmuştur.

Nanotüp biriminde meydana gelebilecek en küçük uzunlamasına artış, nanotüp sertliğini etkilemektedir.

$$\sigma_c = \sigma_y / \Phi_0$$

$$\sigma = G_{12c} / (1 + \Phi / \gamma)$$

$$\gamma = \sigma_y / G_{12c}$$

σ_c —————> Basınç Kuvveti

σ_y —————> Kesme Kuvveti

En eski ve en çok kullanılan potansiyel ifadelerinden biri Lennard-Jones potansiyelidir.

$$\Phi(r_{ij}) = K \mu \left(\left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^m \right)$$

$$K = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)}$$

Burada $\Phi(r_{ij})$ birbirlerine mesafesi r olan i ve j atomlarının arasındaki potansiyeldir.

Buna ek olarak α potansiyeline olan uzaklık ve μ potansiyel enerjinin minimumundaki enerjidir.

Van der waals güçlerinden olan london teorisi için $n=12$ ve $m=6$ dır.

3.13. Kıyaslamalar:

Gaz fazında hidrojenin karbon nanoyapıları üzerinde depolanmasına ait teorik çalışmalar nanotüplere ait özelliklerin anlaşılmasında önemli olmuştur. 2001 yılından itibaren gaz fazındaki hidrojen ile karbon nanotüplerine ait simülasyonlar yapılmıştır. ^[55] (Lee and Lee, 2000; Lee et al., 2000, 2001a, 2001b; Ma et al., 2001; Tada et al.,2001; Baulischer, 2000, 2001).

Nanotüp boşlukları ve geometrisi üzerinde çalışıldığında, simülasyonlarla hedeflenen %6'lık depolama kapasitesine ulaşılabileceği gösterilmiştir. Ancak bunun için daha büyük çapta nanotüplere ve tüpler arasında daha büyük boşluklara ihtiyaç olduğu Yin et al.(2000) tarafından belirtilmektedir^[56].

Tüplerin uçlarının açılması ile yüzey alanı artırarak, bu durum ise depolama kapasitesinde yükselmeye neden olmaktadır. Son yıllarda karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen depolanmasına ilişkin yapılan simülasyon çalışmaları ile ilgili karşılaştırma çizelge 3.1. de verilmiştir.

Çizelge 3.13.1 den de anlaşılacağı gibi düşük sıcaklık veya yüksek basınç şartlarında karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Bu teorik hesaplamalar doğrultusunda karbon nanotüplerinin iyi bir hidrojen depolayıcısı olup olmadığı ile ilgili deneysel çalışmalara ihtiyaç duyulmuştur.

Çizelge 3.13.1. Karbon nanotüplerde hidrojen depolamasına ait son dönemde rapor edilen teorik sonuçlar (Liu ve Cheng'ten 2005)

Örnek	Çap (nm)	Sıcaklık (K)	Basınç (Mpa)	Depolama Kapasitesi	Kaynak
Karbon nanotüp	-	293	10	0,6	Guay et al
Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	2,719	77	4	9,5	Zhang et al 2003
Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	2,719	300	20	1,0	Zhang et al 2003
Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	1,17	293	10	3,4	Volpe ve Cleri,2003

Li Yüklendi	-	Oda	50 bar	6,0	Deng et al
Tek Duvarlı		Sıcaklığı			2004
Karbon Nanotüp		s			

3.15. Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Depolaması

Çalışmalarının Sonuçları

Hidrojen, karbon nanotüplerinde iki olası yerde depolanabilir. Bunlar tüpler arasındaki boşluklar ve eğer uçları açık ise tüplerin içidir. Uçları fullerenlerle kapatılmış halde bulunan karbon nanotüplerinin uçlarının açılması ile artacak yüzey alanına bağlı olarak hidrojen depolanması yüzdesinin artması mümkündür. (Rzepka et al.1998;.Anson et al, 2004a, 2004b)

Son yıllarda karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen depolanması üzerine deneysel pek çok çalışma yapılmıştır. (Dillon et al., 1997; Skolnik, 1997a, 1997b; Schlapbach et al., 2000;Nutzenadel et al., 1999; Tanaka et al., 1999; Zidan et al., 2001) 2000 yılına kadar yapılan çeşitli deneysel çalışmalara ait karşılaştırmalı sonuçlar Çizelge 3.2. de verilmiştir^[77].

Çizelge 3.14.1 Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Depolaması Çalışmalarının Sonuçları (1997-2000)

Tip	Basınç (Mpa)	Sıcaklık (K)	%H ₂ Ağırlıkça	Kaynak
Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	0,04	133	5-10	Dillon et al 1997
Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	0,32	80	7,7	Ye et al,1999
Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	12	298	4,2	Liu et al,1999
Li yüklenmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	0,1	473-673	14	Chen et al 1999
Karbon yüklenmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	0,1	473-673	20	Chen et al 1999

Karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen depolanmasına ilişkin yapılan çalışmalara ait örnekler, literatürde çok miktarda bulunmamaktadır. Çizelge 3.3. te 200 yılına ait yüksek depolama kapasiteleriyle ilgili deneysel çalışmaların değerlendirilmesi yer almaktadır.

Çizelge 3.14.2. Karbon nanotüpler üzerinde hidrojen depolama çalışmalarının değerlendirilmesi (2000) (Darkrim et al. 2002'den değiştirilerek)

Kaynak	Nanotüp Çeşidi	Hidrojen Depolama % (ağırlıkça)	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)
Yin et al. (2000)	TDKNT	6.5	300	16
Wu et al.(2000)	ÇDKNT	0.25	300	0.1
Yang (2000)				
Pinkerton et al. (2000)	K yüklenmiş ÇDKNT	1.8	300	0.1
Li et al.(2001)	ÇDKNT	5	300	10
Poirier(2001)				
Quikun(2002)				
Kajiura et al. (2003)	TDKNT	0.43	Oda sıcaklığı	8
Shaijumon ve Ramaprabhu	ÇDKNT	3.3	298	100 bar

(2003)

Hou et al. ÇDKNT 4.6 293 13

(2003)

Zhou et al. ÇDKNT 0.45 77 10

(2003)

Basca et al. TDKNT 0.5 Oda Sıcaklığı 10

(2004)

Poirier et al. TDKNT 0.2 Oda Sıcaklığı 1 bar

3.15.Karbon Nanotüplerin Karşılaştırmalı Özellikleri

ÖZELLİK	TEK KATMANLI KARBON NANOTÜP	DİĞER ÖZELLİKTE MALZEMELER
Ebadı	0.6-1.8 nm. civarında	Elektron Demeti ile 50 nm.x 5 nm. ebadında çizgiler oluşabilir.
Yoğunluk	1.33-1.40 g/cm ³	Alüminyum:2.7 g/cm ³
Gerilme Mukavemeti	45 GPa.	En sağlam çelik alaşımları 2GPa'da kopar.
Esneklik	Düğüm Yapılabilecek kadar esnek	Metaller ve karbon fiberler kırılır.
Akım Taşıma Kapasitesi	1 Gigaamper/cm ²	Bakır teller 1 megaamper/cm ² de yanar.
Isı İletimi	Oda Sıcaklığında 6000 W/mK.	Saf elmas:3320W/mK.
Sıcaklığa Dayanıklılık	Havada 750 °C, vakumda 2800 °C' ye kadar	Mikroçiplerdeki metal teller:600-1000 °C'de erir.
Maliyet	1500 \$/gr.	Altın:

1nm=10⁻⁹ m.

1GPa=10⁹Pa.

1Pa=1N/m²

SONUÇ

Nanotüpler konusundaki çalışmalar ve bulgular, 1990lı yılların başından beri büyük bir gelişme göstermiştir. Nanotüplerin elde edilme yöntemlerinin artması ve gelişmesiyle, istenilen boyut ve şekilde nanotüpler elde edilebilmektedir.

Nanoteknolojinin çok sayıda bilim dalının çalışma konusu olması ve teknolojinin çok geniş bir spektrumunda yer alması nedeni ile disiplinler arası çalışmaları gerektirmektedir.

Ayrıca nanoteknoloji içerisinde karbona dayalı malzemelerin öneminin gözardı edilemeyeceği gerçeğine dayanılarak karbon ve karbon yapılı nanomalzemelere de tez kapsamında değinilmiştir. Nitekim; nanotüpler, pek çok farklı malzemenin ayrı ayrı gösterdikleri birçok özelliği tek başına bünyesinde toplamaktadır. Bu sayede, nanoteknoloji karbonun yapısal özelliklerinden dolayı; özellikle karbona dayalı nanomalzemelerde ilerleme alanları bulmaktadır. Çünkü karbona dayalı yapılar çok daha sağlam ve yüksek elastikiyet göstermektedir.

Nanotüpler daha pek çok mekanik ve fiziksel özellikler göstermektedir. Bunlara örnek olarak, nanotüplerin çok sağlam olması ve yüksek elastikiyet göstermesi, plastiğin nanotüplerle katkılanmasıyla iletken elde edilmesi özelliklerini verebiliriz.

Keşfedilen özellikleri ile ileri teknoloji malzemeleri arasında önemli bir yer alan nanotüplerin, daha pek çok ilginç fiziksel özellikler göstereceği beklenmektedir. Bu konudaki çalışmalar gittikçe artan bir yoğunlukta sürmektedir.

Dünyada çalışmalarına henüz başlanmış ve sayılı ülkede çalışılıyor olan nanoteknoloji-hidrojen depolama ilişkisi, bahse konu tezin yapı taşı meydana getirmiştir.

Bu tez çalışmasında önümüzdeki yıllarda her alanda etkilerini gösterecek olan nanoteknoloji hakkında yapılan çalışmalar ve bu çalışmaların ana temalarının incelenmiş olmasının yanı sıra nanoteknoloji, nanoteknolojinin en önemli kollarından biri olan nanotüpler, nanotüplerin elde edilmesi ve fiziksel özellikleri anlatılmıştır.

REFERANSLAR

1. Carpetics C.Peschka W. Int. J. Hydrogen Energy 5.5. 539-554,1980
2. Carperics C. Peschka W. 1st World Hydrogen Energy Conference, Paper 9c-45,1976
3. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. J Am Dent Assoc 2003; 134: 1382-90.
- 4.Sefa Kocabas, "Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Doktora Tezi, 2006
5. B.Sadanadan a, T. Savage a, S. Bhattacharya a, T. Tritt a, Alan Cassell b, M. Meyyappan b, Z.R. Daic, Z. L. Wang c, R. Zidan d and A. M. Rao a, J.nanoscience and nanotechnology, 3 99 (2003).
6. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D. S. Bethune and M.J. Heben Nature, 386 (1997). 377.
7. Quinn DF. Supercritical adsorption of 'permanent' gases under corresponding states on various carbons. Carbon 2002;40(15): 2767-73.
8. Bilim Teknik Dergisi Ağustos-2005 Ekim
9. <http://www.calstatela.edu>
- 10.<http://e-drexler.com/>
- 11.<http://www.nanosysinc.com/>
- 12.Darkrim F.L, Malbrunot P, Tartaglia G.P, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27, 193-202

13. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl: *Science*, 1992, 258, 1474–1476.
14. H. Zengin, W. S. Zhou, J. Y. Jin, W. R. Czerw, D. W. Smith, L. Echegoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger and J. Ballato: *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1480–1483.
15. Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang and X.-C. Zhang: *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 975–977.
16. T. Kuzumaki, O. Ujiie, H. Ichinose and K. Ito: *Adv. Eng. Mater.*, 2000, 2, 416–418.
17. <http://www.ovta.org/guestbook/>
18. <http://www.ircourses.org/bruce.html>
19. <http://www.almaz.com/nobel/chemistry/1996b.html>
20. B. Bhushan (ed.), *Springer handbook of nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004).
21. http://www.screaming.net/cgi_bin/
22. N. Camaioni, L. Garlaschelli, A. Geri, M. Maggini, G. Possamai and G. Ridolfi: *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2065–2070.
23. www.yildiz.edu.tr/~gdereli/lab homepage
24. <http://matsci.annualreviews.org>
25. M. Yudasaka, T. Ichihashi, D. Kasuya, H. Kataura, S. Iijima, *Carbon*, 1273, 2003
26. K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, C. Journet, P. Bernier, M. Lamy de La Chapelle, O. Chauvet, S. Lefrant, *Carbon*, 40, 1765, (2002).
27. www.sciencedirect.com
28. P. Ordejón, *Computational Materials Science* 12, 157-191, (1998).
29. Milciuviene, S.; Milcius, D. ve Praneviciene, B. (2006); "Towards hydrogen

economy in Lithuania”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, Issue 7, s. 861-866.

30. Sahin, Sümer (2006); “Nükleer Hidrojen Üretimi”, III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Bildiri Kitabı, Der. Beyeç Görgün ve Sezen Alagöz, s. 123-128.

31. TO (2005); Hidrojen Enerji Sistemleri ve Türkiye Açısından Önemi, Yayın No: 2005-27, İstanbul.

32. Tübitak (2006); Avrupa Teknoloji Platformları Durum Raporu, Avrupa Birliği Çerçeve Programları Müdürlüğü, Mayıs, Ankara

33. Zegers, P. (2006); “Fuel cell commercialization: The key to a hydrogen economy”, Journal of Power Sources, Vol. 154, Issue 2, s. 497-502.

34. Bockris, J. O’M. (1999); “Hydrogen economy in the future”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 24, Issue 1, s. 1-15.

35. Forsberg, Charles (2005); “Futures for Hydrogen Produced Using Nuclear Energy”, Progress in Nuclear Energy, Vol. 47, No. 1-4, s. 484-495.

36. Clark, Woodrow W. II ve Rifkin, Jeremy (2006); “A green hydrogen economy”, Energy Policy, Vol. 34, Issue 17, s. 2630-2639.

37. C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, and M.S. Dresselhaus, “Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature”, Science, 286, 1127-1129 (1999).

38. H. Cheng, C. Liu, F. Li and H-T. Fang, “Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage”, Lu G. Q. (Editor), Nanoporous Materials: Science and Engineering, 2004. p 263.

- 39.S. Satyapal, J. Petrovic and G. Thomas, "Gassing Up with Hydrogen", Scientific Amerikan, Nisan 2007.
- 40.<http://www.physics.iitm.ac.in/~ramp/nano-pics.html>
- 41.<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kikan2002/kikan2002.html>
- 42.<http://cobweb.ecn.purdue.edu/~catalyst/Carbon20Nanotubes/Catalytic20Synthesis%20of%20Carbon%20Nanotubes.htm>
- 43.<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/nanotube/nanotube.html>
- 44.<http://www.nanotech-now.com/nanotechnology-art-gallery.html>
- 45.Yin Y.F, Mays T, McEnaney B, Langmuir, 1999,15, 8714-8718
46. McDowall ve Eames, 2006: 1243)
47. Çıracı, S., 2005. Nanoteknolojide yeni ufuklar, Bilim ve Teknik Dergisi.
48. Gürbüz, G. B., 2002. Nanoteknoloji ve mezoskopik, Yüksek Lisans Tezi, _T.Ü.
49. Erkoç, S., 2007. Nanobilim ve Nanoteknoloji, O.D.T.Ü. Bilim ve Toplum Kitapları Dizisi, Ankara.
50. Price RB, Ehrnford L, Andreou P, Felix CA. Comparison of quartz-tungsten-halogen, lightemitting diode, and plasma arc curing lights. J Adhes Dent 2003; 5: 193-207.
51. Lutz F, Ralph WP. A classification and evaluation of composite resin systems. Oper Dent 1983; 50: 480-6.
52. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr.Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. Oper Dent. 1994;19:26-32.
53. Coffey O, Ray NJ, Lynch CD, Burke FM, Hannigan A. In vitro study of surface microhardness of a resin composite exposed to a quartz-halogen lamp. Quint Int 2004; 35: 795-800.

54. Chung KH. The relationship between composition and properties of posterior resin composites. *J Dent Res* 1990; 69: 852-60.
55. Chersoni S, Lorenzi R, Ferrieri P, Prati C. Laboratory evaluation of compomers in class V restorations. *Am J Dent* 1997; 3: 147-51.
56. Moodley D, Grobler SR, Rossouw RJ, Oberholzer TG, Patel N. In vitro evaluation of two adhesive systems used with compomer filling materials. *Int Dent J* 2000; 50: 400-6.
57. Garcia-Godoy F, Rodriguez M, Barberia E. Dentin bond strength of fluoride-releasing materials. *Am J Dent* 1996; 9: 80-2.
58. Dayangaç B. Kompozit rezin restorasyonlar. Ankara: Öncü Basımevi, 2000, Sayfa
59. Türker, L., *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (10), 1115-1119, 2003.
60. Darkrim, F., Levesque, D., *J.Phys.Chem.B*, 104(29), 6773-6776, 2000.
61. Liu, C., Fan, Y.Y., Liu, M., Chong, H.T., Cheng, H.M., Dresselhaus, M.S., *Science*, 286(5442), 1127-1129, 1999.
62. Chahine, R., Bénard, P., *Hydrogen Energy Progress XII*, Ed. By Bolcich, J.C., Veziroglu, T.N., (Int. Assoc. Hydrogen Energy, Coral Gables), 979-986, 1998.
63. Barbir, F., www.iahe.org, 2003.
64. Dinçer, I., Technical, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 265-285. 2002.
65. Kruger, P., Blakeley, J., Leaver, J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(8), 795-802, 2003.
66. <http://www.qtw.com/home.shtml>
67. Agarwal, R.K., Noh, J.S., Schwarz, J.A., Davini, P., *Carbon*, 25(2), 219, 1987.
68. Noh, J.S., Agarwal, R.K., Schwarz, J.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 693-700, 1987.

69. Young, K.S., Proc. Society of Automotive Engineers 911703, 69-72, 1991.
70. Young, K.S., Int. J. Hydrogen Energy, 17(7), 505-507, 1992.
71. Meregalli, V., Parinello, M., Applied Physic A, 72(2), 143-146,2001.
72. Hafner, J.H., Bronikowski, M.J., Azamian, B.R., Nikolev, P., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Smith, K.A., Smalley, R.E., Chem.Phys.Lett., 296(1-2), 195-202, 1998.
73. Bae, D., Bok, J., Choi, Y.C., Choi, Y.G., Frauenheim, T., Kim, N., Lee, S., Lee, Y., Nahm, K., Park, K., Park, Y., Yu, S., Synthetic Metals, 113, 209-216, 2000.
74. Mormillan, M., Veziroglu, T.N., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 141-179, 2002.
75. Kruger, P., Blakeley, J., Leaver, J., Int. J. Hydrogen Energy, 28(8), 795-802, 2003.
76. Agarwal, R.K., Noh, J.S., Schwarz, J.A., Davini, P., Carbon, 25(2), 219, 1987.
77. Noh, J.S., Agarwal, R.K., Schwarz, J.A., Int. J. Hydrogen Energy, 12, 693- 700, 1987.