

**KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE
HİDROJEN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Sefa KOCABAŞ

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Doktora Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

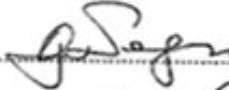
ZONGULDAK

Eylül 2006

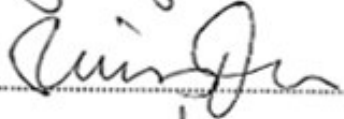
KABUL:

Sefa KOCABAŞ tarafından hazırlanan "KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE
HİDROJEN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma jürimiz
tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 22 / 09 / 2006

Başkan: Prof. Dr. Gülşen DOĞU (Gazi Ü.)



Üye : Prof. Dr. Timur DOĞU (ODTÜ)



Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)



Üye : Prof. Dr. Türkan KOPAÇ (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)



Üye : Yrd.Doç.Dr. Jülide YENER (ZKÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. / / 2006



Prof. Dr. İhsan TOROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE HİDROJEN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Sefa KOCABAŞ

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ

Eylül 2006, 161 sayfa

Bu çalışmada dinamik bir yöntemle tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) üzerinde hidrojen adsorpsiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Puls kromatografik yöntem kullanılarak farklı sıcaklıklarda (35-200°C) dolgulu kolonlar üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonu moment analizi ile incelenmiştir. Örneklerin yüzey alanlarını ve adsorpsiyon kapasitelerini artırmak amacı ile kimyasal ve ısıtma yöntemleri ve paladyum yüklemesi ile yapısal değişiklikler gerçekleştirilmiş, volümetrik yöntemlerle yüzey alanı değişimleri, azot ve hidrojen adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) belirlenmiş ve bu değerlerde artan sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş gözlenmiştir. 35 °C’de SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri sırası ile 0.00167, 0.00032 ve 0.00053 m³/kg olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta

ÖZET (devam ediyor)

örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri ise sırası ile 0.00086, 0.00017 ve 0.00467 m³/kg'dır. Ancak paladyum yüklenmiş örneklerde artan sıcaklığa bağlı olarak artış gözlenmiş ve bu durum paladyumun hidrojen atomlarını düzgün bir biçimde adsorplanacak kısımlara dağıtmasına bağlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon denge sabiti (K_E) değeri 0.01 m³/kg değeri ile paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde 200°C'de elde edilmiştir. Tüm örneklerde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklarda eksenel dağılım katsayıları bulunmuş ve artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Saf SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiş, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon hız sabitleri artmış, 200°C'de SWCNT örnekleri için 0.006 cm³/g.s olan adsorpsiyon hız sabiti değeri, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için aynı sıcaklıkta 0.14 cm³/g.s olarak bulunmuştur. 77.4 K'de hem saf örneklerde, hem de yapısal değişikliğe uğratılmış örneklerde azot ve hidrojen adsorpsiyonuna ait veriler BET ve Langmuir adsorpsiyon izotermeleriyle karşılaştırılmış, izoterm parametreleri belirlenmiştir. Orijinal SWCNT örneklerinde 190 m²/g olan BET yüzey alanı ısıtılımlarla yaklaşık on katı artırılmış ve 2230 m²/g'lık bir değere ulaşılmıştır. Belirli bir sıcaklıkta yapılan ısıtılımlarla kolay biçimde yüzey alanı artırılmasının mümkün olduğu ve aynı zamanda safsızlıkların da uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. En yüksek hidrojen adsorpsiyonu kapasitelerine ısıtılımdan geçmiş tek duvarlı karbon nanotüplerinde ve paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüplerinde ulaşılmış ve sırası ile % 1.04 ve 1.66 hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermeleri, Karbon nanotüpleri
Hidrojen depolama

Bilim Kodu: 405.04.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE INVESTIGATION OF HYDROGEN ADSORPTION ON CARBON NANOTUBES

Sefa KOCABAŞ

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Türkan KOPAÇ

September 2006, 161 pages.

The aim of this work was to investigate the hydrogen adsorption on single walled (SWCNT) and multi walled (MWCNT) carbon nanotubes by a dynamic technique. Argon and hydrogen adsorption in packed beds were investigated with a puls-chromatographic method at different temperatures (35-200°C) by moment analyses. Chemical, thermal treatments and palladium loading on samples were done in order to increase the specific surface area and adsorption capacities. Changes at surface area, nitrogen and hydrogen adsorption isotherms were identified by a volumetric technique. Adsorption equilibrium constants (K_E) for argon adsorption on SWCNT, MWCNT and palladium loaded CNT samples were determined and found out that values were decreasing with an increase in temperature. Adsorption equilibrium constants (K_E) of argon adsorption on SWCNT,

ABSTRACT (continued)

MWCNT and palladium loaded SWCNT at 35 °C were found as 0.00167, 0.00032 and 0.00053 m³/kg respectively. At the same temperature, adsorption equilibrium constants (K_E) of hydrogen on the samples were found as 0.00086, 0.00017 ve 0.00467 m³/kg respectively. On the other hand adsorption equilibrium constants (K_E) for hydrogen on palladium loaded SWCNT samples were increased with an increase in temperature, which was due to the effect of distribution of hydrogen atoms uniformly on adsorption sites of palladium. The highest (K_E) value (0.01 m³/kg) value obtained at 200°C on palladium loaded SWCNT samples. Axial dispersion coefficients (Da) for hydrogen adsorption were calculated for all samples and the values decreased with increasing temperature. Adsorption rate constants for hydrogen adsorption on the samples were found and only an increase have been found on palladium loaded SWCNT samples due to increasing temperature. Hydrogen adsorption rate constants at 200 °C were found as 0.006 cm³/g.s and 0.14 cm³/g.s., respectively for SWCNT samples and palladium loaded SWCNT samples.

BET and Langmuir adsorption analysis at 77K on SWCNT, MWCNT and treated samples were compared and isotherm parameters were determined. BET surface area, which was determined as 190 m²/g for the original SWCNT samples were increased by 10 times due to thermal treatments and a 2230 m²/g surface area was obtained. It has shown that heat treatment at a certain temperature is an easy way to increase the surface area and purification. The highest hydrogen adsorption capacities were observed with heat-treated SWCNT's and palladium loaded SWCNT samples % 1.04 and 1.66 (w/w) respectively.

Keywords: Adsorption, Adsorption Isotherms, Hydrogen Storage, Carbon nanotubes

Science Code: 405.04.01

TEŞEKKÜR

Akademik çalışmalarımın tamamında birikim ve tecrübelerini paylaşan, destek olan ve hoşgörüsü ile yol gösteren Sayın Prof.Dr. Türkan KOPAÇ’a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm tez çalışmamda bilimsel desteklerini esirgemeyen ve birlikte çalışmaktan onur duyduğum Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Prof. Dr. Timur DOĞU’ya şükranlarımı sunarım.

Destekleri için Sayın Prof.Dr. Şadi ŞEN ve Yrd.Doç.Dr. Jülide YENER’e teşekkür ederim.

EDX karakterizasyonları için Almanya University of Saarland, Institute of Inorganic Chemistry’de görevli Dr.Sanjay Mathur’a teşekkür ederim.

TÜBİTAK Makine, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri Araştırma Grubuna ve DPT’ye destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Bu zor süreçte yardım ve anlayışları için eşim Esra ve kızım Esra Tutku’ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Dr. Alaadin Çakır ve Dr. Zuhale Gerçek’e dostlukları için teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarıma da teşekkür etmekten mutluluk duyarım. Destek ve yardımlarını esirgemeyen ZKÜ Fen Edebiyat Fakültesi öğretim elemanlarına ve personeline, ayrıca ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü personeline teşekkür ederim.

Anneme, Babama, kardeşim Gül’e ve Uğur’a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxii
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
1.1 KARBON YAPILARI.....	2
1.1.1 Karbon Nanotopları.....	4
1.1.2 Karbon Nanotüpleri.....	5
1.1.2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri (SWCNT).....	8
1.1.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri (MWCNT).....	9
1.2 KARBON NANOTÜPLERİNİN SENTEZİ.....	10
1.2.1 Ark Boşalım (Arc Discharge) Tekniği.....	10
1.2.2 Lazer Aşındırma (Laser Ablation) Tekniği.....	11
1.2.3 Karbon Buhar Birikimi (Carbon Vapor Deposition, CVD) Tekniği...	12
1.3 KARBON NANOTÜPLERİNİN UYGULAMA ALANLARI ve HİDROJEN DEPOLAMA.....	12
1.4 TEZ ÇALIŞMASININ AMAÇLARI.....	14
 BÖLÜM 2 TEORİ.....	 16
2.1 ADSORPSİYON.....	16

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
2.2 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	18
2.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	20
2.2.2 BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi.....	21
2.3 GÖZENEKLİ KATILARDA ADSORPSİYON, DİFÜZYON VE MOMENT TEORİSİ	24
 BÖLÜM 3 LİTERATÜR.....	28
 3.1 KARBON NANOTÜPLERİNİN SENTEZİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	28
3.2 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE HİDROJEN ADSORPSİYONU.....	29
3.2.1 Simülasyon Çalışmaları.....	30
3.2.2 Deneysel Çalışmalar.....	32
3.3 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE OKSİDASYON İLE YAPISAL DEĞİŞİKLİKLER.....	41
3.4 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE KİMYASAL İŞLEMLER ve METAL YÜKLEMESİ İLE YAPISAL DEĞİŞİKLİKLER.....	41
3.5 DOLGULU KOLONLARDA ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	44
 BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
 4.1 KULLANILAN CİHAZLAR.....	48
4.1.1 BET Yüzey Analizörü ve Piknometre.....	48
4.1.2 Gaz Kromatografi Cihazı.....	48
4.1.3 Gazlar, Kolonlar, Bağlantılar ve Fırın.....	49
4.1.4 Elektron Mikroskopları ve EDX Analizleri.....	49
4.2 KULLANILAN KARBON NANOTÜPLERİ	49
4.2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri (SWCNT)	49
4.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri (MWCNT)	49
4.3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ŞARTLAR	50

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

4.3.1 MWCNT Örnekleri üzerinde Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişiklikler.....	50
4.3.2 Karbon Nanotüpleri Üzerinde Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişiklikler.....	
4.3.3 Karbon Nanotüpleri Üzerinde Isıl İşlemlerle Yapısal Değişiklikler	51
4.3.4 Karbon Nanotüpleri Üzerinde Paladyum Yükleme ile Yapısal Değişiklikler.....	51
4.4 KROMATOĞRAFİK DENEYLER.....	51
4.4.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri Üzerinde Argon ve Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Puls Kromatografik Deneyler.....	52
4.4.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri Üzerinde Argon ve Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Puls Kromatografik Deneyler.....	53
4.4.3 Paladyum Yüklendi Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri Üzerinde Argon ve Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Puls Kromatografik Deneyler.....	53
4.5 YÜZEY ALANI DEĞİŞİMLERİNİN BELİRLENMESİ ve KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE 77.4 K'de AZOT ADSORPSİYONU DENEYLERİ.....	54
4.6 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE 77.4 K'de HİDROJEN ADSORPSİYONU DENEYLERİ.....	55
BÖLÜM 5 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	56
5.1 ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU.....	56
5.1.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Örneklerinin (SWCNT) Özelliklerinin Belirlenmesi.....	56
5.1.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Örneklerinin (MWCNT) Özelliklerinin Belirlenmesi.....	58
5.1.3 Örnekler Ait EDX Karakterizasyonları.....	60
5.2 PULS KROMATOĞRAFİK DENEY SONUÇLARI.....	60

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
5.2.1 Adsorpsiyon Denge Sabitlerinin Hesaplanması.....	62
5.2.1.1 Argonun SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Denge Sabitlerinin (K_E) Hesaplanması.....	63
5.2.1.2 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Denge Sabitlerinin (K_E) Hesaplanması.....	67
5.2.2 Eksenel Dağılım Katsayılarının (D_a) Hesaplanması.....	70
5.2.2.1 Argonun SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Eksenel Dağılım Katsayılarının (D_a) Belirlenmesi.....	71
5.2.2.2 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Eksenel Dağılım Katsayılarının (D_a) Belirlenmesi.....	75
5.2.3 Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin (k_{ads}) ve Dış Kütle Transfer Katsayılarının (k_f) Hesaplanması.....	78
5.2.3.1 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Örnekleri Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Dış Kütle Transfer Sabitleri (k_f).....	83
5.2.3.2 Argonun SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Örnekleri Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Hız Sabitleri (k_{ads})	85
5.2.3.3 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT örnekleri Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Hız Sabitleri (k_{ads})	87
5.3 KARBON NANOTÜP ÖRNEKLERİ ÜZERİNDE 77.4 K SICAKLIKTAKI AZOT VE HİDROJEN ADSORPSİYONU İZOTERMLERİ VE YÜZEY ALANI DEĞİŞİM SONUÇLARI.....	90
5.3.1 Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler.....	90
5.3.1.1 Saf Örnekler üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler.....	90

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

5.3.1.2 Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişikliğe Uğratılmış MWCNT Örnekleri üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler.....	92
5.3.1.3 Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişikliğe Uğratılmış SWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler.....	94
5.3.1.4 Isıl İşlemlerle Yapısal Değişikliğe Uğratılmış SWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler.....	96
5.3.1.5 Paladyum Yüklenmiş SWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler.....	101
5.3.2 77.4 K'de SWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonu İzoterm ve Parametreleri.....	102
5.3.2.1 SWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Deneysel Sonuçlar.....	102
5.3.2.2 Paladyum Yüklenmiş Örnekler Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Deneysel Sonuçlar.....	104
BÖLÜM 6 SONUÇLAR.....	109
KAYNAKLAR.....	113
EK AÇIKLAMALAR A PULS KROMATOĞRAFİK DENEYLERE AİT VERİLER.....	130
EK AÇIKLAMALAR B MOLEKÜLER DİFÜZİVİTE, DIŞ KÜTLE TRANSFER KATSAYISI ve ADSORPSİYON HIZ SABİTİNİN BULUNMASINA AİT ÖRNEK HESAPLAMA.....	137

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
EK AÇIKLAMALAR C ADSORPSİYON HIZ SABİTİ (k_{ads}) DEĞERLERİNİN BULUNMASINDA KNUDSEN VE PARÇACIK İÇİ YAYINIRLIĞA AİT HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	145
C.1 MWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Hesaplamalar.....	147
C.1.1 $1/D_i$ İfadesi İhmal Edilmeden Yapılan Hesaplamalar.....	150
C.1.2 Reynolds Sayıları ile Hesaplanan (k_f) Değerleri....	153
C.2 SWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna Ait Hesaplamalar.....	155
C.2.1 $1/D_i$ İfadesi İhmal Edilmeden Yapılan Hesaplamalar.....	158
C.2.2 Reynolds Sayıları ile Hesaplanan (k_f) Değerleri....	160
ÖZGEÇMİŞ.....	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Karbonun yapıları.....	3
1.2	Bir karbon nanotübünün iki boyutlu grafit tabakasından oluşumu.....	6
1.3	Karbon nanotüplerinin üç genel yapısının oluşumu ve iletkenlik özelliklerinin belirlenmesi.....	7
1.4	Karbon nanotüplerinin genel yapıları.....	8
1.5	Tek duvarlı karbon nanotüp yapılarına ait şematik ve TEM görüntüleri.....	9
1.6	Farklı yapılardaki MWCNT'lere ait elektron mikroskobu görüntüleri.....	9
2.1	IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izotermi sınıflandırması.....	19
2.2	Örnek kromatogram.....	24
4.1	Kromatografik deneylere ait deneysel düzenek.....	52
5.1	SWCNT örneklerine ait TEM görüntüsü.....	57
5.2	SWCNT örneklerine ait SEM görüntüsü.....	57
5.3	MWCNT örneklerine ait TEM görüntüsü (MER).....	58
5.4	MWCNT örneklerine ait SEM görüntüsü.....	59
5.5	Farklı akış hızlarında elde edilen kromatografik eğriler.....	61
5.6	Deneysel Sıcaklığın kromatografik piklere etkisi.....	61
5.7	SWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V'ye göre sıcaklıkla değişimi.....	64
5.8	MWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V'ye göre sıcaklıkla değişimi.....	65
5.9	Paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V'ye göre sıcaklıkla değişimi.....	66
5.10	SWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V'ye göre sıcaklıkla değişimi.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
5.11	MWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi..... 68
5.12	Paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi..... 69
5.13	Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 72
5.14	Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 73
5.15	Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 74
5.16	Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 75
5.17	Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 76
5.18	Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 77
5.19	SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi..... 91
5.20	MWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi..... 91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.21	MWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de elde edilen N ₂ adsorpsiyonuna ait izotermeler.....	93
5.22	Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış MWCNT örnekleri üzerinde azot gazına ait BET adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması.....	94
5.23	Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot gazına ait adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması.....	95
5.24	Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot gazına ait BET adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması.....	95
5.25	Isıl işlemlerden geçirilmiş (250-600°C) MWCNT örneklerine ait 77 K'de azot adsorpsiyonu izotermeler.....	97
5.26	Isıl işlemlerden geçirilmiş (625-800°C) MWCNT örneklerine ait 77 K'de azot adsorpsiyonu izotermeleri.....	97
5.27	Isıl işlemlerden geçirilmiş (250-600°C) MWCNT örneklerine ait 77 K'de BET adsorpsiyon izotermeleri.....	98
5.28	Isıl işlemlerden geçirilmiş (625-800°C) MWCNT örneklerine ait 77 K'de BET adsorpsiyon izotermeleri.....	98
5.29	Ağırlıkça % 2 , 5 ve 10 paladyum yüklenmiş, ısıl işleminden geçmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de azot adsorpsiyonu izotermeleri.....	101
5.30	Farklı sıcaklıklara ısıl işlemlerden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait izotermeler.....	103
5.31	Farklı sıcaklıklarda ısıl işlemlerden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermeleri.....	103
5.32	Ağırlıkça % 2, 5 ve 10 paladyum yüklenmiş ısıl işleminden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyonu izotermeleri.....	105
5.33	Ağırlıkça % 2, 5 ve 10 paladyum yüklenmiş ısıl işlemlerden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojenin 77.4 K'de BET adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırması.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Karbonun izomerlerine ait fiziksel özellikler.....	2
3.1	Karbon nanotüplerinde hidrojen depolamasına ait son dönemde rapor edilen teorik sonuçlar.....	32
3.2	Karbon nanoyapıları üzerinde hidrojen depolaması çalışmalarının sonuçları (1997-2000).....	33
3.3	Karbon nanoyapılar üzerinde hidrojen depolama çalışmalarının değerlendirilmesi (2000-).....	36
4.1	SWCNT üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar.....	52
4.2	MWCNT örnekleri üzerinde argon azot ve hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı kolon boyutunda puls kromatografik deneylere ait şartlar.....	53
4.3	Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar.....	54
5.1	SWCNT örneklerine ait fiziksel özellikler ve BET yüzey analizi sonuçları.....	58
5.2	MWCNT örneklerine ait fiziksel özellikler ve BET yüzey analizi sonuçları.....	59
5.3	Örneklere ait EDX analiz sonuçları.....	60
5.4	Argonun SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E)	64
5.5	Argonun MWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).....	65
5.6	Argonun paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).....	66
5.7	Hidrojenin SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E)	68
5.8	Hidrojenin MWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E)	69

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
5.9 Hidrojenin paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).....	70
5.10 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).....	72
5.11 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).....	72
5.12 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).....	74
5.13 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).....	76
5.14 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).....	77
5.15 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).....	78
5.16 Hidrojenin helyum içerisinde farklı sıcaklıklarda moleküler yayınlılık sabitleri (D_{AB}).....	83
5.17 Hidrojenin SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla değişimleri.....	84
5.18 Hidrojenin MWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla değişimleri.....	84
5.19 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla değişimleri.....	85
5.20 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	86
5.21 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	86
5.22 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.23	Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	88
5.24	Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	88
5.25	Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	89
5.26	SWCNT ve MWCNT örneklerin üzerinde 77.4 K'de N ₂ adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	92
5.27	Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış MWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	93
5.28	Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	96
5.29	Farklı sıcaklıklarda ısıt yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Lagmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	100
5.30	Farklı oranlarda paladyum yüklenmiş örnekler üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	102
5.31	Farklı sıcaklıklarda ısıt işleminden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	104
5.32	Farklı oranlarda paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri..	106
5.33	Farklı yapısal değişikliklere uğratılmış SWCNT örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri.....	107
A.1	MWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2-t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.....	131
A.2	MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2-t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.....	132

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
A.3	SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment ($m_0, m_1, m_2, \mu_{1d}, \mu_{1b}, \Delta\mu_1, \mu_2, (\mu_2-t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.....	133
A.4	SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment ($m_0, m_1, m_2, \mu_{1d}, \mu_{1b}, \Delta\mu_1, \mu_2, (\mu_2-t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.....	134
A.5	Paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment ($m_0, m_1, m_2, \mu_{1d}, \mu_{1b}, \Delta\mu_1, \mu_2, (\mu_2-t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.....	135
A.6	Paladyum Yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment ($m_0, m_1, m_2, \mu_{1d}, \mu_{1b}, \Delta\mu_1, \mu_2, (\mu_2-t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.....	136
B.1	Kullanılan adsorbent ve özellikleri.....	138
B.2	İntermoleküler kuvvet parametreleri.....	138
B.3	Her bir deneysel sıcaklıkta $\frac{T(K)}{\frac{\varepsilon_{AB}}{K}}$ değerleri ve karşılık gelen Ω_{DAB} değerleri..	139
B.4	Çarpışma integrali (Ω_{DAB})değerleri.....	140
B.5	Deneysel sıcaklıklardaki moleküler yayınlırlıklar.....	140
B.6	Her bir sıcaklık için hesaplanan (ρ) ve moleküler viskozite değerleri.....	140
B.7	Reynolds sayıları.....	141
B.8	Hesaplanan J_d sayıları.....	142
B.9	Sc sayıları.....	142
B.10	St sayıları.....	143
B.11	Hesaplanan k_f değerleri.....	144
C.1	MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) ve eksenel dağılım katsayıları (D_A).....	147
C.2	Kullanılan adsorbent ve özellikleri.....	147

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

No		Sayfa
C.3	Reynolds sayıları.....	148
C.4	J_D sayıları.....	149
C.5	St sayıları.....	149
C.6	Hesaplanan k_f değerleri.....	150
C.7	MWCNT örnekleri üzerinde üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) ve adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) değerleri.....	150
C.8	MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait D_{KA} , D_T ve D_i değerleri.....	151
C.9	MWCNT örnekleri üzerinde üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan $1/D_i$ ifadesi ve ihmal edilmesi ile hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) değerlerinin karşılaştırması.....	152
C.10	MWCNT örnekleri için karşılaştırma.....	153
C.11	D_i ve k_f değerleri.....	154
C.12	Kullanılan adsorbent ve özellikleri.....	155
C.13	Reynolds sayıları.....	155
C.14	J_D sayıları.....	156
C.15	St_d sayıları.....	156
C.16	Hesaplanan k_f değerleri.....	157
C.17	SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) ve adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) değerleri	157
C.18	MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait D_{KA} , D_T ve D_i değerleri.....	158
C.19	SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan $1/D_i$ ifadesi ve ihmal edilmesi ile hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) değerlerinin karşılaştırması.....	158
C.20	SWCNT örnekleri için karşılaştırma.....	159
C.21	D_i ve k_f değerleri.....	160

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{CS}	:	kesit alanı
b	:	Langmuir adsorpsiyon izotermi sabiti
B	:	BET adsorpsiyon modeli için yüzeyle iç etkileşme enerjisi
C	:	partikül içi adsorbant konsantrasyonu, kg mol/m^3
C_0	:	gaz fazı başlangıç derişimi
C_{ads}	:	adsorplananın derişimi
C_b	:	yatak içinde bulk akıştaki derişim
C_e	:	başlangıç derişimi
C_s	:	doygunluk derişimi
D_a	:	eksenel dağılım katsayısı, m^2/s
D_{AB}	:	A ve B ikili gaz karışımı için A gazının B gazı içerisindeki moleküler difüzivitesi
D_i	:	parçacık içi etkin yayınlılık, m^2/s
k_{ads}	:	adsorpsiyon hız sabiti
k_f	:	dış kütle transfer sabiti, m/s
K_E	:	adsorpsiyon denge sabiti, m^3/kg
L	:	çalışmada kullanılan dolgulu kolon uzunluğu , m.
m_0	:	sıfırıncı moment
m_1	:	birinci moment
m_2	:	ikinci moment
M	:	adsorplananın molekül ağırlığı (BET)
M_p	:	adsorbentin moleküler ağırlığı
N	:	Avogadro sayısı
P	:	basınç
P/P_0	:	bağıl basınç
q_e	:	dengede birim adsorplanan başına adsorplanan miktar (cm^3/g)
Q^0	:	tek bir tabaka oluşturmak için adsorplanan birim miktar

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

r	:	gözenek yarıçapı
R	:	gözenek çapı
Re	:	Reynold sayısı, boyutsuz
R_p	:	adsorbent çapı, parçacık çapı, m.
s	:	eğim
S_t	:	toplam yüzey alanı (m^2)
t	:	zaman (sn, dk)
T_{oA}	:	enjeksiyon zamanı, s.
U_0	:	yüzeysel hız
V	:	hız (m/dk, cm/s)
T	:	sıcaklık, $^{\circ}C$
V_b	:	yatak hacmi
V_p	:	parçacık hacmi
W_m	:	tek tabaka kapasitesi
δ_0	:	$[(1 - \epsilon_b) \epsilon_p / \epsilon_b](1 + \rho_p K_E / \epsilon_p)$
δ_1	:	denklem (2.21) ifadesi
ϵ_A	:	Lennard-Jones parametresi
ϵ	:	toplam gözeneklilik
ϵ_b	:	yatak boşluk kesri
ϵ_p	:	tanecik gözenekliliği
μ_1	:	birinci mutlak moment
μ_{1d}	:	dolgulu kolon için birinci mutlak moment
μ_{1b}	:	boş kolon için birinci mutlak moment
$\Delta\mu_1$	:	birinci mutlak moment farkı
μ_2	:	ikinci mutlak moment
ρ_b	:	bulk yoğunluğu, kg/m^3
ρ_p	:	tanecik yoğunluğu, kg/m^3
σ_{AB}	:	A ve B ikili gaz karışımı için Lennard-Jones parametresi, A^0
Ω_{DAB}	:	A ve B ikili gaz karışımı için çarpışma integrali

KISALTMALAR

IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	:	Brunauer, Emmet, Teller
CVD	:	karbon buhar birikimi (carbon vapor deposition)
DFT	:	yoğunluk fonksiyon teorisi (density functional theory)
EDX	:	enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (energy dispersive x-ray)
GC	:	gaz kromatografı
GCMC	:	grand kanonik Monte Carlo simülasyonu
IR	:	infrared spektroskopisi
MD	:	moleküler dinamik
MWCNT	:	çok duvarlı karbon nanotüp (multi walled carbon nanotube)
SWCNT	:	tek duvarlı karbon nanotüp (single walled carbon nanotube)
TEM	:	transmisyon elektron mikroskopu (transmissing electron microscopy)
SEM	:	taramalı elektron mikroskopu (scanning electron microscopy)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yeni yüzyılla birlikte yüksek yaşam standartlarına ulaşan insanoğlu bu standartların sürdürülmesi için doğal kaynakları tüketmekte ve ciddi çevresel sorunlarla yüzleşmektedir. Artan enerji talebine bağlı olarak artan fosil yakıtların kullanımının aşağı çekilmesine yönelik tüm ülkelerde çeşitli tedbirler alınmakta ve alternatif enerji kaynaklarının ekonomik olarak kullanımına yönelik çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Termo nükleer enerji, nükleer reaktörler, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidro enerji, jeotermal enerji gibi çeşitli alternatif enerji kaynakları fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında direk olarak kullanım alanı bulunmasında zorluklarla karşılaşmaktadır. Hidrojen, üretimi kolay, ulaşım araçları için geçerli bir yakıt olması, kullanıcı odaklı olarak istenilen enerjiye çevrilebilmesi, çevreye uyumlu özelliklerinden dolayı tüm seçenekler içinde ideal bir yakıt ve çok yönlü bir enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmaktadır.

Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi hidrojenin de en önemli ve öncelikli uygulaması ulaşım araçlarındadır. Taşıt araçlarında hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı üç ana yöntem vardır. Bunlar, hidrojenin hidrit olarak bir metale bağlanmış olduğu nikel-hidrit bataryalar, buji ateşlemeli araçlar ve yakıt hücreleridir. Taşıma araçlarının yakıt hücrelerinde hidrojenin kullanımını engelleyen en önemli sorun güvenli ve verimli hidrojen depolama teknolojilerinin olmayışıdır. Mevcut dört ana hidrojen depolama teknolojisi basınçlandırılmış gaz, sıvılaştırma (LH_2), metal hidritler ve fiziksel sorpsiyondur. Taşıt araçlarının yakıt hücresinde hidrojenin kullanımı için en elverişli olan fiziksel sorpsiyondur (Hynek et al., 1997).

Hidrojen depolamada makul birikimi sağlayacak ve atmosfer koşullarından etkilenmeyecek bir madde araştırılmış, geçmişte $LaNi_5$, $FeTi$, $MgNi$ gibi metalik hidratlar üzerinde hidrojen depolama ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Yüksek hidrojen adsorpsiyonu kapasitesine sahip nano boyutlu karbon esaslı malzemelerin 1991'deki keşfi

(Iijima, 1991) ile birlikte bu malzemeler üzerinde hidrojen adsorpsiyonu konusunda çalışmalara yoğun bir ilgi oluşmuştur (Schimmel, 2004).

Yapılan araştırmalarda nano boyutta çok özel yüzey alanı özellikleri gösteren karbon nanotüplerinin yüksek hidrojen adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu (Simonyan and Johnson, 2002) ve hidrojen depolama miktarlarının yüzey alanına bağlı olarak arttığı bildirilmiştir (Nijkamp et al., 2001). Yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip karbon nanotüpleri üzerindeki fiziksel adsorpsiyonun tersinir olmasından ve literatürde adsorpsiyon özellikleri ile ilgili temel özelliklerin olmamasından dolayı araştırılmaya uygun görülmüştür (Quinn, 2002; Zhou et al., 2004).

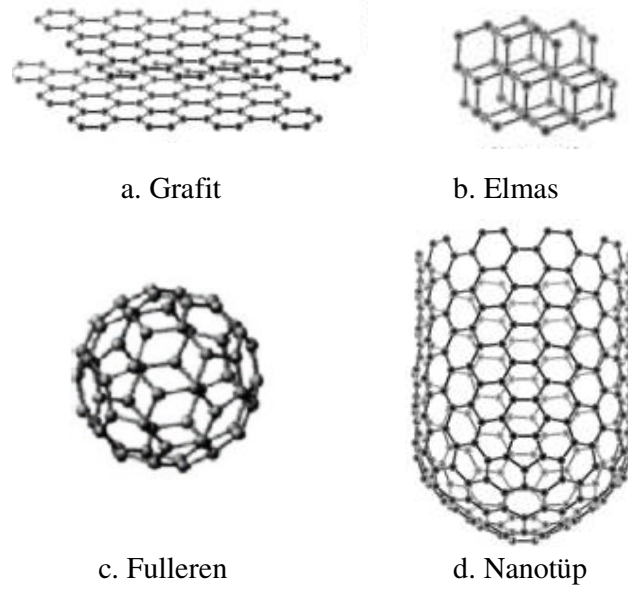
1.1 KARBON YAPILARI

Canlıların temel taşı olan karbon, nano yapı hali ile nanoteknoloji çağını başlatmadan önce doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilmiştir. Karbon sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir. Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir (Saito et al., 1998).

Çizelge 1.1 Karbonun izomerlerine ait fiziksel özellikler (Saito et al.’dan,1998).

Boyut	0B	1B	2B	3B
İzomer	Fulleren (C ₆₀)	Nanotüp	Grafit	Elmas
	Nanotüp	Karbin	Fiber	Amorf
Bağ şekli	sp ²	sp ² (sp ¹)	sp ²	sp ³
Yoğunluk (g/cm ³)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
		2.68-3.13	2	2-3
Bağ uzunluğu (Å°)	1.40 (C=C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C)	1.54 (C-C)
Elektronik özellikleri	Yarı iletken	<u>Metal veya</u>	Yarımetal	Yalıtkan
	Eg=1.9 eV	yarı iletken	(metalimsi)	Eg=5.47 eV

Karbona ait grafit, elmas, fulleren ve nanotüp yapıları Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1 Karbonun yapıları; (Yasuda et al. 2002).

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiberler, camsi karbon siyah karbon, karbin, karbolitler, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C_{60}) ve karbon nanotüpleri şeklindedir. Grafit plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlıdır. Grafit doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuvar da üretilebilir. Elmas atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış en iyi bilinen kristal yapısıdır. Doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuvar şartlarında da üretilebilir. Sert bir yapıya sahip olmasından dolayı sık kullanım alanı bulunmaktadır. Karbon fiberler grafit özelliklerinde ve içi dolu silindir şeklinde ve farklı kesit yapılarında bulunan bu yapılarda yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camsi karbon, polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert özellikte bir malzemedir. Gözenekli yapıda yüzey alanı geniştir ve açık bağlı karbon atomlarının miktarı çoktur. Siyah karbon genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon topağı şeklindeki yapılardır. Endüstride bazı malzemelerin mekanik elektriksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur. Zincir veya polimer şeklindeki yapılardan oluşan karbin/karbolitler, genellikle hızlı soğutma işlemleri ile elde edilir ve kristal yapıda da oluşan karbinler sert bir yapıya sahiptir. Amorf Karbon uzun mesafeli düzeni olmayan, bazen kısa mesafeli düzeni olan bir karbon yapısıdır. Amorf yapıda atomlar birbirleri ile (% 90) sp^3 ve (% 10) sp^2 şeklinde bağlanır.

Sıvı karbon; elmas, grafit veya başka bir yapıdan eritilerek elde edilen (4450 K), metal özelliği fazla olan bir malzemedir (Dresselhaus et al., 1996; Bhushan, 2004).

1.1.1 Karbon Nanotopları

1985 yılında fullerenlerin keşfinden önce, karbon yapılarının sadece sp^2 hibritleşmesi halindeki grafit ve sp^3 hibritleşmesi halindeki elmas olmak üzere iki allotropu bulunduğu düşünülürdü. Ancak 1985 yılında Kroto, Curl ve Smalley küresel ağ şeklindeki karbon yapılarının yeni bir ailesini keşfettiler. C_{60} olarak tanımlanan yapıda ana hekzagonal kafes 5 pentagon ile birleşerek yeterli eğriliği verip kapalı bir küre oluşturmaktadır.

C_{60} molekülünün 1985 yılında grafitin buharlaştırılması deneyleri sonucu keşfedilmesi karbon biliminde ilerlemelerin başlangıcı oldu (Kroto et al., 1985). Bu keşfin ardından fulleren ailesinin farklı çapta ve şekillerdeki pek çok sayıda yeni üyeleri bulunmuştur. En önemli ve beklentilerin en büyük olduğu keşif karbon nanotüplerinin bulunmasıdır. Bu konudaki araştırmalar; 1990 yılında yüksek-güçlü lazer tekniği yerine daha basit bir yöntemle, normal laboratuvar şartlarında yapılabilecek basit bir karbon arkı ile grafitin buharlaştırılması tekniği kullanılarak % 90 C_{60} ve % 10 C_{70} elde etmeleri sonucu hızlanmıştır (Kratschmer et al., 1990). Grafitin buharlaştırılması sırasında oluşan top şeklindeki karbon yapılarının % 75'i 60 atomlu toplar, % 23'ü 70 atomlu toplar ve kalanını daha küçük ve büyük toplar oluşturmaktaydı. Yapısal özellikleri en iyi bilinen C_{60} karbon toplarında atomlar sp^2 şeklinde bağlanmış ve 12 adet beşgen ile 20 adet altıgen yüzden oluşan bir yapıdadır. Oluşturulan topların hepsinde çift sayıda karbon atomu bulunmakta, kararlı yapıda bulunan atomlar altıgen ve beşgen düzlemler oluşturarak ve sadece üç komşusu olacak şekilde bir araya gelerek kafes yapıyı oluşturmaktadır. Farklı büyüklüklerde olabilen karbon nano toplarında 20 atomdan 1000'e varan atom sayısına ulaşılabilir. Tek duvarlı olabildikleri gibi iç içe geçmiş soğan katmanlarına benzer bir yapı sergileyenleri ya da ikili gruplar (dimer) oluşturanları da vardır. Karbon nanotopları hem saf hem de topların içine yerleştirilen bir başka elementle endohedral, top atomlarının birisinin yerine başka bir atomla yer değiştirmiş veya katkılandırılmış olarak elde edilebilir. Yine toplardan oluşturulmuş kristal yapıda toplar arasına başka bir atomun yerleştirilmesi ile ekzohedral katkılandırma da mümkündür (Bhushan, 2004).

1.1.2 Karbon Nanotüpleri

1991 yılında elektron mikroskopisti Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüplerinin yapısını (Iijima, 1991); C_{60} molekülünün iki eşit parçaya bölünüp aralarına grafit silindir yerleştirilmesi ve “moleküler karbon fiberlerin” her iki ucundan başlıkla kapatılmış haline benzetebiliriz.

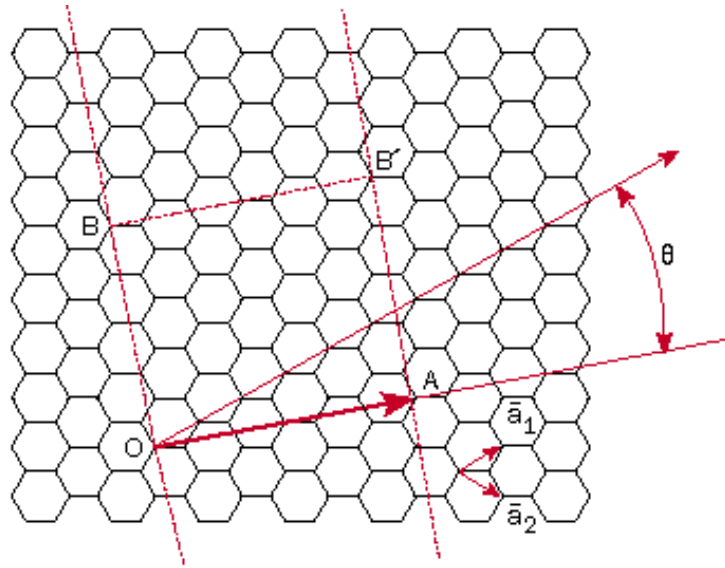
Malzeme bilimciler, kimyacılar ve fizikçilerin yoğun ilgisini çeken karbon nanotüpleri mukavemet, esneklik ve sertlik açısından malzeme bilimcilerin ilgisini; kimyacıların “nanotest-tüpleri” olarak ve fizikçilerin ise olağan dışı elektronik özellikleri nedeniyle ilgisini çekmiştir (harris, 1999). Genel olarak karbon nanotüpleri içiçe geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı (SWCNT), çift duvarlı (DWCNT), çok duvarlı (MWCNT) vb. şeklinde isimlendirilir. Uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir

Karbon nanotüpleri 1991 yılında Nec çalışanı Sumio Iijima tarafından ark buharlaştırma tekniği ile fullerenlerin sentezinde katot üzerinde biriken maddeler üzerinde çalışırken ilk defa keşfedilmiştir. Bu sentezde argon ortamında iki karbon elektrodu üzerine yüksek bir akım uygulanmaktadır. Iijima, katodik kalıntının merkez çekirdeğinde nanoparçacıklar ve nanotüpler halinde kapalı grafit yapıların olduğunu bulmuştur. Kısa bir süre sonra, Iijima’nın laboratuvarında Thomas Ebbesen ve Pulickel Ajayan farklı ark buharlaştırma şartlarında nanotüplerin büyük miktarlarda nasıl üretileceğini göstermişlerdir (Ebbesen and Ajayan, 1992).

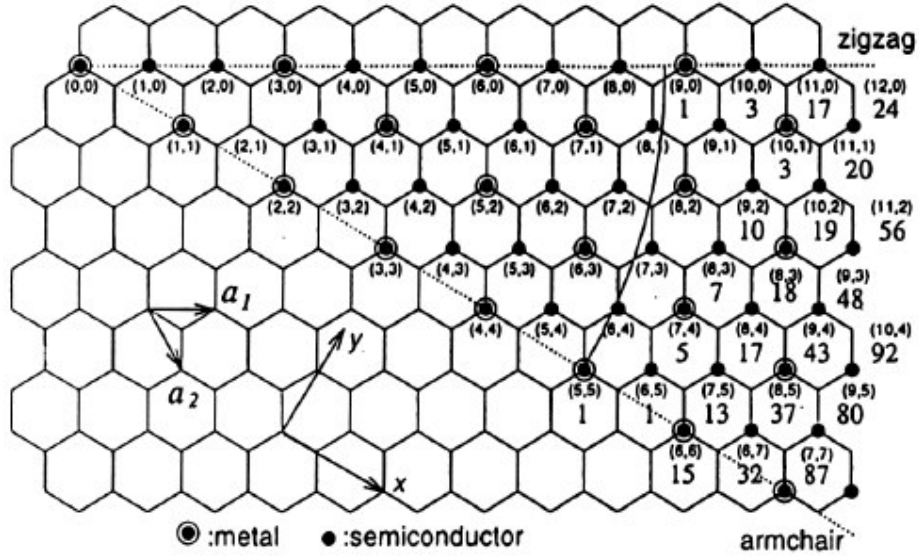
Tüpler çeşitli uzunluklarda ve hatta mikron uzunluğunda olabilmektedir. Bu küçük görünse bile çaplarının 10 bin katı kadar uzun bir yapıda oluşturulabilmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerini (MWCNT) farklı katmanlar malzemeye metalik tüp kaplanması yarı iletkenlik veya tam tersi gibi farklı özellikler kazandırmaktadır. MWCNT’lerde büyük boyutları ve sıkışık nanotüp bileşiminden dolayı yapısal kusurlar görülebilir. Bu bozukluklar düşük gerilmelerde akma mukavemeti özelliklerini azaltır ve bozuk gerilmeler için çekirdeklenme siteleri gibi davranır. MWCNT’ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplerine (SWCNT) oranla daha az eğilebilir. MWCNT’lerin en büyük ve tek avantajı dışarı kaynaklarda üretiminin ucuz olması ve sentez ekipmanlarının basitliğinden dolayı ulaşılabilirliğidir. Grafit gibi nanotüpler de karbonun birbirine bağlı 6

üyeli halkaları veya hegzagonlarından oluşur. Karbonun bu hegzagonalları nanotübün tüm yüzeyine yayılır ve etkileyici niteliklerinin kaynağıdır. Nanotüplerin kirallığı genel olarak üç grupta ele alınabilir. Hekzagonların nanotüp uzunluğuna bağlı olarak uzaysal oryantasyonun sabit olmaması nanotüplerin armchair (koltuk), zigzag ve kiral olmak üzere üç ayrı şekilde sınıflandırılmasına yol açmıştır. Bunlardan koltuk ve zigzag nanotüpler bağ örgülerinin açık bir uca ulaşmasından sonra isimlendirilmiştir. Diğerlerinin tamamı kiral yapıdaki nanotüplerdir. Zigzag nanotüpler $(n,0)$ formunda kiral vektörlere sahip olup bu yüzden örgü yapı hücreleri nanotüp eksenine diktir. Koltuk nanotüpler kiral vektörlere (n,n) sahiptir ve bağlar nanotüp eksenine dik biçimde uzanır. 0 ile 30° arasında kiral açılara sahip tüm diğer nanotüpler kiral nanotüpler olarak adlandırılır (Dresselhaus et al., 1996; 1998; Bhushan, 2004).

Şekil 1.2’de bir karbon nanotübünün iki boyutlu grafit tabakasından ne şekilde oluşturulabileceği verilmiştir. Hekzagonal örgüdeki kiral vektör ($\hat{a}_1$ ve $\hat{a}_2$ birim vektör ve n ve m tam sayı olmak üzere), $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ olarak tanımlanmıştır. Kiral açı, θ , $\hat{a}_1$ olarak tanımlanan yöne bağlı ölçülmüştür. Bu diagram $(n, m) = (4,2)$ ve bu nanotübün birim hücresi OAB'B sınırlandırılması için yapılmıştır. Nanotüpü oluşturmak için bu hücrenin yuvarlandığı, O noktasının A ve B noktalarının B' noktası ile bittiğini ve her iki sonun yarım fullerene molekülü ile kapatıldığı düşünülebilir. Farklı tipteki karbon nanotüpleri farklı n ve m değerlerine sahiptir (Dresselhaus et al., 1996;1998; Bhushan, 2004).



Şekil 1.2 Bir karbon nanotübünün iki boyutlu grafit tabakasından oluşumu (Dresselhaus et al.’dan, 1996, değiştirilerek).



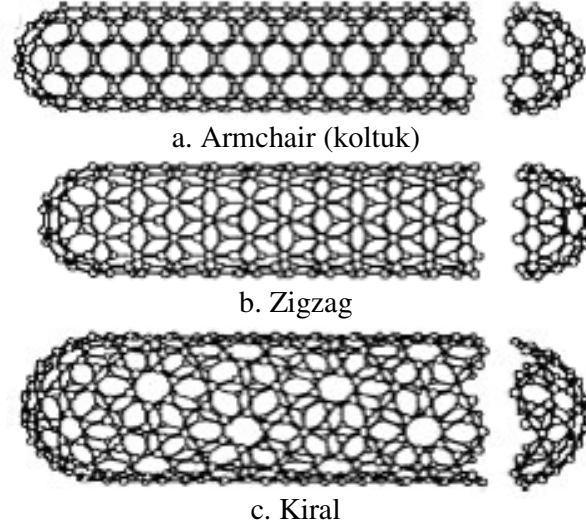
Şekil 1.3 Karbon nanotüplerinin üç genel yapısının oluşumu ve iletkenlik özelliklerinin belirlenmesi (Dresselhaus et al.'dan, 1996, değiştirilerek).

Genel olarak karbon nanotüplerin koltuk, zigzag ve kiral yapıları da içeren tam sayı çiftleri (n,m) ile belirlenmiş olası vektörleri Şekil 1.3'de verilmiştir. Her çift tam sayının (n,m) altında karbon nanoyapısı ile sürekli olarak birleştirilebilecek farklı şapka (n,m) olarak belirtilen sayılar listelenmiştir. Etrafı çemberlenmiş noktalar metalik yapıyı, küçük noktalar ise yarı iletken yapıyı göstermektedir. $(0,0)$ noktası bir tüp sonunun oluşturulması için yuvarlandığında N ve M sıfır noktasından yatay ve düşey yönde karbon atom sayılarının iki katıdır (Dresselhaus et al., 1996).

Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki Eş. (1.1) ile açıklanmıştır.

$$(n-m)/3=p \quad (1.1)$$

Eğer p sıfır ise; nanotüp metalik; eğer p bir tam sayı ise, pseudo metalik ve tüm diğerleri için yarı iletkendir. Bu doğada her üç olası tüpden birinin pseudo metalik ve n değerinin m'ye eşit olduğu her durumda metalik olduğunu göstermekte olup bu her koltuk yapıdaki tüp için geçerlidir. Şekil 1.4'de üç farklı nanotüp yapısı gösterilmiştir.



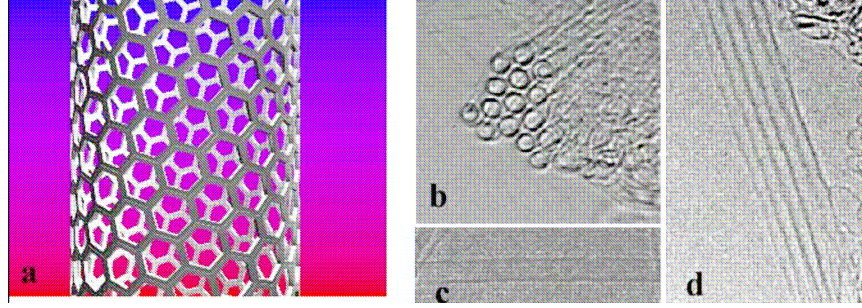
Şekil 1.4 Karbon nanotüplerinin genel yapıları (Dresselhaus et al.'dan, 1996).

Karbon nanotüpleri alışılmamış fiziksel özelliklerinden dolayı ilgi çekicidir. Boyutuna ve kiral özelliğine bağlı olarak yarı iletken veya metalik olabilmektedir. Her bir nanotüp iletken kablo, alan etkili transistör veya tek elektronlu transistör gibi davranabilmektedir. Nanotüpler dikkat çekecek derecede güçlü; çeliğin 100 katı çekme gerilimine ve altıda bir yoğunluğa sahiptir. Karbon nanotüpleri bilinen herhangi bir malzeme için ölçülmüş en yüksek young modülü değerine (1.2 ve 1.3 terra paskal) sahiptir. Young modülü malzemedeki gerilim ile gerginlik arasındaki ilişki veya malzemeye uygulanan her birim kuvvet başına malzemenin verimidir (Dresselhaus et al., 1996; 1998).

1.1.2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri (SWCNT)

Tek duvarlı karbon nanotüpleri her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir. Teorik çapı en az 0.4 nanometre, ortalama 1.2 nm'dir. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpleri bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır.

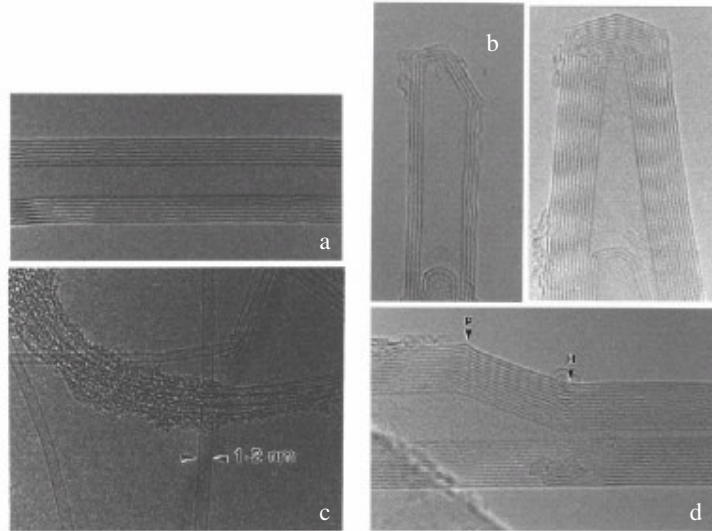
Şekil 1.5'de tek duvarlı karbon nanotüplere ait şematik görüntü (a)'da, bir demet yapı (b)'de, bu demet yapının başka bir açıdan çekilmiş tem görüntüsü (d)'de ve yaklaşık 1.4 nm çapında yapı ise (c)'de verilmiştir (Ajayan and Zhou, 2001).



Şekil 1.5 Tek duvarlı karbon nanotüp yapılarına ait şematik ve TEM görüntüleri (Ajayan and Zhou'dan, 2001).

1.1.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT)

Çok duvarlı karbon nanotüpleri farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerinin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerinden farklı özellikler gösterirler.



Şekil 1.6 Farklı yapılarıdaki MWCNT lere ait elektron mikroskobu görüntüleri (Ajayan and Ebbesen'den, 1997).

Şekil 1.6 (a)'da birbirleri arasında 0.34 nm boşluk olan çok sayıda duvar net olarak görülmekte, bu duvarlar kendi etrafında yuvarlandığında bize MWCNT'ü vermektedir; (b)'de simetrik ve simetrik olmayan koni şeklindeki uçlar görülmektedir; (c)'de 1.2 nm çapında SWCNT ve amorf karbon ile kaplanmış bir tek duvarlı karbon nanotüp yapısı

gözlenmektedir; (d)'de altta P noktasında pentagonal, H noktasında heptagonal bozukluk içeren bir MWCNT örneği verilmiştir.

MWCNT'lerin iç tüplerinin yaklaşık sıfır sürtünme ile dönmesi nano makinelerde olası kullanımı açısından ümit vaat etmektedir. MWCNT'ler SWCNT'lere göre daha az kusursuzluğa sahiptir. Deneysel olarak bulunduğu gibi mükemmel olmayan nanotüplerin bozuklukları; pentagon, heptagon, grafen örgüsünde sp^3 hibritlenmiş karbonların tüp gövdesinde olmakta ve bozukluklar ip yapısının dolaşmasına ve bükülmelere yol açmaktadır. Ek olarak şapkalar her zaman küresel olamamaktadır. MWCNT'lerde grafitteki temel düzlem boşluklarına (0.335 nm) çok yakın değerlerde sabit (0.34 nm) boşluk duvarlar arasını ayırmaktadır. MWCNT'ler nanometrenin 10'lu katları kadar çap ve 100 katları kadar uzunluğa sahiptirler. SWCNT'ler nanometrenin katları kadar çapa sahiptir.

1.2 KARBON NANOTÜPLERİNİN SENTEZİ

Karbon nanotüpleri genel olarak ark boşalım, lazer aşındırma ve karbon buhar birikimi olmak üzere üç ayrı metotla üretilmektedir. Nanotüp yapısının oluşumuna ait yollar detaylı olarak bilinmemekle birlikte nanotüp yapısının oluşumunda birden çok mekanizmanın rol aldığı düşünülmektedir. Üç basamaklı bir mekanizmaya göre nanotüplerin ve fullerenlerin oluşumunda metal katalizör parçacığı üzerinde öncelikle bir başlatıcı bir C_2 yapısı oluşur. Bu yarı kararlı karbür parçacığından hızla çubuğa benzer bir yapı oluşurken grafit özelliğinde duvarlar yavaşça meydana çıkar. Bu mekanizma elektron mikroskobu görüntüleri ile açığa çıkarılmıştır (Yasuda et al., 2002). Farklı üretim tekniklerinde kullanılmakta olan farklı atmosferik şartlara göre küçük değişiklikler olmasına rağmen genel olarak her üç teknikte de karbon nanotüp yapısının oluşum şekli benzerdir (Daenen et al., 2003).

1.2.1 Ark Boşalım (Arc Discharge) Tekniği

Ark buharlaşma tekniği, ilk keşfedilen, laboratuvar imkanlarında kolayca yapılabilecek ve en geniş kullanım alanı bulan metot olmasına rağmen, diğer metotlarla karşılaştırıldığında bu metotta daha az saflıkta yapılar oluşur ve ürün nanotüplerden Fe, Ni, Co gibi katalitik metallerin ayrılmasını gerektirir. Bu metotta C_{60} üretim yönteminden farklı olarak inert gaz (helyum, argon vb) ortamında grafit elektrotları yüksek arklama (örneğin 20V, 50-100 A)

sırasında temas halde değil birbirine değmeyecek kadar yakın (yaklaşık 1 mm) tutulur. Katalizör olarak metal parçacıkları (ağırlıkça % 1) eklenebilir. Uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışa yol açarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmının katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Bu silindirik tortunun merkezinde hem nanotüpler hem de nanoparçacıklar oluşur. Yüksek verimde nanotüplerin oluşumu plazma akımının düzenliliğine ve karbon elektrotundaki birikimin sıcaklığına bağlıdır (Ebbesen and Ajayan, 1992).

Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerinde çapların değiştiği gözlenmiştir. Ortamı oluşturan argon-helyum gazlarının termal iletkenlik ve yayınlılık katsayıları, gazların bağıl derişimleri ile etkilenmekte; ısı transfer, kütle yayınlılığı, sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları ile nanotüplerin çapları belirlenebilmektedir (Ebbesen and Ajayan, 1992). Bu metotta eğer anot metal katalizörleri (Fe, Co, Ni vb) ile doplanırsa 1.2-2.4 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpleri elde edilir. Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün MWCNT olması beklenir. Ancak bu metotta fullerenler, amorf karbon ve grafit tabakaları gibi yan ürünler de gözlenir.

1.2.2 Lazer Aşındırma (Laser Ablation) Tekniğı

Bu teknikte farklı gaz atmosferlerinde, yüksek sıcaklık fırınında (1200°C) kuartz tüp içerisindeki grafit ve metal katalizör parçacıkları üzerine lazer sinyali gönderilir ve buharlaştırılır. Buharlaştırılan maddeler soğudukça küçük karbon molekülleri ve atomları daha büyük kümeler oluşturmak üzere yoğunlaşırken bu esnada katalizör daha yavaş yoğunlaşır (Scott et al., 2001).

Başka bir mekanizmada fulleren veya grafit tabakasına Ni veya Co katalizörleri ilişerek fullerenin kapanmasını engeller ve tüplerin oluşumuna yol açar (Guo et al., 1995, Thess et al., 1996). Lazer aşındırma yöntemi ile % 90'a varan saflıkta nanotüpler üretilebilir. Bu metotta da eğer saf grafit elektrotlar kullanılırsa MWCNT'ler, eğer Co, Ni, Fe, gibi katalizörler içeren grafit çubuklar kullanılırsa SWCNT'ler üretilmektedir.

1.2.3 Karbon Buharı Birikimi (Carbon Vapor Deposition, CVD) Tekniği

Bu metotta gaz fazında bir karbon ile gaz haldeki karbon molekülüne enerjinin geçmesi için bir enerji kaynağı (plazma veya dirençle ısıtılmış bir bobin) kullanılır. En çok kullanılan gaz kaynakları metan, etan, karbon monoksit ve asetilendir. Enerji kaynağı reaksiyona girecek atomik karbonu oluşturmak amacı ile kullanılır. İki aşamadan oluşan bu yöntemde öncelikle katalizör yüzeyi hazırlanır. Gaz fazındaki karbon Ni, Fe veya Co gibi bir katalizörle kaplanmış ve ısıtılmış olan substrata doğru hareket eder. İkinci aşamada nanotüpler kimyasal olarak (genellikle amonyak ile) veya ısı tavlama ile aşındırılmış yüzeyde kümeler oluşturarak elde edilir. Karbon nanotüplerinin mükemmel dizilişı CVD metodu ile nano boyutta kontrol edilebilir. Karbon nanotüpleri bu metotta 650-900°C sıcaklıkta sentezlenir (Ren et al., 1998, 1999; Yudasaka et al., 1995, 1997).

Karbon buharı birikimi yönteminde nanotüplerin oluşumu daha yavaş olmasına rağmen tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüplerinin üretiminde seçici özellikler gösterir. Besleme gazı yüksek kararlılığından dolayı düşük sıcaklıklarda bozunmamasına rağmen katalizör yüzeyinde bozunur ve katalizörün nano parçacıkları üzerinde toplanarak farklı özellikte nanotüpleri oluşturur.

CVD metodunun avantajları daha büyük miktarlarda ürün elde edilebilirken daha düşük sıcaklıklarda çalışılması, düzgün bağlı karbon nanotüpleri elde edilebilmesidir. Katalizör seçimi yapılarak karbon nanotüplerinin büyümesi ve tasarımı kontrol edilebilir. Fakat bu avantajlarının yanında katalizörler safsızlık olarak nanotüplerde kalabilmekte nanotüp kusurları gözlenmektedir.

1.3 KARBON NANOTÜPLERİNİN UYGULAMA ALANLARI ve HİDROJEN DEPOLAMA

Karbon nanotüpleri bulundukları 1991 yılından beri, moleküler elektronik, nanoprob, sensör üretimi, kompozit malzeme üretimi ve enerji depolama alanlarında uygulama alanı bulmuştur. Moleküler elektronik ürünlerin üretimi amacı ile ağırlıklarının hafif olması, yüksek elastik modülü ve dayanımları ile birlikte metalik ve yarı metalik özellik gösteren nanotüpler farklı elektronik özellikler göstermektedir. Özellikle düz panel ekranlar, elektron mikroskoplarında elektron tabancası, mikro dalga amplifikatörü gibi alanlarda

kullanımları araştırılmakta, nanoboyutta transistör yapımı elektronikçilerin ilgisini çekmektedir (Baughman et al., 2002).

Nanoprob ve sensör üretimi amaçlı olarak esneklikleri ve iletkenliklerinden dolayı özellikle çok duvarlı karbon nanotüpleri tarayıcı probalar içeren STM ve AFM de kullanılabilir. Nanotüplerin uçlarında yapılacak kimyasal eklemelerle kimya ve biyolojide geniş bir kullanım potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir (Baughman, 2002; Daenen et al., 2003).

Karbon nanotüpleri kompozit malzeme üretiminde yapısal uygulamalarda mukavemetinin yüksek olmasından dolayı kullanılabilir. Tek duvarlı karbon nanotüplerinin 1 TPa teorik young modülü değeri dikkate alındığında yüksek dayanım, düşük ağırlık ve yüksek kompozit performansı özellikleri nedeniyle istenen yerlerde kullanım alanı bulması muhtemeldir. Kompozit malzeme üretiminde monomer boyutunda olan nanotüp ile polimer matriks yüzeyi arasında iyi bir etkileşim sağlanabilirse dayanıklılık artırılabilir. Diğer avantajları ise düşük yoğunluğa, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalarıdır (Ajayan and Zhou, 2001).

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

Grafit, karbon kökenli malzemeler ve karbon fiber elektrotlar yakıt hücrelerinde ve diğer elektrokimyasal uygulamalarda geniş olarak kullanılmaktadır. Nanotüplerin enerji

depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerinin kapiler etkilerin yardımı ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği düşünülmüştür (Ajayan and Zhou, 2001). Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (USA, DOE) tarafından hidrojenin ekonomik olarak taşıtlarda kullanılabilmesi için ağırlıkça % 6.5 ve 62 kg H₂/m³ depolama kapasitesi hedefine ulaşmak için karbon nanotüplerinin hidrojen depolama kapasiteleri hem deneysel hem de simülasyon çalışmaları ile araştırılmıştır (Yang, 2003). Depolama kapasitesini artırmaya yönelik deneysel pek çok çalışma yapılmıştır (Yang, 2003; Goddard et al., 2003, Darkrim et al., 2002).

Tüm bu üstün özellikler karbon nanotüplerine geniş bir kullanım alanı sunmaktadır. Ancak nanotüplerin uygulamalarının en büyük sorunlarından birisi yüksek miktarlarda üretimlerinden sonra safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Farklı yöntemlerle elde edilen nanotüpler pek çok safsızlık içerir. En önemli safsızlıklar grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizörleri ve küçük fullerenlerdir. Bu safsızlıklar SWCNT'lere ait istenen özellikleri engellemektedir. Safılaştırmada oksidasyon, asit işlemleri, tavlama, ultrasonik etkileşim, mikro filtrasyon, ferromanyetik ayırma, kesme, fonksiyonelleştirme ve kromatografi en önemli tekniklerdir (Dresselhaus and Dresselhaus, 1996; Daenen et al., 2003). Bu tekniklerle karbon nanotüp yapılarının çok daha saf biçimde elde edilmesi mümkün olup potansiyel uygulama alanlarının genişlemesine yardımcı olmaktadır.

1.4 TEZ ÇALIŞMASININ AMAÇLARI

Bu çalışmada ticari olarak satılan çok duvarlı (multi wall carbon nanotube, MWCNT) ve tek duvarlı karbon nanotüpleri (single wall carbon nanotube, SWCNT) üzerinde hidrojen adsorpsiyonu kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kimyasal yöntemler, ısıtma işlemleri ve paladyum yükleme ile yapısal değişikliğe uğratılan SWCNT ve MWCNT örneklerinde yüzey alanı değişimleri; azot, argon ve hidrojen adsorpsiyon izoterm parametrelerinin bulunmasının ve farklı örneklerin hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin incelenmesinin hedeflendiği bu çalışmada,

- İ. Farklı yapısal özelliklerdeki karbon nanotüp örnekleri (SWCNT ve MWCNT) üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitlerinin bulunması,
- İİ. Bu yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitlerinin bulunması,
- İİİ. Etkin yayınlılık sabitlerinin bulunması,
- İV. Adsorpsiyona ve adsorpsiyon sabitlerine sıcaklığın etkilerinin belirlenmesi,
- V. SWCNT ve MWCNT örneklerinin kimyasal ve ısı yöntemlerle yüzey alanlarının artırılması,
- VI. Farklı yöntemlerle değiştirilmiş yüzey özelliklerinin ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi,
- VII. Yüzey alanlarındaki değişimlerin adsorpsiyon kapasitesine etkilerinin belirlenmesi,
- VIII. Karbon nanoyapılar üzerine metal yüklemesi ile görülebilecek adsorpsiyon kapasitelerinin ve adsorpsiyon parametrelerindeki değişimlerin paladyum yüklemesi ile gözlenmesi,
- IX. Ticari olarak satın alınan SWCNT ve MWCNT ile yüzey alanı değişimleri sağlanmış örnekler üzerinde azot ve hidrojen adsorpsiyon izoterm parametrelerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

TEORİ

2.1 ADSORPSİYON

Adsorpsiyon sıvı veya gaz fazında bulunan akışkan moleküllerin, kendine göre sabit olan yüzey moleküllerine tutunmasıdır. Başka bir deyişle adsorpsiyon moleküllerin katı yüzeyinde tutunması, birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanır. Sabit basınç altında bir gaz aktiflenmiş katı ile temas ederse gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu durum gazın bir kısmının katı tarafından tutulduğunu göstermektedir. Bu olay gaz moleküllerinin katı içerisine girmesi ise absorpsiyon, yüzeyde tutunması ise adsorpsiyon olarak adlandırılır (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon olayında hareket halindeki moleküllerin tutunduğu katıya adsorbent, hareket eden gaza adsorplanan, tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Ruthven, 1984).

Gözenekli yapıya sahip bazı katıların iç yüzey alanları dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının dış yüzeyinde olduğu gibi iç yüzeylerinde de adsorpsiyon gözlenir, ancak gaz molekülleri içeri girerken katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşerek kılcal yoğunlaşma adı verilen iç boşluklarda yoğunlaşma olayı gerçekleşir. Katı bir cisim içerisinde atom veya moleküller kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi ile bir arada dururlar. Katı cismin iç kısmında bulunan molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş ve tüm çekim kuvvetleri ile her yönden dengede olmasına rağmen yüzeyde çekim kuvvetleri dengede değildir. Katının yüzeyindeki atomlar kendisini saran gaz fazındaki atom veya moleküllere saldırma eğilimindedir.

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

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

Gözenekli adsorbentler dışındaki adsorbentlerde fiziksel adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur. Gözenekli adsorbentlerde ise dengenin kurulması bazen saatlerce sürebilir. Adsorpsiyon hızı adsorplanan moleküller ve adsorbent özelliklerine göre değişir. Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyi ile gaz veya buhar molekülleri esnek veya esnek olmayan çarpışma yaparlar. Esnek çarpışmada herhangi bir enerji değişimi olmaksızın molekül geri sıçar. Esnek olmayan çarpışmada ise molekül, katı yüzeyinde belirli bir süre temas halinde kalır (Ruthven, 1984).

Mikroskobik duyarlılıkta, tüm katıların yüzeyleri düzgün olmayan inişli çıkışlı ve düzensiz bir yapıdadır. Bu düzensizlik yüzeyde çeşitli kuvvet alanları oluşturur. Bu bölgelerdeki yüzey atomları çevresini saran gaz veya sıvı halindeki atom veya molekülleri çeker.

Adsorbentler granüler tabletler veya küresel yapıda bulunur. Boyutları yüzey alanlarının olabildiğince geniş tutulmasına bağlı olarak değişir (Gregg and Sing 1982).

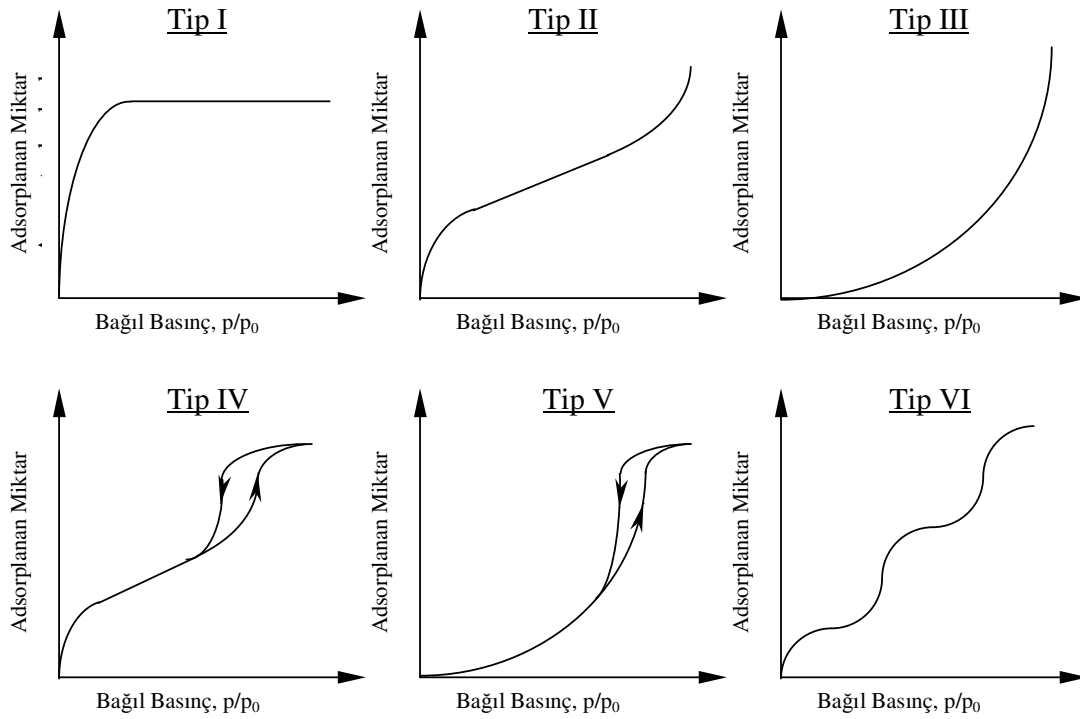
Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorbentle adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik adsorpsiyonun derecesini etkiler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri; yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksit katalizörler ve özel seramiklerdir (Ruthven, 1984; Yang, 2003). Son yıllarda karbon nano yapılarının farklı fiziksel özelliklerinden dolayı adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabileceği ve yüksek yüzey alanı özelliklerinden dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitelerine erişilebileceği düşünülmüş ve de araştırılmıştır (Saito et al., 1998; Harris, 1999).

İyi bir adsorbentte aranan özellikler; geniş iç yüzey alanına sahip olması, yüzeylerde adsorplanmak istenen molekülü tutabilecek genişlikte boşlukların olması, yine adsorplanması istenmeyen moleküllerin geçemeyeceği kadar küçük boşluklara sahip olması, kolayca rejenere edilebiliyor olması, sık rejenerasyonda kısa ömürlü olmaması ve mekanik olarak dayanımının uygulamalar için yeterli olması şeklinde sıralanabilir (Gregg and Sing, 1982; Noll et al., 1992)

2.2 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon olayında gaz ile katı temas ettiğinde, gaz fazında kalan gaz derişimi, yüzeyde tutunan gaz derişimi ile dinamik bir denge yani adsorplananın katı ve gaz fazlar arasında belirgin bir dağılıma ulaşınca kadar sürer. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta gaz fazında dengede kalan adsorplananın derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığına adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Gazlar için bu derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Adsorpsiyon sürecindeki doğrusal olmayan bu artış en iyi şekilde izotermilerden anlaşılabilir (Gregg and Sing, 1982).

Adsorpsiyon izotermi genel olarak altı ayrı sınıfta değerlendirilir (IUPAC, 1985, 1994; Ruthven, 1984). Bunlara ait örnek izoterm Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 IUPAC’ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması (IUPAC; 1984, 1995).

Tip I izoterm ağırlıklı olarak mikrogözenekli yapıdaki adsorbentlerde görülür. Tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir, Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Çoğunlukla mikrogözenekler bağıl basınç 1’in altında iken dolar. Adsorpsiyon olayı kısmi basınç yaklaşık 0.5 iken tamamlanmış olur. Örnek olarak 77 K’de azotun karbon üzerinde adsorpsiyonu verilebilir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Genellikle çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren ve gözenekli olmayan katılarda gözlenen adsorpsiyon ise Tip II’dir. Tek tabaka tamamlanmadan diğer tabakalar kondenzasyon şeklinde oluşmaya başlar. Tek tabaka adsorpsiyon üzerinde diğer tabakaların oluşması daha yüksek bağıl basınçlarda gözlenir. Mikro ve mezo gözenekli karbon yapılarıdaki adsorpsiyon da bu şekilde gözlenir. Tip II izotermi çoğunlukla gözeneksiz ve mikro gözenekli adsorbent karakteristiğidir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Tip III’de adsorplanan moleküller arasındaki bağlayıcı kuvvet, adsorplanan moleküller ile adsorbent arasındaki kuvvetten daha büyüktür. Bağıl basınca göre elde edilen eğri dış

bükeydir. Genellikle gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda rastlanır. Bu tip izotermiler zayıf adsorbent-adsorplanan etkileşimini gösterir. Adsorbentle adsorplanan arasındaki zayıf etkileşim düşük basınçlarda düşük adsorpsiyona yol açar. Fakat bir molekül adsorbent yüzeyine tutunduğunda, adsorpsiyon prosesinde yürütücü kuvvet rolü üstlenir ve daha yüksek bağıl basınçlarda adsorpsiyonun daha hızlı yürütmesine yol açar. (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Tip IV izoterminde giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağıl basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir. Tip V izotermelerinde bağıl basınç ekseninde gözlenen dışbükeylik, zayıf adsorbent-adsorplanan ilişkisini göstermektedir. Bu tür izotermiler katıların mikro veya mezo gözenekliliğine işaret eder. Suyun karbon üzerindeki adsorpsiyonu buna örnek olarak verilebilir. Tip IV izotermelerinde kuramsal bir izoterm olarak literatürde yerini alan bu şekil, ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir mono moleküler tabakanın oluştuğu varsayımına dayanır. Literatürde kriptonun karbon siyahı üzerinde 90 K de adsorpsiyonu buna örnektir. Tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden pek çok model geliştirilmiştir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984). Bu çalışmada deneysel adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve BET adsorpsiyon izoterm modelleri ile değerlendirildiğinden, bu bölümde bu izoterm modelleri üzerinde durulmuştur.

2.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir tarafından 1915 yılında verilen bu kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir. Adsorpsiyonda, gazın yüzeyde tutulması ve yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması olaylarına ait hızlar eşit olduğunda, adsorpsiyon dengesinin kurulacağı şeklinde, birbirine ters iki etki tasarımlanabilir. Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorbent yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Adsorbent yüzeyinde sabit tek sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengenin ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Genel olarak Tip I izotermidir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Langmuir modeli dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan miktar (q_e), dengede adsorplanmadan kalan derişim (C_e); enerji ile ilgili, adsorplananın adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren bir sabit (b); yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı (Q^0) olmak üzere Eş.(2.1) ile ifade edilir (Noll et al., 1992).

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

2.2.2 BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Bu model çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her iki tabakada eşit adsorpsiyon enerjileri varlığını kabul eder. BET modeli; yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit (B), çözünenin doygunluk derişimi (C_s), olmak üzere şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{B C Q^0}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_e / C_s)} \quad (2.2)$$

Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir. BET izotermi, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da, biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda B-noktası, tek tabaka kapasitesine eşit olur (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir:

- I-** Adsorbentin yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
- II-** İlk tabakada adsorplanmış olan moleküller sabit kabul edilir, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.

- III- Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.
- IV- Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- V- İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir (Noll et al., 1992).

Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Gazlar için BET izoterm eşitliği genellikle;

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.3)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır (Quantachrome Instruments, 2002). Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, W_m tek tabaka kapasitesidir; C ise, adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.30$ aralığında) güvenilir bir kuramdır. BET kuramı katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en geniş kullanım alanı bulan metottur.

Çok noktalı BET metodunda azot gazı adsorplanan olarak kullanıldığında BET denklemi P/P_0 0.05 ile 0.5 arasında lineer bir doğru verir: P/P_0 'a karşı adsorplanan miktar çizildiğinde elde edilen doğrusal bölge mikro gözenekli maddelerde daha düşük basınçlara kayar.

Standart çok noktalı BET prosedürü en az üç noktaya ihtiyaç duyar ve adsorbentin üzerinde tek tabaka adsorplanan ağırlığı eğimden (s), ve kesim noktasından (i) bulunabilir.

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad , \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.4)$$

Buradan tek tabakanın ağırlığı bulunur (Quantachrome Instruments, 2002).

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (2.5)$$

İkinci basamakta yüzey alanı hesaplanır. Burada adsorplanan molekülünün kesit alanının (A_{cs}) bilinmesi gerekir. Örneğin toplam yüzey alanı (S_t), Avagadro sayısı (N) ve adsorplanan gazın moleküler ağırlığı (M) olmak üzere Eş.(2.6)'dan bulunur (Quantachrome Instruments, 2002).

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M} \quad (2.6)$$

Tek noktalı BET metodunda, BET grafiğinin adsorpsiyon izoterminin doğrusal bölgesinde tek bir nokta kullanılarak yüzey alanı basit olarak bulunabilir. Burada azot için C değeri yeterince büyük olacak ve kabulde kesim noktası sıfır olacaktır. Buna göre BET denklemi şu şekilde düzenlenir.

$$W_m = W(1 - P/P_0) \quad (2.7)$$

Bağıl bir basınçta (P/P_0 değerinin 0.3'e yakın olması tercih edilir) adsorplanan azot miktarı ölçülerek tek tabaka kapasitesi, (W_m), Eş.(2.7) ve ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Quantachrome Instruments, 2002).

$$W_m = \frac{PVM}{RT} (1 - P/P_0) \quad (2.8)$$

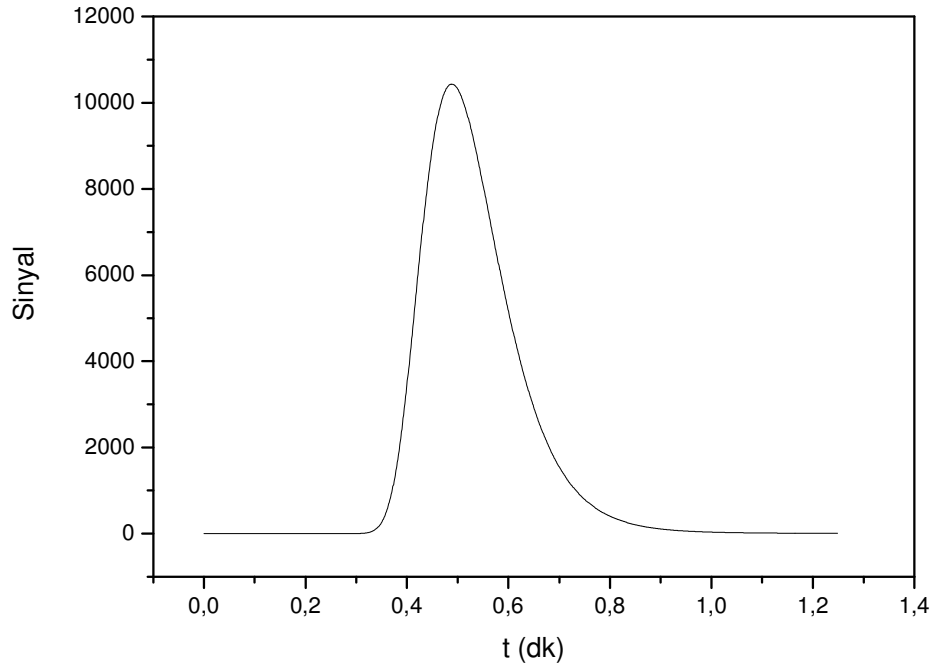
ve toplam yüzey alanı (S_t) ise Eş.(2.9) ile hesaplanabilir.

$$S_t = \frac{PVNA_{cs} (1 - P/P_0)}{RT} \quad (2.9)$$

2.3 GÖZENEKLİ KATILARDA ADSORPSİYON, DİFÜZYON VE MOMENT TEORİSİ

Gözenekli katılarda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı, yüzeydeki tutunma olayından çok gözenekliliğe has yapısal özellikler tarafından kontrol edilir (Ruthven, 1984). Gözenekli katılarda gözenekli yapı içerisindeki taşınımın anlaşılabilmesi için kılcallıklardaki taşınım prosesi ile ilgili moleküler yayınlılık ve Knudsen yayınlılığı olmak üzere iki teori geliştirilmiştir. Moleküler yayınlılık eğer kılcal yüzeyin yarıçapı, moleküllerin ortalama serbest yolundan büyükse gözlenir. Knudsen yayınlılığında ise gözenek yarı çapı ortalama serbest yoldan küçüktür. Bu iki mekanizmaya ek olarak bazı durumlarda adsorplanan moleküllerin yüzeyde taşınımı da önem taşır ve yüzey yayınlılığı olarak adlandırılır. Etkin yayınlılık ölçüm metotlarından biri olan kararsız hal (dinamik) metodu ile gaz kromatografi cihazı kullanılarak dolgu kolonlarla deneysel sonuçlar elde edilebilir (Schneider and Smith, 1968a, 1968b; Doğu, 1986).

Gaz kromatografi cihazının fırın bölümüne yerleştirilen dolgu kolon üzerinden taşıyıcı bir gaz (helyum, azot, argon) yardımı ile enjekte edilen izleyici gazın zamana bağlı çıkış piki kaydedilir. Örnek bir kromatografik pik Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Örnek kromatogram.

Farklı akış hızlarında ve farklı sıcaklıklarda kolon üzerine enjekte edilen izleyici gazın vereceği pikin şekli değişmektedir. Gaz katı reaktörlerinin tasarımında gerekli olan adsorpsiyon denge sabitleri, reaksiyon hız sabitleri ve etkin yayınlılık gibi kinetik parametreler dolgulu yataklar veya tek tablet reaktör sistemlerinde dinamik metotlar ile belirlenebilmektedir (Schneider and Smith, 1968a, 1968b). Dinamik metotlar, gözenekli katı partiküllerin oluşturduğu dolgulu yatağa veya tek tablet reaktörüne enjekte edilen izleyici gazın kromatografik eğrilerinin momentlerinin çeşitli taşınım hızı ve denge parametrelerinin fonksiyonu olması esasına dayanır (Doğu, 1986). Adsorpsiyon denge sabiti (K_E), etkin yayınlılık (D_a), parçacık içi yayınlılık (D_i), dış kütle transfer sabiti (k_f) bu yöntemle bulunabilir.

Bu modellemede enjekte edilen gazın adsorpsiyon davranış üç basamakta gerçekleşir.

1. Bulk yayınlılığı: adsorplanacak gazın taşıyıcı gaz bulk gaz akışından adsorbent dış yüzeyine yayınlılığı,
2. İç yayınlılık: Adsorplanacak gazın parçacık iç gözeneklerine doğru yayınlılığı
3. Katı matriks yüzeyde gaz bileşenlerin adsorpsiyonu

Dolgulu yatakta adsorplanan türlerin korunumu eşitliği şu şekildedir (Doğu, 1986).

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_b}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} - U_o \frac{\partial C_b}{\partial x} - \frac{3D_e}{R} (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (2.10)$$

Yatak içinde bulk akıştaki derişim (C_b), sabit yataktaki eksenel yön (x); etkin yayınlılık sabiti (D_e); eksenel dağılım katsayısı (D_a), adsorbentin yoğunluğu (ρ_p) olarak alındığında bir tablet için: pseudo-homojen eşitliği şu şekildedir (Doğu, 1986).

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \rho_p \frac{\partial C_{ads}}{\partial t} = 0 \quad (2.11)$$

Adsorplananın konsantrasyonu (C_{ads}), toplam gözeneklilik (ε_p) ve adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) olduğunda Eş.(2.11)'deki ifade şu şekildedir (Doğu, 1986):

$$\frac{\partial C_{\text{ads}}}{\partial t} = k_{\text{ads}} \left(C - \frac{C_{\text{ads}}}{K_E} \right) \quad (2.12)$$

Küresel bir geometri ve adsorpsiyonun lineer olduğu düşünüldüğünde teorik moment ifadeleri Eş.(2.13) ve (2.14) ile ifade edilir. (L) yatak uzunluğu olmak üzere (Doğu, 1986);

$$\mu_1 = (L \varepsilon_b / U_0) [1 + \delta_0] \quad \left(V = \frac{U_o}{\varepsilon_p} \right) \quad (2.13)$$

ve

$$\mu_2 = (2L \varepsilon_b / U_0) [\delta_1 + (D_a / \varepsilon_b)(1 + \delta_0)^2 (\varepsilon_b^2 / U_0^2)] \quad (2.14)$$

Eş.(2.13) ve (2.14)'deki δ_0 ve δ_1 değerler Eş.(2.15) ve Eş.(2.16)'da verilmiştir.

$$\delta_0 = [(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b] [1 + (\rho_p / \varepsilon_p) K_E] \quad (2.15)$$

$$\delta_1 = [(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b] \left[\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{K_E^2}{k_{\text{ads}}} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{15} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right] \quad (2.16)$$

İkinci moment değerleri gözenekli kolon için eksenel dağılım katsayısı ve dış kütle transfer katsayısının yanı sıra etkin yayınlılığı da vermektedir. Adsorpsiyon denge sabitleri ise birinci moment değerlerinin analizinden elde edilebilmektedir (Doğu, 1986).

Buna göre zamana bağlı konsantrasyon fonksiyonu $C(t)$ 'nin n 'inci momentinin tanımı aşağıdaki şekildedir (Doğu, 1986):

$$m_n = \int_0^\infty C t^n dt \quad (2.17)$$

Enjekte edilen örneğin kolon içerisinde ortalama alıkonma süresine karşılık gelen birinci mutlak moment (μ_1) ise Eş.(2.18)'de verilmiştir (Doğu, 1986).

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} C t dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (2.18)$$

2.mutlak moment (μ_2) ya da 2.merkezi moment olarak tanımlanan varyans ortalamadan sapmaya denir ve Eş.(2.19)'da gösterilmiştir (Doğu, 1986).

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0} - \left[\frac{m_1}{m_0} \right]^2 = \frac{\int_0^{\infty} C(t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (2.19)$$

Verilen bir puls için yatak çıkışında konsantrasyon-zaman deneysel moment değerleri gözlenen kromatografik eğrilerin nümerik integrasyonu ile hesaplanır. Zamana bağlı konsantrasyon fonksiyonu $C(t)$ 'nin Laplas alanında dönüşümü aşağıdaki şekilde ifade edilir (Doğu, 1986).

$$\ell[C(t)] = C(s) = \int_0^{\infty} C e^{-st} dt \quad (2.20)$$

2.mutlak moment (μ_2) ya da 2.merkezi moment olarak tanımlanan varyans ortalamadan sapmaya denir (Doğu, 1986).

$$m_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n C}{ds^n} = \int_0^{\infty} C t^n dt \quad (2.21)$$

Böylece $C(t)$ fonksiyonunun Laplas alanında dönüşümü $C(s)$ eğer biliniyorsa, momentler Eş.2.21'den elde edilir. Bir gaz pulsü kolonun bir tarafından verildiğinde diğer taraftan elde edilen tepki pikine ait moment değerleri (Eş.2.21) ile bulunmuş olur. Elde edilen moment değerleri Eş. (2.13) ve (2.14) ile bağdaştırılarak adsorpsiyon ve yayınlığa ait hız ve denge parametreleri bulunur.

BÖLÜM 3

LİTERATÜR

Bu çalışmada karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonun kromatografik yöntemle incelenmesi amaçlanmıştır. Karbon nanotüplerinin 1991 yılından itibaren bilim dünyası ile tanışması yeni bir çağın başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Her gün çeşitlenen nano boyutlu malzemeler içerisinde özellikle karbon nanotüplerinin sentezi, adsorpsiyon özellikleri ve uygulama alanları araştırılmaktadır.

3.1 KARBON NANOTÜPLERİNİN SENTEZİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Pek çok önemli bilimsel buluş gibi fullerenler de 1985 yılında Kroto ve Smalley tarafından buharlaştırılmış karbon örneklerine ait kütle spektrumu sonuçlarında farklı sonuçlar gözlemlenmeleri ile bulunmuştur (Kroto et al., 1985). Fulleren yapısının temel oluşturduğu nanotüplerle ilgili çalışmalar 1991 yılında başlamıştır. İlk defa Iijima (1991) tarafından keşfedilen karbon nanotüplerinin sentezi ile ilgili sürdürülen pek çok çalışma mevcut olup Ebbesen ve Ajayan (1992); birbirinden birkaç milimetre ayrı olarak yerleştirdikleri grafit çubuklarda, 100 amper akım şiddetinde buharlaştırdıkları karbonun bir sıcak plazma oluşturması ile 0.6-1.4 nm çaplarında kısa, tek duvarlı karbon nanotüpler ile, 1-3 nm iç ve ortalama 10 nm dış çapa sahip çok duvarlı karbon nanotüplerini % 30-90 verim ile elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bu teknik karbon nanotüplerinin sentezine ait literatürde ark boşalım tekniği olarak yerini almıştır. Ark boşalım yöntemi ile sıvı azot ortamında da nanotüpler oluşturulabileceği gibi (Jung et al., 2003), anodun Fe, Co, Ni gibi farklı metallerle yüklenmesi ile SWCNT'lerin üretimi mümkündür (Journet and Bernier 1998). Farklı katalizörler ve farklı gaz ortamlarında nanotüp çaplarının ve özelliklerinin kontrol edildiği üretim teknikleri, pek çok bilim adamı tarafından çalışılmıştır (Journet et al., 1997; Baddour and Briens, 2005).

Endo ve arkadaşları (1993) tarafından yapılan çalışmada, 600°C sıcaklıkta ısıtılan bir yüzey üzerine yavaşça eklenen metan gibi bir karbon kaynağı sıcaklığın etkisi ile bozunarak, gazdan ayrılan karbon atomlarının karbon nanotüp yapısını oluşturmak üzere bir araya geldiği bulunmuştur. Bu yöntemde % 20-100 verim ile 0.6-4 nm çap aralığında genellikle çok duvarlı karbon nanotüpler elde edilmiş ve yöntem kimyasal buhar birikimi metodu olarak literatürdeki yerini almıştır (Endo et. al, 1993).

Laser aşındırma tekniği olarak bilinen yöntem ilk defa 1995 yılında Rice Üniversitesinde Smalley'in çalışma grubu tarafından laser aşındırması ile buharlaştırılan karbondan % 70 verim ile 5-20 mikron uzunluğunda ve 1-2 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpleri elde etmeleri ile bulunmuştur (Guo et al., 1995). Son yıllarda bu üç temel metot geliştirilerek yüksek verimlerde karbon nanotüplerinin eldesi ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir (Rao et al., 2004; Li et al., 2004a, 2004b; Shao et al., 2004; Qiu et al., 2004; Edgar and Spencer, 2004; Montoro et al.,2005)

Karbon nanotüplerinin keşfinden ve üretim tekniklerinin çeşitlendirilmesi ile birlikte mikrogözenek hacminin fazlalığından dolayı bu materyallerin özellikle hidrojen depolama amaçlı iyi bir adsorbent olabileceği düşüncesi ile pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir.

3.2 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE HİDROJEN ADSORPSİYONU

Karbonun diğer metallere göre düşük atom ağırlığı ve yoğunluğu sebebiyle hidrojeni tutması ve yakıt hücresi olarak kullanılması amacıyla karbon malzemeleri üzerinde hidrojenin depolanması konusunda yapılabilecek çalışmalar önem kazanmıştır.

Nijkamp et al. (2001) tarafından yapılan çalışmada hem karbon esaslı hem de silika ve alümina esaslı adsorbentler üzerinde 77 K sıcaklık ve 1 bar basınçta hidrojen adsorpsiyonu kapasiteleri incelenmiş ve fiziksel adsorpsiyonun bu adsorbentlerde hidrojen depolama için uygunluğu araştırılmıştır. Hem gözeneksiz malzemeler hem de yüksek yüzey alanlı ve yüksek mikro gözenek hacimli malzemelerde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda en yüksek adsorplama kapasitesine 328 ml/g değeri ile 2029 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon (Norit 990293) örneklerinde ulaşıldıklarını bildirmişlerdir. Tüm örnekler üzerinde desorpsiyon prosesinin de gerçekleştiği hidrojen adsorpsiyonu deneylerinde karbon esaslı materyallerde gözenek şekli ve hacimlerinin hidrojen depolama kapasitesini doğrudan

etkilediği görüşünü bildirmişlerdir. Silika ve alümina esaslı adsorbentlerde, örneğin MCM41 örneğinde, yüksek yüzey alanı ($1017 \text{ m}^2/\text{g}$) değerlerine karşın elde edilen düşük hidrojen adsorplama kapasitesinin düşük mikrogözenek hacminden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Bilinen ve en sık kullanılan adsorbent olan aktif karbon üzerinde hidrojen adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmaların bazıları hidrojenin taşıtlarda kullanımına yönelik araştırmalar için gerçekleştirilmiştir (Schwartz, 1993; Chahine and Bose, 1994; Hynek et al., 1997; Dillon and Heben, 2001). Lamari et al. (2000) çalışmalarında kullandıkları $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanlı aktif karbon ve Zhou ve Zhou (1998) $2800 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanlı süper aktiflenmiş karbon örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait elde ettikleri sonuçlar ağırlıkça % 0.5'i geçmemektedir.

Aktif karbondan çok daha yüksek yüzey alanına ve düzgün bir geometriye sahip olmasından dolayı karbon nanotüplerinin büyük hacimlerde hazırlanması, saflaştırılması, tek-duvarlı ve çok duvarlı tüp yapılarının hazırlanma yöntemleri, başlıklarının açılarak içeriye diğer katalizörlerin yerleştirilmesi ile ilgili çalışmalar literatürdeki yerini almıştır. (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). Bu çalışmalarda karbon nanotüplerinin geniş yüzey alanlarına, çok iyi elektrik ve ısı iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Karbon yapıları üzerinde hidrojen depolanmasına ait çalışmalar teorik çalışmalar ve deneysel çalışmalar olarak iki ayrı sınıfta değerlendirilebilir.

3.2.1 Simülasyon Çalışmaları

Gaz fazında hidrojenin karbon nanoyapıları üzerinde depolanmasına ait teorik çalışmalar adsorpsiyona ait temel özelliklerinin anlaşılmasında önemlidir. 2001 yılından itibaren kuantum moleküler dinamik algoritmaları ve karbon-hidrojen bağlarının oluşumunu incelemek için minimal ab initio hesaplamaları ile optimize edilmiş nanotüp geometrilerinde gaz fazındaki hidrojen ile karbon nanotüplerine ait simülasyonlar yapılmıştır (Lee and Lee, 2000; Lee et al., 2000, 2001a, 2001b; Ma et al., 2001; Tada et al., 2001; Baulischer, 2000, 2001).

Karbon nanotüpüne maksimum sayıda kovalent olarak bağlanabilen hidrojen atomlarına karşılık % 14'lük depolama kapasitesi çok düşük sıcaklık ve optimize edilmiş şartlarda hesaplanmıştır. Tüm bu hesaplamalar karbon yapı üzerinde hidrojen molekülünün fiziksel olarak adsorpsiyonu ve kimyasal sorpsiyonu olarak iki ayrı kategoride değerlendirilebilir (Williams and Eklund, 2000).

Hidrojen molekülünün karbon yapı tarafından Van der Waals kuvvetleriyle adsorplandığı düşünülmüş ve çeşitli araştırmacılar tarafından Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonu kullanılmıştır (Wang and Johnson, 1998, 1999a, 1999b; Rzepka et al., 1998; Darkrim et al., 1999; Darkrim and Levesque, 2000).

Simonyan et al. (1999), teorik olarak moleküler hidrojenin tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde adsorpsiyonunu Monte Carlo simülasyonu ile çalışmışlardır. Sıvı azot sıcaklığında farklı klasik etkin potansiyeller ve kısmen kuantum etkilerini içeren hesaplamalara ait sonuçların birbiri ile uyum içerisinde olduğunu belirtmişlerdir. Hesaplanan yüksek basınç altındaki depolama kapasiteleri ağırlıkça % 1'den azdır. Literatürde deneysel olarak elde edilen yüksek sonuçlarla bir tezat oluşturduğunu söylemektedir. Karbon esaslı malzemelerde hidrojen depolama kapasitesinin artan sıcaklıkla hızla düştüğü sonuçlarında belirtilmiştir (Simonyan 1999).

Cheng et al. (2001) tarafından yapılan çalışmada kuantum mekanik moleküler dinamik simülasyonda (MD) SWCNT'ler üzerinde hidrojen adsorpsiyonu incelenmiş ancak % 0.47 gibi düşük bir sonuç bulunmuştur.

Nanotüp boşlukları ve etkin geometri 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. Bu çeşit yüksek alanlı karbon nanotüpleri henüz yoktur.

Tüplerin uçlarının açılması ise yüzey alanını artıracak ve depolama kapasitesi de yükselecektir. İzole edilmiş bir SWCNT üzerinde sıvı azot sıcaklığında ve yüksek basınç altında depolama kapasitesi % 9.6 olarak hesaplanmıştır (Williams and Eklund, 2000).

Son yıllarda karbon nanotüplerinde hidrojen depolanmasına ilişkin yapılan simülasyon çalışmaları ile ilgili karşılaştırma Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1’den de anlaşılacağı üzere 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 3.1 Karbon nanotüplerinde hidrojen depolamasına ait son dönemde rapor edilen teorik sonuçlar(Liu ve Cheng’den 2005).

Örnek	Çap (nm)	Metot	Sıcaklık (K)	Basınç (Mpa)	Depolama kapasitesi	Kaynak
CNT ve CNF	-	GCMC	293	10	0.6	Guay et al., 2004
SWCNT	2.719	Klasik potansiyel ve DFT	77	4	9.5	Zhang et al., 2003a
SWCNT	2.719	Klasik potansiyel ve DFT	300	20	1.0	Zhang et al., 2003a
SWCNT	1.17	Tightbinding MD ve GCMC	293	10	3.4	Volpe ve Cleri, 2003
Li yüklenmiş SWCNT	-	Geliştirilmiş DFT ve GCMC	Oda sıcaklığı	50 bar	6.0	Deng et al., 2004

(DFT: density functional theory, yoğunluk fonksiyon teorisi; tightbinding MD: sıkı bağlı moleküler dinamik teorisi; GCMC:Grand kanonik Monte Carlo simülasyonu)

3.2.2 Deneysel Çalışmalar

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

Son yıllarda karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen depolanması üzerine deneysel pek çok çalışma yapılmıştır. (Dillon et al., 1997; Skolnik, 1997a, 1997b; 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.

Çizelge 3.2 Karbon nanoyapıları üzerinde hidrojen depolaması çalışmalarının sonuçları (1997-2000).

Tip	Basınç (MPa)	Sıcaklık (K)	% H ₂ (Ağırlıkça)	Kaynak
SWNT	0.04	133	5-10	Dillon et al., 1997
CNT	11.35	298	11.26	Chambers et al., 1998
Kılçık nanofiber	11.35	298	67.55	Chambers et al., 1998
Pıhtı karbon nanofiber	11.35	298	53.66	Chambers et al., 1998
Grafit	11.35	298	4.52	Chambers, et al., 1998
SWNT		298	0.41	Nutzenadel et al., 1999
SWNT	0.32	80	7.7	Ye et al., 1999
SWNT	12	298	4.2	Liu et al., 1999
Karbon Nanofiber	12	77	12.38	Fan et al., 1999
K yüklenmiş MWNT	0.1	473-673	14	Chen et al., 1999
Li yüklenmiş MWNT	0.1	473-673	20	Chen et al., 1999

Dillon et al. (1997) tarafından yapılan ve nanotüpler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlar içeren ilk yayında amorf karbon ve katalizör içeren saflaştırılmamış SWCNT üzerindeki desorpsiyon miktarı ölçülmüştür. Sıcaklık programlı desorpsiyon olarak adlandırılan, bir ısıtma süreci boyunca desorplanan hidrojen miktarının kütle spektrometresi ile ölçülmesi prensibine dayanan deneysel düzenek ile öncelikle vakumda ısıtılmış örnek oda sıcaklığında 300 Torr basınç altında hidrojene maruz bırakılmış ve sonra 133 K sıcaklığa kadar soğutulmuştur. Örnek 90 K’e soğutulmuş ve 450 K’e ısıtılma esnasında kütle sinyali sürekli olarak kaydedilmiştir. 150 K civarında desorpsiyon piki ve ikinci az önemli piki 300 K civarında gözlemlenmiştir. Araştırmacılar oda sıcaklığında SWCNT’lerde % 5-10 arası bir depolama elde edildiği ve maksimum adsorpsiyon için optimum nanotüp çapının 2 nm olduğunu belirtmişlerdir.

Chambers et al. (1998) değişik yapılarıdaki karbon nano yapılarında buldukları sonuçları açıklamışlardır. Chambers et al. (1998) tarafından yapılan çalışmada elde edilen yüksek hidrojen depolama kapasiteleri diğer araştırmacıların da ilgisini çekmiştir. 11.35 MPa basınçta uygulanan hidrojen gazı oda sıcaklığında (298 K) absorblanmıştır. Hidrojen depolama kapasitesi karbon nanotüpler için kütleli olarak % 11.26, herringbone karbon nanotüpler için kütleli olarak % 67.55, plaka CNTler için ağırlıkça % 53.68 ve grafit için kütleli olarak % 4.52 olarak bulunmuştur. Bu kadar yüksek değerler araştırmacıların konuya çıkış gibi yüklenmelerine neden olmuştur. Şimdiye kadar hiç kimse bu sonuçları ne deneysel olarak ne de simülasyon çalışmaları ile tekrarlayamamıştır (Darkrim et al, 2002).

Nützenadel et al. (1999) ise elektrokimyasal yöntemlerle SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen depolama miktarlarını belirlemiş ve % 0.41 değeri elde etmiştir.

Ye et al. (1999) tarafından yapılan başka bir çalışmada hazırlanan ve saflaştırılan SWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonu incelenmiş, tüplerin kesimi ve ip yapıların yeniden bağlanması için dimetilformamid çözeltisinde karbon tamamen süspansiyon haline gelinceye kadar sonike edilmiştir. Nanotüpler daha sonra vakum filtrasyonu ile bir seramik filtre üzerinde ekstrakte edilmiştir. İplikçiklerin çapları 6-12 nm arasında bulunmuştur. (HRTEM) 220°C'de 10 saatlik degas işlemi sonrası hidrojen adsorpsiyonu, adsorpsiyon ve desorpsiyon esnasında basınç değişimini ölçen bir Sievert aleti ile volumetrik olarak ölçülmüştür. Ölçümler oda sıcaklığında (300 K) 160 barda, 80 K de 130, 70, 4.5 , ve 0.5 barda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon miktarının en yüksek 285 m²/g olan BET yüzey alanı ile doğru orantılı olarak arttığı belirtilmiştir.

Liu et al. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada % 50-60 saflıktaki SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonu incelenmiş, ayrıca hidroklorik asit ile işleme sokulan örnekler vakum altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış, ve bu saflaştırma işlemlerinin karşılaştırması yapılmıştır. Adsorpsiyon ölçüm tekniği olarak sabit hacimli bir hücredeki nanotüp örnekleri üzerine uygulanan hidrojenin zamana bağlı basınç değişimi ölçülmüş, dengeye ulaşıldığı anda basınçtaki toplam düşüşe karşılık gelen adsorplanan hidrojen miktarı tespit edilmiştir. Sırası ile işlenmemiş, yarı işlenmiş ve tam işlenmiş örnekler için % 2, 2.5 ve 4 hidrojen adsorpsiyon miktarları bildirilmiştir.

Fan et al. (1999) tarafından yapılan çalışmada farklı karbon nanofiberleri üzerinde hidrojen depolanmasına ait % 10.03 ile 12.38 aralığında oldukça yüksek değerler elde edilmiştir.

Chen et al. (1999) lityum ve potasyum yüklenmiş karbon nanotüplerinin, metal hidrürler üzerinde ve düşük sıcaklıklarda hidrojen adsorpsiyon uygulamalarına oranla oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda daha yüksek depolama kapasitelerine sahip olduğunu belirtmektedir. Bu yüksek depolama kapasitelerini, uçların açık olmasına ve alkali metallerin katalizör etkisine bağlamaktadırlar.

Karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonu kinetiğinin incelendiği çalışmalar literatürde çok fazla mevcut değildir. Çizelge 3.2’de verilen yüksek depolama kapasiteleri ile ilgili olarak 2000 yılından sonra pek çok deneysel çalışma yapılmış ve bunların değerlendirmesi Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Poirier et al. (2001) tarafından yapılan bir başka çalışmada karbon nanofiberlerinde hidrojen adsorpsiyonu, BET yüzey alanı ve X-ray difraksiyon ölçümleri gerçekleştirilmiş, 77-295 K sıcaklık, 0.1-10.5 Mpa basınç aralığında, oda sıcaklığında karbon nanofiberlerin 10.5 Mpa basınçta ağırlıkça % 0.7 adsorpladığı bulunmuştur. Farklı nikel-bakır oranlarının katalizör parçacığı olarak bulunmasında kristal yapıda ve yüzey alanında değişikliklere yol açtığı bulunmuştur. Bu tür malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin optimizasyonu için önemli olduğu ve genel olarak hidrojen adsorpsiyonunda yüzey alanı ile alıkonan hidrojen arasında bir ilişkiye ulaşamadığı belirtilmiştir.

Shiraishi et al. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada SWCNT dalları ve taneciklerinden moleküler hidrojen desorpsiyonunun 350 K sıcaklıkta sıcaklık programlı desorpsiyon metodu ile bulunduğu belirtilmiştir. Temiz SWCNT’lerin eldesinde ve verilen sıcaklıkta hidrojenin desorpsiyonunda saflaştırmadan sonra NaOH ile yapılacak işlemlerin önemi çalışmada belirtilmiştir. SWCNT örneklerinde tüp içi boşlukların hidrojen molekülünün depolanmasında en önemli yer olduğu bu çalışmada bulunan diğer bir sonuçtur.

Çizelge 3.3 Karbon nanoyapılar üzerinde hidrojen depolama çalışmalarının değerlendirilmesi (2000-) (Darkrim et al. 2002'den değiştirilerek).

Kaynak		Hidrojen depolama (% ağırlıkça)	Sıcaklık (K)	Basınç (Mpa)
Yin et al. (2000)	SWCNT	6.5	300	16
Wu et al.(2000)	MWCNT	0.25	300	0.1
Yang (2000)	Li yüklenmiş MWCNT	2.5	473-600	0.1
Pinkerton et al. (2000)	K yüklenmiş MWCNT	1.8	300	0.1
Li et al. (2001)	MWCNT	5	300	10
Poirier (2001)	Karbon nanofiber	0.7	295	10.5
Quikun (2002)	CNT film	8	Oda sıcaklığı	Ortam basıncı
Kajiura et al.(2003)	SWCNT	0.43	Oda sıcaklığı	8
Shaijumon ve Ramaprabhu (2003)	MWCNT	3.3	298 K	100 bar
Smith et al. (2003)	Kimyasal aktiflenmiş SWCNT	1.2	74 K	48 bar
Gundiah et al. (2003)	MWCNT (asitle işlenmiş)	3.7	300 K	145 bar
Ci et al. (2003)	Isıl işlenmiş MWCNT	3.98	Oda sıcaklığı	10 MPa
Hou et al. (2003)	MWCNT	4.6	293 K	13 MPa
Zhou et al. 2003	MWCNT	0.45	77	10 MPa
Gao et al. (2003)	Açık uçlu MWCNT	6.46	77	1 bar
Tarasov et al. (2003)	SWCNT	1.12	Oda sıcaklığı	
Liu et al. (2003)	MgO ile öğütülmüş MWCNT	2.4	77 K	25 bar
		0.69	Oda sıcaklığı	8-9 Mpa
Zhang et al. (2003b)	MWCNT	5	Oda sıcaklığı	10 MPa
Bacsa et al. (2004)	SWCNT	0.5	Oda sıcaklığı	10 MPa
Yamanaka et al. (2004)	MWCNT	8.6	-	-
Poirier et al. (2004)	SWCNT	0.2	Oda sıcaklığı	1 bar
		4	77 K	
Callejas et al. (2004)	SWCNT	3	77 K	300 torr
Anson et al. (2004a, 2004b)	KOH ile aktifleştirilmiş SWCNT	1.58	77	1 bar
		1.15	87	
		0.02	298	
Takagi et al. (2004)	SWCNT	0.8	77 K	0.1 MPa
	Nitrik asit ile işlem görmüş	1.8		

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

Kiyobayashi et al. (2002) tarafından yapılan çalışmada karbon kökenli malzemeler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait depolama kapasitesinin hassas olarak ne şekilde tespit edileceği çalışılmıştır. Kullanılan malzemeler aktif karbon, yüksek yüzey alanlı aktif karbon, Pt parçacıkları yüklenmiş aktif karbon ve buharda büyütülmüş karbon nano fiberleridir. Hidrojen ve helyumla yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri 35°C’de gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan ve desorplanan hidrojen miktarının helyuma göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarının tersinir olduğunu gösterdiği, buharda büyütülmüş karbon nanofiberlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitelerinin aktif karbon kadar olmadığının gözlemlendiği belirtilmektedir.

Kajiura et al. (2003) yaptıkları çalışmada ticari olarak satılan SWCNT’lerin hidrojen depolama kapasitelerini 8 MPa basınç altında ve oda sıcaklığında volumetrik olarak ölçmüş ve ağırlıkça % 0.43 değerine ulaşmışlardır.

Shaijumon ve Ramaprabhu (2003) farklı sentez yöntemleri ile elde ettikleri, saflaştırdıkları ve ön HF ile muamele edip oksitledikleri MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen depolama kapasitesini ağırlıkça % 3.3 olarak bulmuşlardır.

Smith et al. (2003) ise 873 K de CO₂ ile aktifleştirdikten sonra 973 K’de helyum veya hidrojen atmosferinde ısıtılma işleminden geçirilmiş SWCNT örneklerinin hidrojen depolama kapasitesinin üç kat artarak % 1.2’ye ulaştığını bildirmişlerdir.

Gundiah et al. (2003) farklı yöntemlerle elde edilen ve farklı ön işlemlerden geçirilen birden çok SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen depolama çalışmalarını

300 K'de gerçekleştirmişler, en yüksek depolama kapasitesini % 3.7 ile asit işleminden geçirilmiş MWCNT örnekleri ile elde etmişlerdir.

Ci et al. (2003) çalışmalarında, amorf karbon nanotüpleri üzerinde muhtemel fonksiyonel grupları uzaklaştırmak için 1700-2200°C'de argon atmosferinde 120 dakika süresince ısıtılma işlemi uygulamışlar ve oda sıcaklığında 10 Mpa basınçta ağırlıkça % 1.29'dan 3.98'e kadar hidrojen depolama kapasitesi artışı gözlemişlerdir.

Çok duvarlı karbon nanotüplerinin iç çaplarının ne kadar büyük olursa o kadar iyi bir hidrojen depolama kapasitesi elde edileceği Hou et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada deneysel olarak ortaya konulmuştur. MWCNT örnekleri üzerinde 29 K sıcaklık, 13 MPa basınçta gerçekleştirilen deneysel çalışmada % 4.6 hidrojen adsorplama ve % 3.2 desorplama kapasitelerine ulaşıldığı bildirilmiştir.

Karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonunda geometriden çok yüzey alanının etkisinin tartışıldığı çalışmada ısıtılma işleminden geçmiş MWCNT örneklerinin 77 K'de % 0.45 oranında hidrojen depoladığı bulunmuştur (Zhou et al., 2003).

Gao et al. (2003) yüksek yüzey alanlı aktif karbon, açık uçlu, kapalı uçlu MWCNT ve SWCNT üzerinde 77 K'de ve oda sıcaklığında karşılaştırmalı deneyler gerçekleştirmişler, açık uçlu MWCNT örnekleri üzerinde 77 K'de % 6.46 ve oda sıcaklığında % 1.12 depolama kapasitesine ulaşmışlardır.

Tarasov et al. (2003) çalışmalarında saflaştırılmış SWCNT örnekleri üzerinde tersinir hidrojen adsorpsiyonunu 77 K ve 25 barda % 2.4 olarak bulmuş, basınç 35 bara çıkarıldığında ise bu değer ikiye katlanmıştır. 1.4 nm çapındaki nanotüp örneklerinde 1.2 nm çapındakilere oranla daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine ulaşıldığı bildirilmiştir.

Liu et al. (2003) MWCNT örneklerinin mikro yapılarının mekanik olarak öğütülmesinin hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırmış, MgO ile birlikte öğüttüğü MWCNT örnekleri üzerinde H₂ adsorpsiyonu miktarını oda sıcaklığı ve 8-9 MPa basınç altında % 0.69 olarak bulunduğunu bildirmişlerdir.

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

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

Bacsa et al. (2004) literatürdeki diğer çalışmalara ters olarak asit ile yıkama ve inert gaz atmosferinde ısıl ön işlemlerin adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü, oda sıcaklığında 10 MPa basınç altında örnekler üzerinde % 0.5'lik maksimum hidrojen depolama kapasitesine ulaşıldığını bildirmişlerdir.

Yamanaka et al. (2004), hidrojenin hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonu ile ilgili deneysel olarak çalışmış, MWCNT örneklerinde % 8.6'lık ısıl desorpsiyon değerlerine ulaşmışlardır. 773 K sıcaklıkta gerçekleşen desorpsiyon sıcaklığının Pt ve Ni kaplı MWCNT örneklerinde düştüğünü belirlemişlerdir.

Poirier et al. (2004) başka bir çalışmalarında SWCNT örneklerinde 1 bar basınç altında oda sıcaklığında % 0.2 ve 77 K'de % 4'lük hidrojen adsorpsiyon kapasitelerine ulaşmışlar, SWCNT'lerin özgün yapısının ve dallanmasının hidrojen adsorpsiyonunu artıracağını belirtmişlerdir.

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

Anson et al. (2004b) 77, 87 ve 298 K sıcaklıklarında SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyon izotermelerini elde etmişler, sırası ile % 1.58, 1.15 ve 0.02'lik adsorpsiyon kapasitelerine ulaştıklarını bildirmişlerdir.

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

Takagi et al. (2004) adsorplanan hidrojen miktarının adsorbentin mikro gözenek hacmi ile doğru orantılı olduğunu söylemektedirler. 0.1 MPa basınç ve 77 K sıcaklıkta % 0.8 oranında bulunan hidrojen adsorplama kapasitesinin, örneklerin nitrik asit ile işlenmesi sonucunda % 1.8 değerine ulaştığı bildirilmiştir.

Zuttel et al. (2004) ve Lawrance ve Xu (2004) çalışmalarında hidrojen depolama kapasitesi ile yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki kurmuşlardır.

Ning et al. (2004) MWCNT örneklerinin hidrojen salıverme oranları ile ilgili yapmış olduğu çalışmalarında, nitrik asit ile yıkanmış ve ısıtılardan (473 K) geçirilmiş örneklerde hidrojen salıverilmesinin düşük olduğunu, salıverme kapasitesinin artan basınç ile doğru orantılı olduğunu söylemişlerdir. Oda sıcaklığında % 0.30 hidrojen desorpsiyonu sağlanırken, 77 K’de bu değerin % 2.27’ye ulaştığı bildirilmiştir.

Shiraishi et al. (2004) çalışmalarında, SWCNT örneklerini aktifleştirilerek hidrojen adsorpsiyonu için üç farklı gözenek boyutunda numuneler hazırlamışlar ve oda sıcaklığında % 0.3-0.4 oranında kapasitelere ulaşmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir modeli ile açıklanmıştır. Tüplerin iç gözeneklerinin daha yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu ve yüksek sıcaklıkların hidrojenin fiziksel adsorpsiyonunu artırdığı belirtilmiştir.

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

Hircher ve Panella (2005) tarafından özgün yüksek yüzey alanlı nanoyapılara ait hidrojen adsorpsiyonu özellikleri oda sıcaklığında ve 77 K’de araştırılmış ve özgün yüksek yüzey alanı ile depolama kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki olduğu belirtilmiştir.

3.3 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE OKSİDASYON İLE YAPISAL DEĞİŞİKLİKLER

Karbon nanotüplerini oksitlemek, karbon kaynaklı safsızlıkları gidermede iyi bir yöntem olmasına rağmen sadece safsızlıkları değil, aynı zamanda tek duvarlı karbon nanotüplerini de oksitlemektedir (Goto et al., 2002; Chiang 2000, Chiang et al., 2001a, 2001b; Hou et al., 2001, 2002; Moon et al., 2001). Oksidasyon ile sadece yapı içerisindeki safsızlıkların yok olmasındaki seçiciliğin sebebi bu safsızlıkların oksitleyici etki de gösteren metal katalizörüne bağlı olmasıdır (Goto et al., 2002; Borowiak-Palen et al., 2002; Chiang et al., 2001a; Hou et al., 2001). Yöntemin verimi ise metal içeriği, oksidasyon süresi, ortam, oksitleyici ve sıcaklık gibi pek çok faktöre bağlıdır. Genel olarak 600°C üzerinde SWCNT'ler de oksitlenir (Hou et al., 2001). Bu durumda sıcaklığın, oksitleyicinin ve etkileşim zamanının önemi büyür. O₂ veya CO₂ varlığındaki ortamlarda yapılan ısıt işlemlerin SWCNT örneklerinin uçları açtığı bilinmektedir (Ajayan et al., 1993; Tsang et al, 1993; Geng et al., 2004; Kuznetsova et al., 2000). Yine Smith et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada SWCNT örneklerinin CO₂ ortamında ve ardından inert ortamda oksidasyonları ile hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin 3 kat arttığı bulunmuştur.

3.4 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE KİMYASAL İŞLEMLER ve METAL YÜKLEMESİ İLE YAPISAL DEĞİŞİKLİKLER

Genel olarak asitlerle etkileşen karbon nanotüp örneklerinde metal katalizörler uzaklaşır. SWCNT örneklerinin saflaştırılmasında, üretim aşamasından kalan metal katalizörlerin ve amorf karbon yapılarının uzaklaştırılması için çeşitli tekniklerden birisi de asit işleminden geçirilmesidir. Yine bu işlemler esnasında SWCNT örneklerinin uçlarının açılması da istenen bir özelliktir. Literatürde bu konu ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur (Kajiura et al., 2002; Strong et al., 2003). Yine benzer işlemler MWCNT örnekleri için de uygulanmıştır (Saito et al., 2002). Nanotüp örneklerinin HNO₃, H₂SO₄ veya HNO₃/H₂SO₄ ile muamele süresi ve sıcaklığına bağlı olarak örneklerin uçlarının açıldığı, ardından tüm örneğin amorf karbona dönüştüğü TEM görüntüleri ile ortaya konulmuştur (Monthieux et al, 2001).

Liu et al. (1999) tarafından yapılan çalışmada 48 saat süre ile % 37 HCl çözeltisi ile işleme tabi tutulmuş olan SWCNT örnekleri ve aynı işlemler yapıp 500°C'de 2 saat ısıt işlem

uygulanan örneklerde % 2.4 den sırası ile 2.8 ve 4.8 hidrojen depolama kapasitesine ulaşılmıştır. Bu durumda asit ve oksitleme işlemlerinin örneklerin hidrojen depolama kapasitesini artırdığı gözlenmiştir.

Tsang et al. (1994) tarafından yapılan çalışmada 2 g karbon nanotüp örneği 45 g derişik nitrik asit (% 68) içinde 140°C’de 4.5 saat refluks edilmiş, damıtık su ile yıkanmasının ardından 100°C’de bir akşam kurutulmuş, siyah çözünmeyen ürün kloroform ile sonike edilmiş, ardından vakum altında kurutulmuştur. TEM görüntülerinde uçların % 80’inin açıldığı görülmüştür.

Niesz et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada katalitik olarak hazırlanmış MWCNT’ler kesilmiş ve mekanik veya kimyasal metotlarla fonksiyonelleştirilmiştir. Ürünler TEM, IR ve BET yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Mekanik olarak karbon nanotüplerinin kesilmesi işlemi basit değirmen topları ile gerçekleştirilmiştir. 200-300 nm boyutunda nanotüplerin eldesi için öğütme 100 saat boyunca sürdürülmüştür. Fonksiyonelleştirme işlemlerinde ise örnekler asetil eter ester (AEE) ve SOCl₂ gibi değişik kimyasal maddelerle reaksiyona sokulmuştur. Başka bir kesme işleminde ise 3:1 oranında derişik sülfürik asit ve nitrik asit içeren karışım kullanılmış, 800°C sıcaklıkta ısıtma işlemi sonuçlandırılmıştır. Son ürünler (fonksiyonelleştirilmiş) etilen di amin ile reaksiyona sokulmuştur. Kimyasal olarak kırılan örneklerin polimer doldurucular olarak veya kuvvetlendirici maddeler olarak kullanılabileceğı belirtilmektedir. Mekanik olarak kesilen nanotüplerin ise küçük uzunluk çap oranında elde edileceğı bulunmuştur. Kimyasal ve mekanik kırılmaların bir arada uygulanması durumunda, fonksiyonel grupların arttığı gözlenmiştir (Niesz et al., 2003).

Detlaff-Weglikowska et al. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada kimyasal modifikasyon saf SWCNT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SWCNT öncelikle saflaştırılmıştır. Saflaştırma işleminde derişik HCl’de 15 dakika sonike edilmiş, filtrasyon sonrası yıkama işleminin ardından siyah katı 225°C de 18 saat ısıtılmıştır. Metal atıklar HCl ekstraksiyonu ile giderilmiştir. Isıtma işlemleri 325°C de 1.5 saat daha tekrarlanmış ve 350°C de HCl içinde 1 saat sonike edilmiştir.

Zeolitler ve aktif karbon gibi mikrogözenekli adsorbentler üzerinde 70 K sıcaklıkta deneyler yapan Nijkamp et al. (2001), uygun çapta ve mikrogözenek hacmi yüksek olan adsorbentlerde yüksek hidrojen fisisorpsiyonu gözlemişlerdir. Hidrojen adsorpsiyonunun

artırılması için optimum gözenek çapının belirlenmesi gerektiği ve gözenek hacmi fazla olan karbon kökenli malzemelerin elde edilmesine yönelik öneriler getirilmiştir.

Zhu et al. (2000) tarafından yapılan başka bir çalışmada kimyasal modifikasyon yapılan MWCNT örneklerinin 100 atm. basınçta oda sıcaklığında adsorpsiyon kapasitelerinin % 2.5–5.08 arasında olduğu belirtilmiştir.

Zhang et al. (2004) çalışmalarında MWCNT örnekleri içerisine paladyum parçacıkları yerleştirmişler ve bu örneklerde aktif karbon ve Y tipi zeolitlere oranla daha yüksek katalitik aktiflik ve özellikler gözlemlemişlerdir.

1970'lerin başlarında ortaya atılan ve yakın tarihlerde Conner ve Falconer (1995) tarafından tekrar özetlenen hidrojenin adsorbent yüzeyinde metal etkisi ile düzenli dağılımı olayı karbon esaslı malzemelerin hidrojen adsorpsiyon özelliklerini artırmaktadır. Karbon esaslı malzemelerin yüzeyine eklenen paladyum, platin gibi metal parçacıklarının moleküler hidrojenin adsorpsiyonuna katkıda bulunması dağılma (spillover) etkisi ile açıklanmıştır. Hidrojen metal yüzeyi ile temas ettiğinde moleküler düzeyde ayrışır, destek rolü oynayan karbon yüzeyinde hareket eder, bir miktarı kimyasal olarak adsorplanır ve hidrojen adsorplanacak noktalara ulaşır (Conner and Falconer, 1995; Benvenutti and Davanzo, 1999; Benvenutti et al., 1999; Tagaki et al., 2004; Lueking and Yang, 2004; Zacharia et al., 2005).

Tagaki et al. (2004) yapmış oldukları çalışmada aktif karbon fiberlerini platin ile yüklemiş ve 303-673 K sıcaklık aralığında hidrojen adsorpsiyon izotermelerini çıkarmışlardır. Özellikle 573 K sıcaklıktan sonra adsorpsiyon miktarında artış gözlediklerini bildirmişlerdir.

Dağ ve arkadaşları (2005) yapmış oldukları simülasyon çalışmasında hidrojenin kimyasal olarak adsorpsiyonda paladyumun adsorpsiyonu artırıcı özellik göstereceğini bildirmişlerdir.

Anson et al. (2006) yapmış oldukları çalışmada paladyum yüklenmiş SWCNT ve aktif karbon örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyon miktarını oda sıcaklığı ve 1 atm basınç altında en fazla ağırlıkça % 0.5 olarak bulduklarını bildirmişlerdir. Saf örneklerde bulunan

ağırlıkça % 0.01’lik adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırıldığında bu artışın karbon yüzeyindeki paladyum parçacıklarının hidrojeni dağıtma etkisinden kaynaklandığını açıklamışlardır.

3.5 DOLGULU KOLONLARDA ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Dolgulu kolonlar üzerinde farklı gazların adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği pek çok çalışma 1960’lı yıllardan bugüne değin literatürde yerini almıştır. Campbell et al. (1962) azot taşıyıcılığında benzenin alümina üzerindeki adsorpsiyonunu 100 F sıcaklıkta; Hall et al. (1966) gözenek içi ve katı yayınlılık kinetiğini; Zwiebel (1969) değişken hız şartlarında adsorpsiyon kinetiğini dolgulu kolonlar kullanarak incelemişlerdir.

Gözenekli katılar üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tanecik içi yayınlılık, adsorpsiyon denge sabitleri ve hız sabitlerinin hesaplanması için gaz kromatografi tekniğine dayanan bir yöntem geliştiren Schneider ve Smith (1968a, 1968b), bir dolgulu yatak üzerine enjekte edilen izleyici gaza ait kromatografik eğrilerin momentlerini analiz ederek partikül içi etkin yayınlılık katsayılarını bulmuşlardır. Schneider ve Smith (1968b) yapmış oldukları çalışmada kromatografik yöntemle silika jel üzerinde n-C₄H₁₀-He (butan) etkin yayınlılığını 0.00293 cm²/g olarak bulmuşlardır.

Hashimoto ve Smith (1973) moleküler eleklerde makrogözenek yayınlılıklarını kromatografik yöntemle belirlemişlerdir. Hashimoto ve Smith (1974) helyum taşıyıcı gazı ile 0.5 mol n-bütanın alümina tabletleri üzerindeki adsorpsiyonunun makro ve mikro gözenek yayınlılık sabitlerini moment analizi ile bulmuşlardır. Hashimoto ve Smith (1974) tarafından değişken basınç şartlarına göre uyarlanan bu metot daha sonra katalizör yayınlılıklarının ölçülmesi için Doğu ve Smith (1975) tarafından geliştirilmiştir. Chiu et al. (1974) aktif karbon üzerinde NO adsorpsiyonunu kromatografik yöntemle incelemişlerdir. Basıncın fonksiyonu olarak elde edilen birinci mutlak moment (μ_1) değerleri, bükümlülük faktörü, Knudsen ve moleküler yayınlılığın etkin yayınlılığa katkılarının hesaplanması için kullanılmıştır. Metodun model sistemleri üzerinde başarıyla test edildiği bu çalışmada belirtilmiştir. Ruthven et al. (1975) ise 5A zeolitleri üzerinde helyum taşıyıcısı ile propilen, 1-bütan ve cis-2-bütanın mikro gözeneklerdeki yayınlılıklarını hesaplamışlardır.

Literatürde pek çok adsorbent üzerinde farklı gazların etkin yayınlıklarının ölçümleri ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Raghavan ve Doraiswamy (1977) izobütanın florlanmış η -alumina üzerinde etkin yayınlık ve yüzey yayınlılığını deneysel olarak elde ettikleri kromatografik piklerden moment analizi ile belirlemişlerdir

Uyanık (1977), mikro gözeneklerde yayınlılık etkisini kromatografik yöntemle incelemiş, kromatografik eğrilerden hesaplanan moment değerleri yardımı ile helyumun azot içerisindeki yayınlılığını hesaplamıştır. Ramachandran ve Smith (1978) dinamik yöntemlerle elde edilen deneysel verilerin moment analizi ile bulunan taşınım hız sonuçlarını diğer metotlarla elde edilen sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Wakao et al. (1980) dolgulu kolonlarda aktif karbon üzerinde 293 K'de azot adsorpsiyonunu puls kromatografik yöntemle incelemişlerdir. Andrieu ve Smith (1980), karbondioksitin dolgulu yataklarda aktif karbon üzerindeki mikrogözenek yayınlılık sabitlerini moment analizi ile bulmuşlardır. Hsu ve Haynes (1981) bazı zeolitler üzerinde hidrokarbonların yayınlılığı ile ilgili çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Baiker et al. (1982) çalışmalarında katalizör tabletlerde parçacık içi yayınlılık sabitinin bulunmasında farklı metotları karşılaştırmışlardır. Cagliostro et al. (1985) CCl_4 'ün karbon içerikli malzemeler üzerinde 32°C'de adsorpsiyon izotermelerini ve sabitlerini bulmuştur. Cui et al. (1990) kromatografik ve Wicke Kallenbach metotları ile elde ettiği bükümlülük sabitlerini karşılaştırmışlardır. Dolgulu kolonlarda, Carlson ve Dranoff (1985), etanın 4A zeolitleri üzerindeki adsorpsiyonunu; Silva ve Rodrigues (1997), 5A zeolitleri üzerinde *n*-pentan/izopentan karışımlarının adsorpsiyonunu; Mangun et al. (1999), aktif karbon fiberleri üzerinde aseton ve amonyak adsorpsiyonunu; Zhang et al. (2001) aktif karbon üzerinde 1.2 dikloro propan adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Manjare ve Ghoshal (2006) etil asetatın aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu incelemiş ve langmuir adsorpsiyon izoterm sabitlerini belirlemişlerdir.

Gaz-katı reaksiyonlarında önemli olan hız ve denge parametrelerinin kolay bir şekilde belirlenmesi için dolgulu kolonlarda yapılan çalışmaların yanında, tek tablet tekniği ile yapılan çalışmalar da literatürde yer almıştır. Doğu ve Smith (1975) alümina üzerinde He-N_2 gazlarının etkin yayınlık sabitini tek tablet metodu ile $0.079 \text{ cm}^2/\text{g}$ olarak hesaplamışlardır. Bu metodun adsorpsiyon parametreleriyle birlikte makro ve mikro gözenek yayınlılık katsayılarının belirlenmesi için de kullanılabileceği Hashimoto and Smith (1973), Doğu ve Smith (1976), Doğu ve Ercan (1983), Doğu et al. (1987) tarafından

da gösterilmiştir. Ozan (1980) dinamik tek tablet yöntemi ile etkin yayınlılık, adsorpsiyon ve reaksiyon hız sabitlerini incelemiş, yöntemin hızlı ve etkin olduğunu göstermişlerdir. Tek tablet metodu Doğu ve Ercan (1983) tarafından çift dağılımlı gözenekli sistemlerde adsorpsiyon analizi için kullanmışlardır. Tek tablet tekniği kullanılarak katalitik ve katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonları için yüzey reaksiyon hızı sabitleri Doğu ve Ercan (1983) ve Doğu et al. (1986)'ın çalışmalarında ölçülmüştür. Doğu et al. (1989) çalışmalarında gözenekli katalizörlerde tek tablet yaklaşımını geliştirerek yayınlılık ve viskoz akışı incelemiş, gözenekli bir katıda etkin yayınlılık katsayısıyla birlikte Darcy katsayısının ölçümü yapmışlardır. Tek tablet moment metodu Mürtezaoglu (1988), Doğu et al. (1989) tarafından geliştirilerek gözenekli katılarda etkin ısı iletkenliğinin ölçülmesi için de kullanılmıştır. Gözenekli katılarda etkin yayınlılık ve ısı iletkenliğinin aynı anda ölçülmesi için puls-respons deneylerinde tek set veri kullanan dinamik bir prosedür Doğu et al. (1991) tarafından geliştirilmiştir.

Doğu et al. (1993) yapmış oldukları çalışmada topraktaki bazı organik bileşiklerin adsorpsiyonunu incelemek üzere tek tablet metodunun uygun olduğunu belirtmişlerdir. Doğu et al. (1996) adsorpsiyon ve partikül içi yayınlılık ölçümleri için tek tablet tekniğini tek taraflı olarak uygulamışlardır. Gültop (1985) çalışmasında dolgulu kolonlardaki adsorpsiyonu matematiksel olarak modellemiş, Doğu et al. (1988) tek-tablet sistemlerinde izobarik olmayan şartlarda kinetik inceleme yapmışlardır. Kopaç et al. (1998, 1999), kükürt dioksitin moleküler elek zeolitler ve aktif karbon üzerinde izobarik olmayan şartlarda dinamik yöntem kullanarak adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir.

Dolgulu kolonlarda gaz adsorpsiyon parametrelerini belirlemek üzere literatürde pek çok çalışma mevcut olup bunların içinde Andrieu ve Smith (1980) yapmış oldukları çalışmada dolgulu kolonlarda aktif karbon üzerinde kükürt dioksit ve hidrojen sülfür adsorpsiyonunu puls respons verileri ile incelemiş ve adsorpsiyon denge sabitleri ve etkin yayınlılıklarını belirlemişlerdir. Kershenbaum ve Kohler (1984) çalışmalarında sabit yataklarda adsorpsiyon hızı ölçümlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Başka bir çalışmada kükürt dioksit aktif soda reaksiyonu tek tablet reaktör sistemi ile incelenerek, kükürt dioksitin etkin yayınlılık katsayısı bulunmuştur (Kopaç, 1992). Cremasco et al. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda sabit bir yataktaki amino asit adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon sabitleri, etkin yayınlılık sabitleri ve eksenel dağılım katsayıları moment analiz tekniği kullanılarak bulunmuştur. Doğu et al. (2001) yapmış oldukları çalışmada karbon monoksitin Pt-Al₂O₃

kaplı monolit yüzeyindeki adsorpsiyon hız parametrelerini belirlemede yeni bir moment tekniğini kullanmışlardır. Boniface ve Ruthven (1985), Kim (1990), Farooq (1995), Nijhuis et al. (1997), Noordhoek et al. (1998) ve Chun ve Lee (2000) kromatografik yöntemlerle farklı gazların çeşitli adsorbentler üzerinde dağılım katsayılarını bulmuşlardır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonun incelenmesi için SWCNT ve MWCNT olmak üzere iki farklı türde örnek kullanılmış olup, bu örnekler üzerinde argon, azot ve hidrojen adsorpsiyonları puls kromatografik yöntem kullanılarak dolgu kolonlarda incelenmiştir. Örneklerde adsorpsiyon özelliklerinin artırılması için hem kimyasal yöntemlerle, hem de ısıt işlemlerle modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, yüzey alanı değişimleri, azot ve hidrojene ait adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri ve değişimleri deneysel olarak belirlenmiştir.

4.1 KULLANILAN CİHAZLAR

4.1.1 BET Yüzey Analizörü ve Piknometre

Tüm örneklerin yoğunluk ölçümleri Quantochrome Ultrapycnometer 1000 katı yoğunluk ölçme sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Karbon nano yapılarında adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları ve yüzey alanı ölçümlerini karşılıklı olarak değerlendirmek amacı ile tüm örneklerde Quantochrome NOVA 2200 Multi Station High Speed Automated Gas Sorption Analyzer Version 7.11 BET Yüzey Analizörü ve NOVAVin V.1.12 yazılımı kullanılarak deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir.

4.1.2 Gaz Kromatografi Cihazı

Puls kromatografik deneylerin gerçekleştirilmesinde ısıt iletkenlik dedektörlü Agilent 6890N model gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Cihaz ile birlikte temin edilen yazılım sayesinde tüm değerler otomatik olarak bilgisayar ortamına alınmıştır.

4.1.3 Gazlar, Kolonlar, Bağlantılar ve Fırın

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm gaz akış hatları, kolonlar, boru ve vana bağlantıları paslanmaz çelik parçalardan oluşmaktadır. Kullanılan gazlar % 99.9 saflıktadır. Protherm marka ABB Commander 3000 ısı kontrollü tüp fırın modifikasyon deneylerinde kullanılmıştır.

4.1.4 Elektron Mikroskopları ve EDX Analizleri

Örneklere ait elektron mikroskop (TEM ve SEM) görüntüleri MER firmasından temin edilmiş, ek olarak Almanya University of Saarland, Institute of Inorganic Chemistry'de SEMquant Ergebnisse ve Sabancı Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde Leo G34-Supra 35VP marka scanning electron microscope (SEM) kullanılarak alınmıştır. Yine aynı cihazlarla EDX karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.2 KULLANILAN KARBON NANOTÜPLERİ

Çalışmalarda adsorbent olarak kullanılan karbon nano tüp örnekleri Amerika Birleşik Devletleri Materials and Electrochemical Research (MER) Corporation firmasından istek üzerine özel olarak getirilmiştir. Alınan karbon nanotüp örnekleri tek duvarlı (Single Wall Carbon Nanotubes) ve çok duvarlı (Multi Wall Carbon Nanotubes) yapıdadır.

4.2.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri (SWCNT)

Deneysel işlemlerde kullanılan tek duvarlı karbon nanotüp örnekleri ortalama 0.7-1.2 nm çapında ve 2-20 µm uzunluğunda olup MER firmasından temin edilmiştir.

4.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri (MWCNT)

Çok duvarlı karbon nanotüpleri 12-30 nm çapında 0.5-10 µm uzunluğundadır (MER). Bu tüpler iç içe geçmiş grafit silindirler halinde ve uçları kapalıdır. Çok duvarlı karbon nanotüplerinin parçacık boyutu -270 mesh (<53 mikron)dur (MER).

4.3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ŞARTLAR

Temin edilen tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda saf örnekler haricinde, örneklerde adsorpsiyon özelliklerinin artırılması amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Özellikle yüzey alanını artırmak amacıyla gerçekleştirilen bu değişiklikler kimyasal işlemler, ısı işlemler ve paladyum yükleme olarak sıralanabilir.

4.3.1 MWCNT Örnekleri Üzerinde Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişiklikler

Literatürde karbon nanotüplerinin çeşitli asitlerle işleme tabi tutularak adsorpsiyon özelliklerinin arttığı bildirilmiştir. Bu metotlar içerisinde Tsang et al. (1994) tarafından yapılan çalışmada 2 g karbon nanotüp örneği 45 g derişik nitrik asit (% 68) içinde 140°C’de 4.5 saat refluks edilmiş, damıtık su ile yıkanmasının ardından 100°C de bir akşam kurutulmuş, siyah çözünmeyen ürün kloroform ile sonike edilmiş ardından vakum altında kurutulmuştur. TEM görüntülerinde uçların % 80’inin açıldığı görülmüştür. Benzer yöntem MWCNT örneklerimize de uygulanmıştır.

MER firmasından temin edilen MWNT örnekleri 16.5 ml derişik HNO₃ ile 120°C de 24 saat refluks edilmiş; ardından süzölmüş, ultrasonik banyoda kloroform ile işleme tabi tutulmuş ve tekrar süzölerek 105°C de kurutulmuştur (Modifikasyon I).

İkinci olarak başka örnekler 4 M HNO₃ ile 12 saat refluks edilmiş, süzölmüş, saf su ile yıkanmış ve ardından 105°C de kurutulmuştur (Modifikasyon II).

4.3.2 SWCNT Örnekleri Üzerinde Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişiklikler

SWCNT örnekleri üzerinde MWCNT örneklerine yapılan yöntemlerle modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. 0.1 g SWNT örneği 2 M HNO₃ ile 24 saat süre 120°C’de refluks edilmiş; örnekler saf su ile yıkanıp süzölmüş; ardından 105°C’de kurutulmuştur (modifikasyon I). İkinci olarak örnekler 12 saat süre ile 120°C’de 4M HNO₃ çözeltisinde refluks edilmiş, saf su ile yıkanarak süzölmüş ve 105°C’de etüvde kurutulmuştur (modifikasyon II).

4.3.3 Karbon Nanotüpleri Üzerinde Isıl İşlemlerle Yapısal Değişiklikler

Çalışmanın bu bölümünde ısıtım yöntemleri ile örnekler üzerinde değişiklikler yapılması hedeflenmiştir. Isıl işlemlerle ilgili deneylerde 250-800°C aralığında 50°C aralıklarla deneyler gerçekleştirilmiştir. Porselen kroze içerisine konulan örnekler daha önceden ısıtılmış fırında 1 saat süre ile tutulmuş; ardından desikatörde soğutulmuştur.

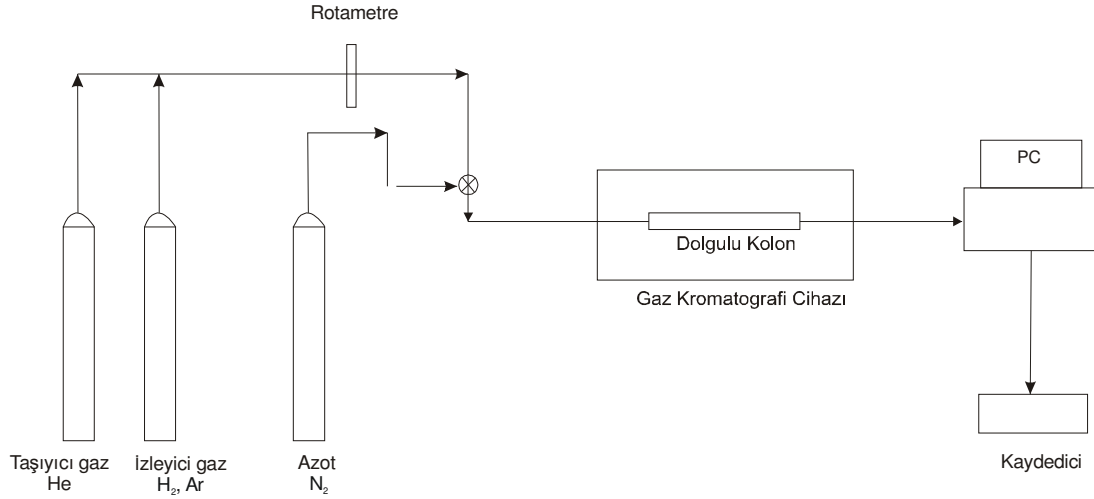
4.3.4 Karbon Nanotüpleri Üzerinde Paladyum Yükleme ile Yapısal Değişiklikler

Isıl işlemlerden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde en yüksek yüzey alanı değeri 575°C’de gerçekleştirilen örneklerde elde edilmiştir. Bu örneklerin geniş yüzey alanlarında paladyum yükleme ile hidrojen adsorpsiyonu için bir katalizör yüzey oluşturulması amaçlanmış, 575°C’de yüzey alanları genişletilmiş olan örnekler örnek ağırlığına göre % 2, 5 ve 10’luk PdCl₂ çözeltisi içinde 24 saat manyetik olarak karıştırılmış, örnekler 105°C’de kurutulmuş ve ardından sıcaklık kontrollü tüp fırın içerisinde üzerinden 400°C’de 2 saat süreyle helyum gazı geçirilmiş, aynı sıcaklıkta 2 saat süre hidrojen gazı ile indirgeme işlemi yapılmış ve 2 saat süre ile helyum gazı geçirilerek işlem tamamlanmıştır (Zhang et al., 2004).

4.4 KROMATOĞRAFİK DENEYLER

Ticari olarak satın alınan SWCNT ve MWCNT örnekleri ve paladyum yüklenmiş (% 3.3, a/a) SWCNT örnekleri üzerinde argon, azot ve hidrojen adsorpsiyonunun incelenmesi amaçlanan kromatografik deneylerde Şekil 4.1’de verilen deneysel düzenek kullanılarak fırın bölümüne hazırlanan dolgulu kolonlar yerleştirilmiş, köpük ile gaz kaçağı kontrolü yapılmış, kolon üzerinden taşıyıcı gaz ile izlenecek gaz pulsarı enjekte edilmiş ve kolon çıkışında response eğrileri otomatik olarak kaydedilmiştir.

Tüm örnekler ucu açık silindirik şeklindeki paslanmaz çelik kolonlar içerisine vibrasyon ile yerleştirilmiş, iki ucu cam yünü ile kapatılarak gaz kromatografi cihazının fırın bölümüne uygun adaptörlerle bağlanmıştır. Her bir kolon gaz kromatografi cihazına ilk takıldığında kolon üzerinden 24 saat süre ile 40 ml/dk hacimsel akış hızı ve 200°C fırın sıcaklığında helyum gazı geçirilmiş, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden önce bu işlem iki saat süreyle tekrarlanmış ve olası birikimlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 4.1 Kromatografik deneylere ait deneysel düzenek.

4.4.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri Üzerinde Argon ve Hidrojen Adsorpsiyonuna Ait Puls Kromatografik Deneyler

Deneysel çalışmaların bu bölümünde Şekil 4.1’de verilen deneysel düzenek kullanılarak gaz kromatografi cihazının fırın bölümüne Çizelge 4.1’de özellikleri verilen dolgulu kolon yerleştirilmiş, kolon üzerinden taşıyıcı gaz ile argon ve hidrojen pulsları enjekte edilmiş ve kolon çıkışında respons eğrileri kaydedilmiştir.

Yapılan çalışmalarda öncelikle krom nikel paslanmaz boş kolon üzerinde, ardından 0.4365 g SWCNT doldurulmuş kolon üzerinde; 50, 100, 150 ve 200°C sıcaklıklarda; 10 ile 50 ml/dk arasında farklı taşıyıcı gaz hacimsel akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 SWCNT üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar.

Kullanılan Adsorbent		Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri (SWCNT)
Adsorbent Miktarı	(M_{ads} , g.)	0.4365
Yoğunluk	(ρ_p , g/cm ³)	0.940
Kolon uzunluğu	(L, m)	0.1
Kolon çapı	(R, m)	0.005334
Taşıyıcı gaz		Helyum
İzleyici gaz		Argon, Hidrojen

4.4.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri üzerinde Üzerinde Argon ve Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Puls Kromatografik Deneyler

Tek duvarlı karbon nanotüp örnekleri üzerinde gerçekleştirilen deneysel işlemlerin aynısı MWCNT örnekleri üzerinde de gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2’de deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbent ve kolon özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 MWCNT örnekleri üzerinde argon azot ve hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı kolon boyutunda puls kromatografik deneylere ait şartlar.

Kullanılan Adsorbent		Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri (MWCNT)
Adsorbent Miktarı	(M_{ads} , g)	1.4594
Yoğunluk	(ρ_p , g/cm ³)	2.1
Kolon uzunluğu	(L, m)	0.1
Kolon çapı	(R, m)	0.005334
Taşıyıcı gaz		Helyum
İzleyici gaz		Argon, Hidrojen

4.4.3 Paladyum Yüklenmiş Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri Üzerinde Argon, Azot ve Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Puls Kromatografik Deneyler

Deneysel çalışmaların bu bölümünde ağırlıkça %3.3 paladyum yüklemesi yapılmış tek duvarlı karbon nanotüplerinin üzerinde argon, azot ve hidrojen adsorpsiyonun incelenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.1’de verilen deneysel düzenekteki gaz kromatografi cihazının fırın bölümüne Çizelge 4.3’de özellikleri verilen dolgulu kolon yerleştirilmiş, kolon üzerinden taşıyıcı gaz helyum ile argon, azot ve hidrojen pulsarı enjekte edilmiş ve kolon çıkışında hidrojen derişiminin zamanla değişimi bilgisayar yardımı ile kaydedilmiştir.

Çizelge 4.3 Paladyum yüklenmiş (%3.3, a/a) tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar.

Kullanılan Adsorbent		Paladyum yüklenmiş (%3.3, a/a) tek duvarlı karbon nanotüpleri
Adsorbent Miktarı	(M_{ads} , g.)	1.500
Yoğunluk	(ρ_p , g/cm ³)	2.24
Kolon uzunluğu	(L, m)	0.07
Kolon çapı	(R, m)	0.005334
Taşıyıcı gaz		Helyum
İzleyici gaz		Argon, Hidrojen

Yapılan çalışmalarda krom nikel paslanmaz kolon içerisine yerleştirilen 1.50 g % 5 paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde; 35, 50, 100, 150 ve 200°C sıcaklıklarda; 10 ile 50 ml/dk arasında farklı taşıyıcı gaz hacimsel akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar elde edilmiştir.

4.5 YÜZEY ALANI DEĞİŞİMLERİNİN BELİRLENMESİ VE KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE 77.4 K’de AZOT ADSORPSİYONU DENEYLERİ

Adsorpsiyon olayı incelendiğinde yüzey alanındaki artışların adsorpsiyon kapasitesini artırması beklenir. Geniş yüzey alanlı, gözenek yapısı yüksek olan adsorbentlerde adsorpsiyon fazladır. Öncelikle 77.4 K sıcaklıkta ticari olarak satın alınmış olan SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonu incelenmiştir. Örneklerin yüzey alanlarını artırmak için kimyasal ve ısıl yöntemlerle işlemler yapılmasının ardından tüm örneklerde yüzey alanı değişimleri ve azot adsorpsiyonu 77.4 K’de Quantochrome NOVA 2200 Multi Station High Speed Automated Gas Sorption Analyzer Version 7.11 BET Yüzey Analizörü ile ölçülmüş ve NOVAWin V.1.12 yazılımı ile değerlendirilmiştir.

Adsorbent yüzeyinde bulunan metal katalizör parçacıklarının adsorpsiyonu artırabileceği düşüncesi ile gerçekleştirilen paladyum yüklenmiş SWCNT örneklerdeki yüzey alanı değişimleri incelenmiştir. Tüm deneysel çalışmalarda örnekler 24 saat boyunca 105°C etüvde 24 saat süre ile kurutulmuş, örnekler ölçüm hücrelerine alındığında 4 saat süre ile 250°C sıcaklıkta degas işlemine tabi tutulmuştur.

4.6 KARBON NANOTÜPLERİ ÜZERİNDE 77.4 K’de HİDROJEN ADSORPSİYONU DENEYLERİ

Saf SWCNT, saf MWCNT örnekleri, kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT ve MWCNT örnekleri, ısıt işlemlerle değiştirilmiş örnekler ve paladyum yüklenmiş örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyonu 77.4 K’de Quantochrome NOVA Automated Gas Sorption System ile incelenmiştir. Tüm deneysel çalışmalarda örnekler 24 saat boyunca 105°C etüvde 24 saat süre ile kurutulmuş, örnekler ölçüm hücrelerine alındığında 4 saat süre ile 250°C sıcaklıkta degas işlemine tabi tutulmuştur.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

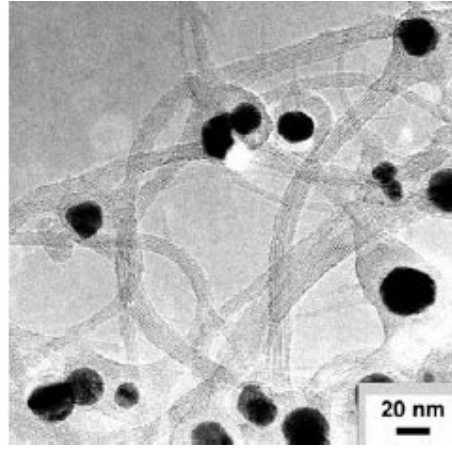
Karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonunun incelenmesi için örneklerin fiziksel özellikleri belirlenmiş, adsorpsiyon özelliklerini artıracı deneysel işlemler gerçekleştirilmiş, örnekler üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon parametreleri puls kromatografik yöntemlerle tespit edilmiş, 77.4 K sıcaklıkta adsorpsiyon özellikleri karşılaştırmalı olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmalara ait örneklerin karakterizasyon sonuçları Bölüm 5.1’de, puls kromatografik deneylere ait sonuçların değerlendirilmesi Bölüm 5.2’de, 77.4 K sıcaklıkta yapılan azot ve hidrojen adsorpsiyonuna ait deneylerin sonuçları Bölüm 5.3’de verilmiştir.

5.1 ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU

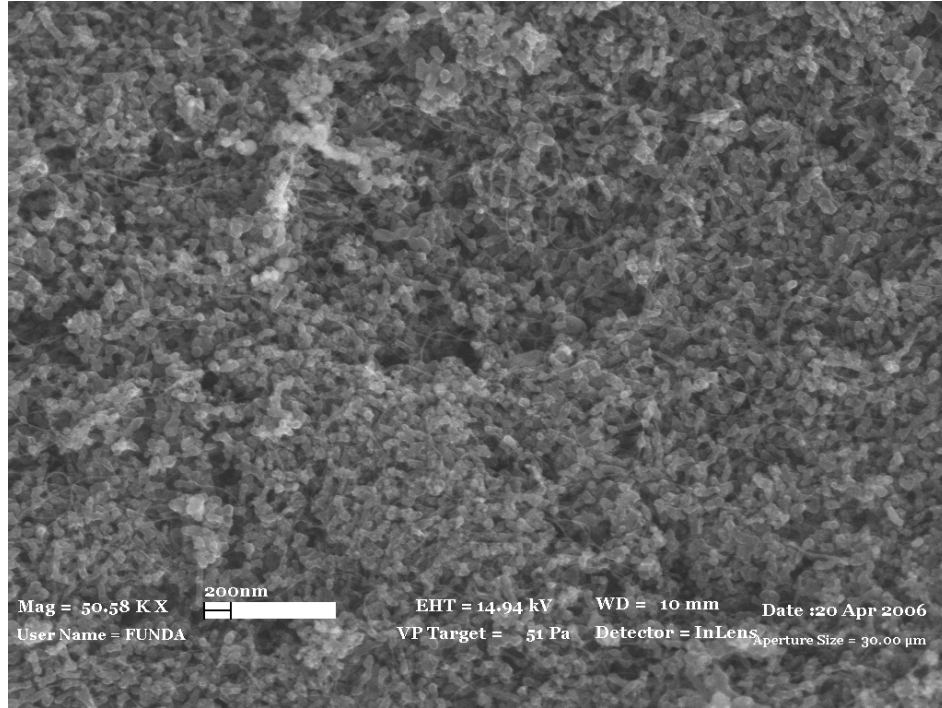
5.1.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT) Örneklerinin Özelliklerinin Belirlenmesi

Karbon nanotüp örneklerinin karakterizasyonu MER (Materials and Electrochemical Research Co.) firması tarafından TEM ile yapılmıştır. TEM sonuçları tek duvarlı karbon nanotüplerinin 0.7-1.2 nm çapında ve 2-20 µm uzunluğunda olduğunu göstermektedir. Tek duvarlı karbon nanotüplerinin yoğunluğu 0.94 g/cm³’tür. Tek duvarlı karbon nanotüplerine ait TEM görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir.

Aynı örneklere ait SEM görüntüleri Leo G34-Supra 35VP marka scanning electron microscope (SEM) ile alınmış ve Şekil 5.2’de sunulmuştur.



Şekil 5.1 SWCNTörneklerine ait TEM görüntüsü (MER).



Şekil 5.2 SWCNT örneklerine ait SEM görüntüsü.

Tek Duvarlı Karbon nanotüp örneklerinde Quantochrome NOVA 2200 Multi Station High Speed Automated Gas Sorption Analyzer Version 7.11 BET Yüzey Analizörü ve NOVAWin V.1.12 yazılımı ile 77.4 K'de gerçekleştirilen BET analiz sonuçları ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 SWCNT örneklerine ait fiziksel özellikler ve BET yüzey analizi sonuçları.

BET Yüzey Alanı	(m ² /g)	191.2
Mikrogözenek Alanı	(m ² /g)	3.31
Mikrogözenek Hacmi	(cm ³ /g)	0.095
Ortalama Gözenek Çapı	(nm)	10.40
Katı Yoğunluk	(g/cm ³)	0.94
Görünür Yoğunluk	(g/cm ³)	0.81

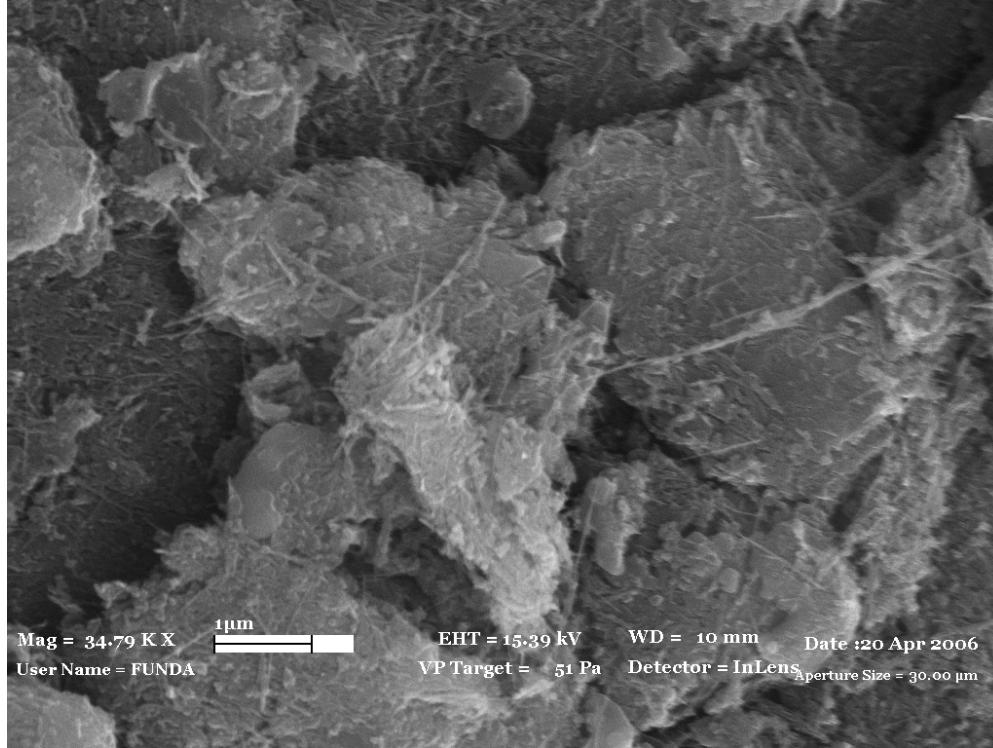
5.1.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) Örneklerinin Özelliklerinin Belirlenmesi

Çok duvarlı karbon nanotüplerinin boyutları ise 12-30 nm çapında 0.5-10 µm uzunluğundadır (MER). Bu tüpler iç içe geçmiş grafit silindirler halinde ve uçları kapalıdır. Çok duvarlı karbon nanotüpleri parçacık boyutu –270 mesh (<53 mikron)’dur. Çok duvarlı karbon nanotüplerinin yoğunluğu 2.1 g/cm³’tür. Örneklere ait TEM görüntüleri Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 MWCNT örneklerine ait TEM görüntüsü (MER).

Ayrıca örnekler Leo G34-Supra 35VP marka scanning electron microscope (SEM) ile görüntülenmiş ve EDX analizi yapılmıştır. SEM görüntüsü Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 MWCNT örneklerine ait SEM görüntüsü.

MWCNT örneklerinde Quantochrome NOVA 2200 Multi Station High Speed Automated Gas Sorption Analyzer Version 7.11 BET Yüzey Analizörü ve NOVAWin V.1.12 yazılımı ile gerçekleştirilen 77.4 K’de BET analiz sonuçları ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 MWCNT örneklerine ait fiziksel özellikler ve BET yüzey analizi sonuçları.

BET Yüzey Alanı	(m ² /g)	16.16
Mikrogözenek Alanı	(m ² /g)	3.31
Mikrogözenek Hacmi	(cm ³ /g)	0.0016
Ortalama Gözenek Çapı	(nm)	21.75
Katı Yoğunluk	(g/cm ³)	2.1
Görünür Yoğunluk	(g/cm ³)	0.605

5.1.3 Örneklerle Ait EDX Karakterizasyonları

Saf örnekler üzerinde SEMquant Ergebnisse ile EDX analizi yapılmış, sonuçlar Çizelge 5.3’de sunulmuştur

Çizelge 5.3 Örneklerle ait EDX analiz sonuçları.

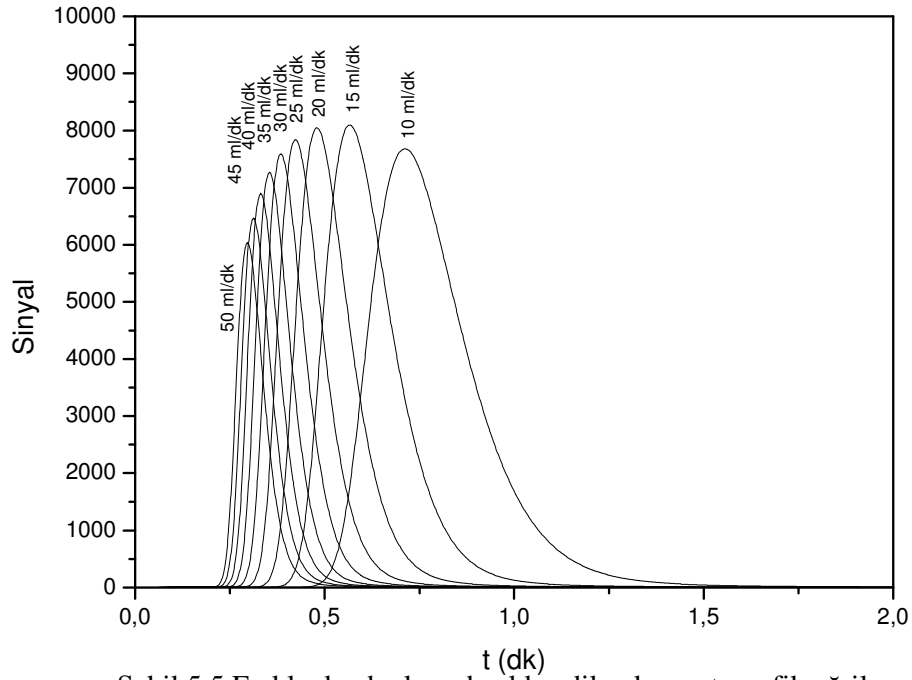
	SWCNT	MWCNT
C (%)	99.8	99.9
Co (%)	0.21	-

Bölüm 4.3.4’de belirtilen yöntemle paladyum yüklemesi yapılan SWCNT örneklerinde yükleme miktarı EDX ile belirlenmiş, örneklerin % 3.3 ve 6.3 ve 10.2 oranında paladyum içerdiği bulunmuştur.

5.2 PULS KROMATOĞRAFİK DENEY SONUÇLARI

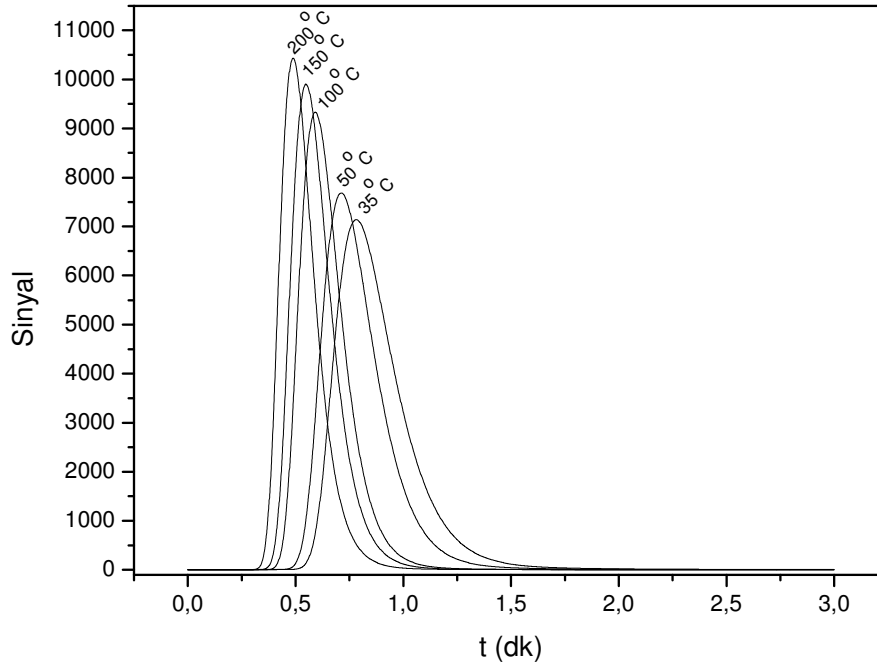
Farklı örneklerle doldurularak hazırlanan kolonlar gaz kromatografi cihazının fırın bölümüne yerleştirilerek, taşıyıcı gaz helyum yardımı ile argon ve hidrojen pulsarı enjekte edilmiş, kolon çıkışında zamana karşı konsantrasyon değişimleri kaydedilmiştir. Elde edilen eğrilerden moment teorisi kullanılarak sıfırıncı moment (μ_0), birinci mutlak moment (μ_1), birinci mutlak moment farkı ($\Delta\mu_1$) ve ikinci mutlak moment (μ_2) değerleri hesaplanmıştır. Puls kromatografik deneylere ait sıfırıncı moment (μ_0), birinci mutlak moment (μ_1), birinci mutlak moment farkı ($\Delta\mu_1$) ve ikinci mutlak moment (μ_2) değerleri EK A’da verilmiştir. Bu hesaplamalarla adsorpsiyon denge sabiti (K_E), eksenel dağılım katsayısı (D_a), dış kütle transfer katsayısı (k_f) ve adsorpsiyon hız sabitleri, (k_{ads}) belirlenmiştir.

Kromatografik deneylerde elde edilen kromatogramların farklı hacimsel akış hızlarındaki (10-50 ml/dk) değişimlerine ait örnek, SWCNT dolgu kolonları üzerinde argon adsorpsiyonu için Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5 Farklı akış hızlarında elde edilen kromatografik eğriler.

Farklı sıcaklık şartlarında (35, 50, 100, 150 ve 200°C) gerçekleştirilen deneylerde elde edilen kromatografik piklerin değişimleri, argonun SWCNT dolgulu kolonlarındaki 10 ml/dk hacimsel akış hızı için Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.6 Deneysel sıcaklığın kromatografik piklere etkisi.

Dolgulu kolon üzerinde taşıyıcı gaz yardımı ile enjekte edilen argon, azot ve hidrojen pulslarından elde edilen zamana karşı derişim değışimleri eğrileri, kolonsuz yapılan deneylerde elde edilen verilerden çıkarılarak daha sonra moment tekniğı kullanılarak değlendirilmiştir.

5.2.1 ADSORPSİYON DENGİ SABİTLERİNİN HESAPLANMASI

Adsorpsiyon denge sabitinin hesaplanması için gaz fazında merkezden dışarıya doğru derişim büyüklüğünün değışmediğı, bulk akışa göre eksenel yayınlılığın dikkate alınmadığı, adsorplanmış moleküller ile gaz fazındaki moleküller arasında denge ilişkisinin doğrusal olduğu kabulleri ile örneklerin silindirik yapıda olduğu düşünöldüğünde, dolgulu kolonlar için birinci mutlak moment ile adsorpsiyon denge sabiti (K_E) arasındaki bağıntı Eş.(5.1) ile ifade edilir. (Schneider and Smith 1968; Sacco et al., 1983, Kopaç,1985). Bu eşitlikte kolon uzunluğu (L), akış hızı (V), yatak gözenekliliğı (ϵ_b), tanecik gözenekliliğı (ϵ_p), tanecik yoğunluğu (ρ_p) ve enjeksiyon süresi (t_{0A}) ve kromatografik pikden elde edilen birinci mutlak moment değeri (μ_1)'dir.

$$\mu_1 = \frac{L}{V} \left\{ 1 + \left| (1 - \epsilon_b) \frac{\epsilon_p}{\epsilon_b} \right| (1 + \rho_p \frac{K_E}{\epsilon_p}) \right\} + t_{0A} \quad (5.1)$$

Adsorpsiyon denge sabiti (K_E) birinci mutlak moment farkının ($\Delta\mu_1$) dolgulu kolon boyunun hıza oranına karşı çizilmesi ile elde edilmiştir. Bu doğrunun eğiminden Eş.(5.2) kullanılarak adsorpsiyon denge sabiti (K_E) bulunmuştur.

$$\Delta\mu_1 = \frac{L}{V} \left(1 + \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \right) K \quad (5.2)$$

Eş.(5.2) ile adsorpsiyon denge sabiti (K_E) arasındaki ilişki Eş.(5.3)'de verilmiştir.

$$K = \epsilon_p + \rho K_E \quad (5.3)$$

Yatak gözenekliliğı (ϵ_b) dolgulu yatağın hacminin (V_b) adsorbentin hacmine (V_p) farkıdır ve Eş.(5.4)'de gösterilmiştir.

$$\varepsilon_b = \frac{V_b - V_p}{V_b} \quad (5.4)$$

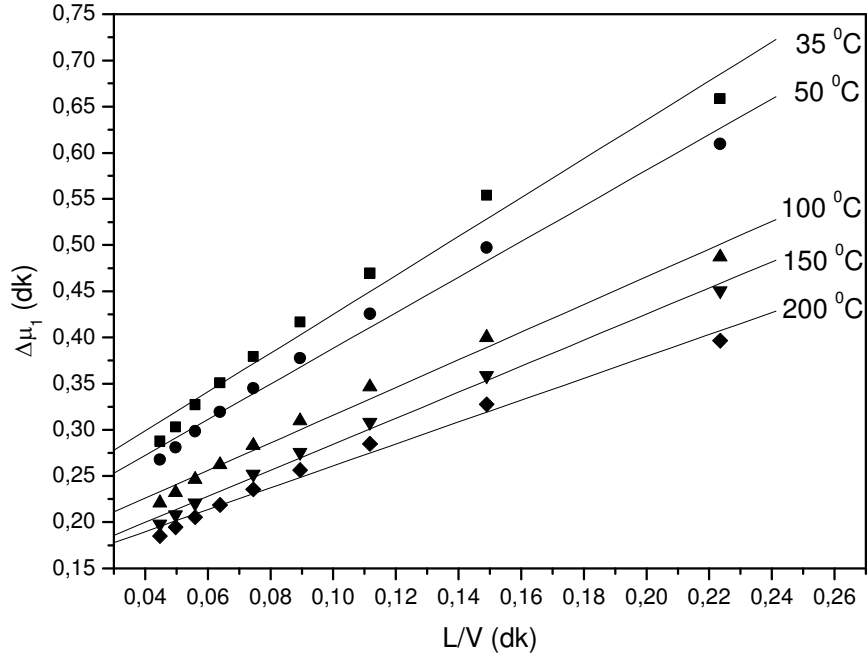
Burada adsorbent hacmi (V_p) adsorbentin molekül ağırlığının (M_p) yoğunluğuna (ρ_p) bölünmesi ile bulunmuş ve Eş.(5.5)'de gösterilmiştir.

$$V_p = \frac{M_p}{\rho_p} \quad (5.5)$$

Gerçekleştirilen puls kromatografik deneylerde, SWCNT örnekleri üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar Bölüm 4.4.1, Çizelge 4.1'de, MWCNT örnekleri üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar Bölüm 4.4.2, Çizelge 4.2'de, paladyum yüklenmiş (%3.3, a/a) SWCNT örnekleri üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel şartlar Bölüm 4.4.3, Çizelge 4.3'de verilmiştir. Tanecik gözenekliliği, (ε_p) 0.1 ve 0.25 kabul edilerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

5.2.1.1 Argonun SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Denge Sabitlerinin (K_E) Hesaplanması

Argonun SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait denge sabitlerinin bulunması için puls kromatografik deneylere ait sonuçlardan deneysel sıcaklığa bağlı olarak birinci mutlak moment (μ_1) değerlerinin, L/V 'ye göre değişimine ait grafikler hazırlanmış, SWCNT örnekleri için Şekil 5.7'de, MWCNT örnekleri için Şekil 5.8'de, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Şekil 5.9'da verilmiştir. Bu grafiklerden Eş.(5.2) ve (5.3) kullanılarak adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) hesaplanmış, elde edilen sonuçlar SWCNT örnekleri için Çizelge 5.4'de, MWCNT örnekleri için Çizelge 5.5'de, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Çizelge 5.6'da verilmiştir.

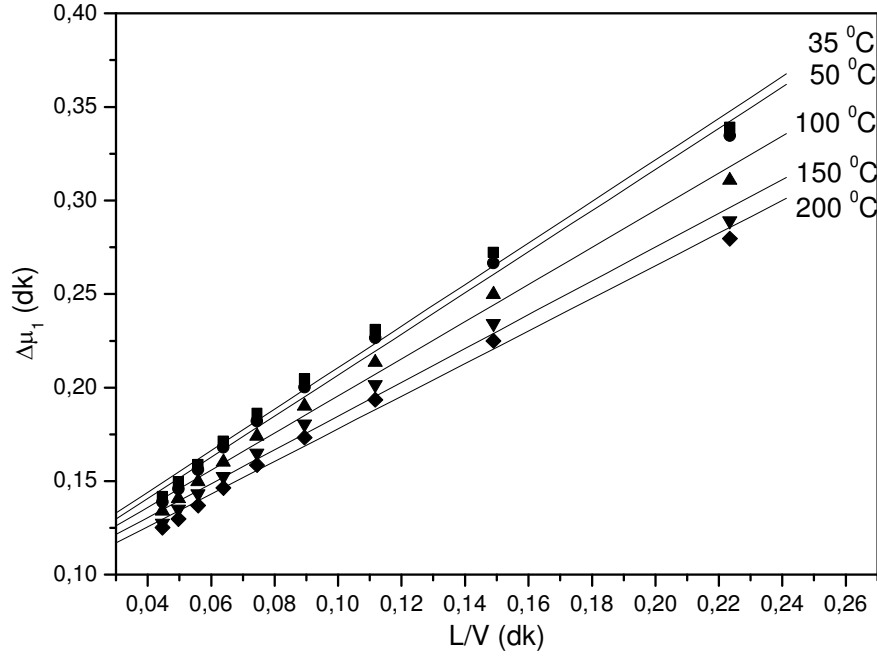


Şekil 5.7 SWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.4 Argonun SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).

T		K_E (m ³ /kg)	
(°C)	K	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	1.67	0.00167	0.00151
50	1.53	0.00152	0.00136
100	1.19	0.00116	0.00099
150	1.12	0.00108	0.00092
200	0.94	0.00089	0.00073

Argonun SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait 35°C sıcaklıktaki adsorpsiyon denge sabiti 0.00167 m³/kg değerinden sıcaklığın artmasına bağlı olarak 0.00089 m³/kg değerine kadar düştüğü gözlenmiştir.

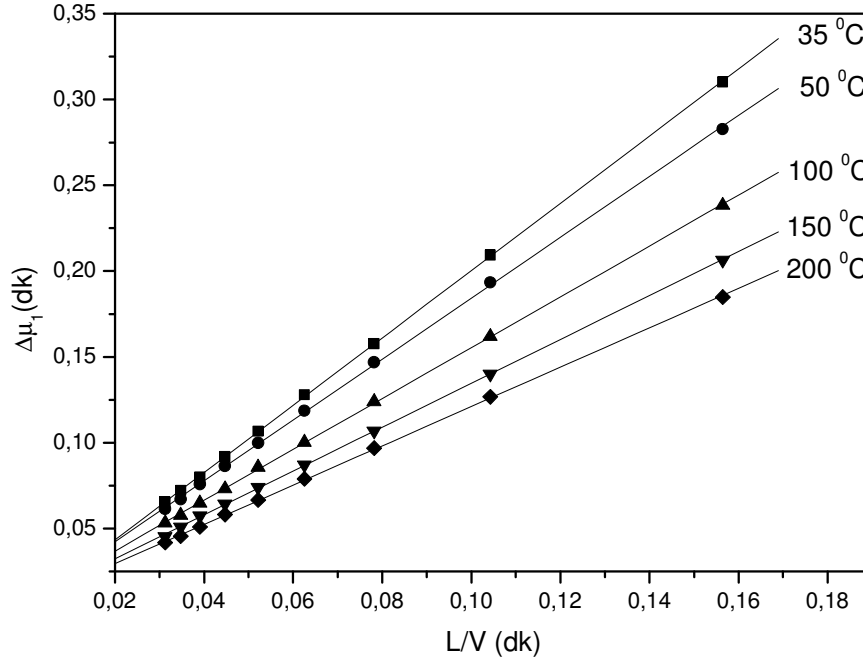


Şekil 5.8 MWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.5 Argonun MWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).

T (°C)	K_E (m ³ /kg)		
	K	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.77	0.00032	0.00025
50	0.76	0.00031	0.00024
100	0.68	0.00028	0.00021
150	0.62	0.00025	0.00018
200	0.60	0.00024	0.00017

Argonun MWCNT örnekleri üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri SWCNT örnekleri üzerindeki argon adsorpsiyonuna benzer olarak sıcaklığın artmasına bağlı olarak azalma göstermiştir.



Şekil 5.9 Paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde argon adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi.

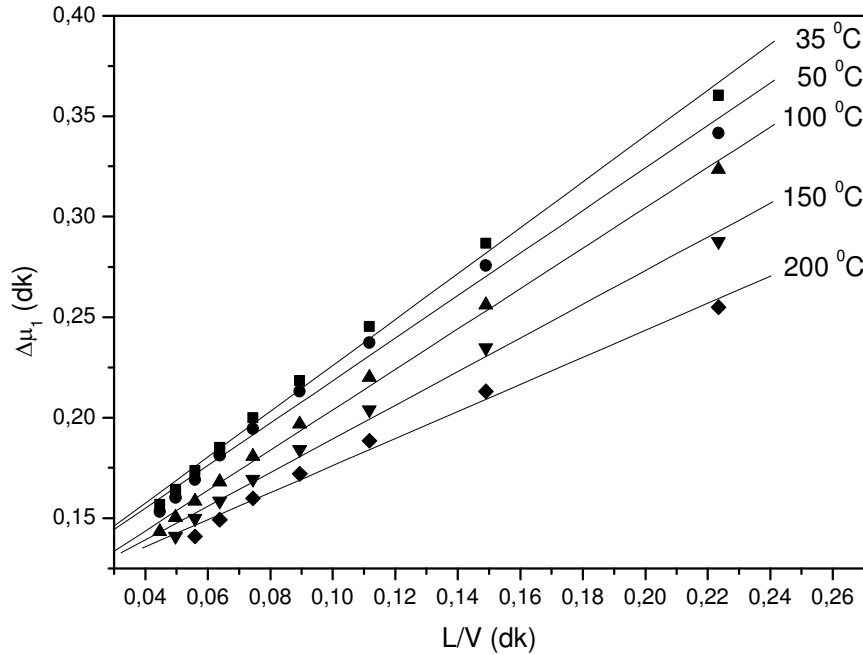
Çizelge 5.6 Argonun paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).

T (°C)	K_E (m ³ /kg)		
	K	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	1.29	0.00053	0.00046
50	1.17	0.00048	0.00041
100	0.98	0.00039	0.00032
150	0.84	0.00033	0.00026
200	0.75	0.00029	0.00023

Isıl işlemlerden geçirilmiş ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri değerleri de SWCNT ve MWCNT örneklerinde olduğu gibi sıcaklığa bağlı olarak düşüş göstermiştir.

5.2.1.2 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Denge Sabitlerinin (K_E) Hesaplanması

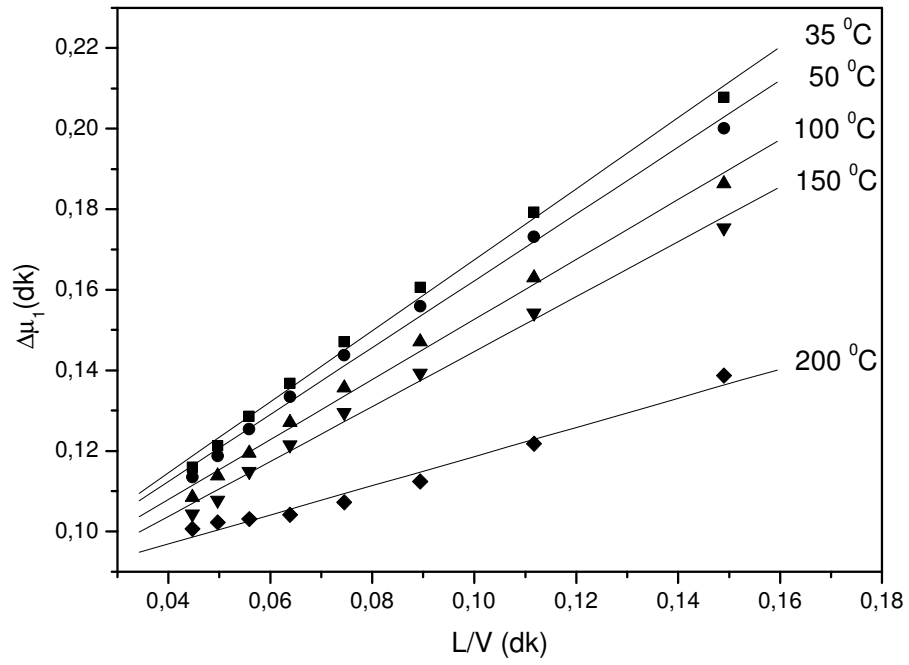
Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait denge sabitlerinin bulunması için puls kromatografik deneylere ait sonuçlardan deneysel sıcaklığa bağlı olarak birinci mutlak moment (μ_1) değerlerinin, L/V 'ye göre değişimine ait grafikler hazırlanmış; SWCNT örnekleri için Şekil 5.10'da, MWCNT örnekleri için Şekil 5.11'de, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Şekil 5.12'de verilmiştir. Bu grafiklerden Eş.(5.2) ve (5.3) kullanılarak adsorpsiyon denge sabitleri hesaplanmış, elde edilen sonuçlar SWCNT örnekleri için Çizelge 5.7'de, MWCNT örnekleri için Çizelge 5.8'de, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Çizelge 5.9'da verilmiştir



Şekil 5.10 SWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.7 Hidrojenin SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).

T	K_E (m^3/kg)		
($^{\circ}\text{C}$)	K	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.90	0.00086	0.00070
50	0.84	0.00079	0.00063
100	0.80	0.00074	0.00058
150	0.66	0.00059	0.00044
200	0.53	0.00046	0.00030

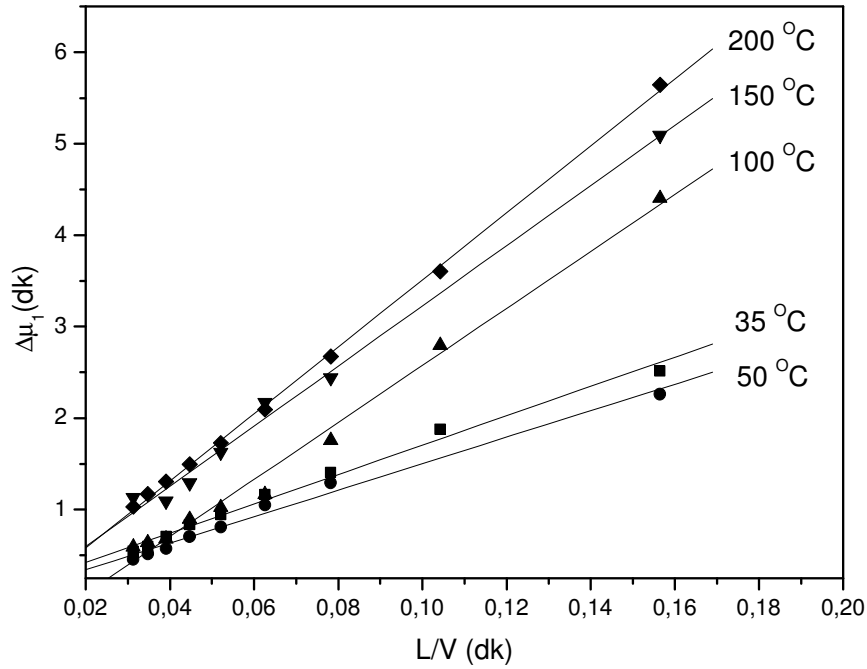


Şekil 5.11 MWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.8 Hidrojenin MWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).

T	K_E (m^3/kg)		
(°C)	K	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.61	0.00017	0.00024
50	0.57	0.00015	0.00023
100	0.51	0.00013	0.00020
150	0.47	0.00011	0.00018
200	0.25	-	0.00007

SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon denge sabitlerinin (K_E) sıcaklığa bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitlerini (K_E) SWCNT örneklerinde ($0.00086 m^3/kg$) MWCNT'lere göre yüksek bulunması ($0.00017 m^3/kg$) örneklerin sahip oldukları yüzey alanlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Yüksek yüzey alanlı SWCNT örneklerinde MWCNT örneklerine göre tüm sıcaklıklarda (K_E) değerleri yüksek çıkmış, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun arttığı görülmüştür.



Şekil 5.12 Paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen $\Delta\mu_1$ 'in L/V 'ye göre sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.9 Hidrojenin paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel hesaplamalardan elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri (K_E).

T		K_E (m ³ /kg)	
(°C)	K	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	10.56	0.00467	0.0046
50	9.37	0.00414	0.00407
100	20.52	0.00912	0.00905
150	21.30	0.00947	0.0094
200	23.84	0.0106	0.01053

Paladyum yüklenmiş SWCNT üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir. SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde sıcaklığın artmasına bağlı olarak azalan hidrojen adsorpsiyonu paladyum yüklenmiş örneklerde tam tersi şekilde gözlenmiştir. Bu artış literatürde belirtildiği gibi, paladyumun üzerinde kimyasal olarak adsorplanan hidrojenin parçalanması ve yüzey yayınlılığı (spillover) ile aktif merkezlere taşınması ile açıklanmıştır.

5.2.2 Eksenel Dağılım Katsayılarının (D_a) Hesaplanması

Eksenel dağılım katsayısı, D_a , t_{0A} , enjeksiyon zamanı; V ise hız olmak üzere ikinci moment değerlerinden faydalanılarak Eş.(5.6) ile bulunabilir.

$$\mu_2 = \frac{2L}{V} \left\{ \delta_1 + \left(\frac{D_a}{\epsilon_b} \right) (1 + \delta_0)^2 \frac{1}{V^2} \right\} + t_{0A}^2 / 12 \quad (5.6)$$

Eş.(5.6)'da ifade edilen δ_0 değeri Eş.(5.7)'de gösterilmiştir.

$$\delta_0 = \frac{[(1 - \epsilon_b)\epsilon_p]}{\epsilon_b} \left(1 + \rho_p \frac{K_E}{\epsilon_p} \right) \quad (5.7)$$

Eş.(5.7) düzenlendiğinde Eş.(5.8) elde edilmiştir.

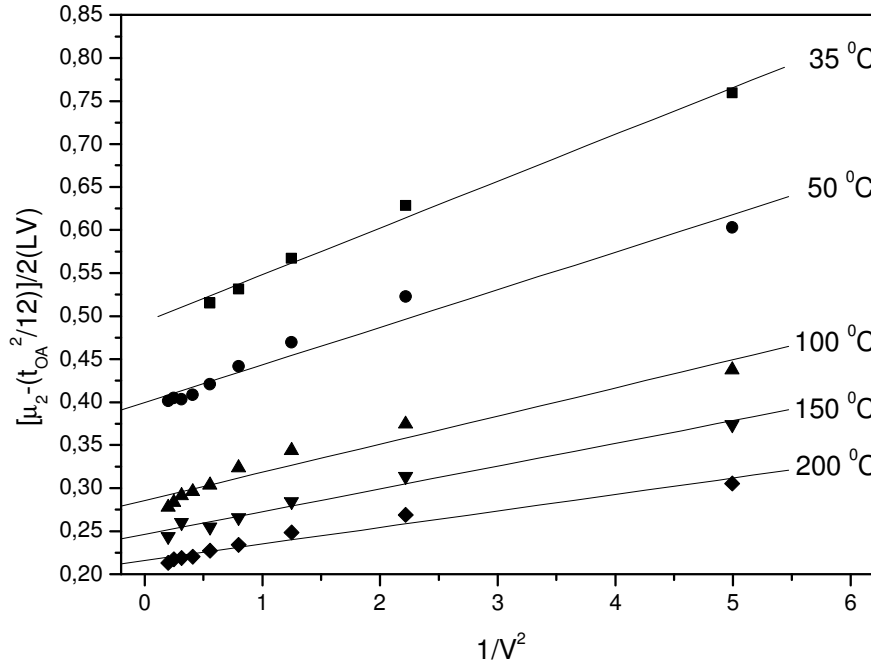
$$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V} = \delta_1 + \left[\frac{D_a}{\varepsilon_b} (1 + \delta_0)^2 \right] \frac{1}{V^2} \quad (5.8)$$

Eksenel dağılım katsayısının bulunabilmesi için $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ 'ler grafiğe geçirilmiş ve eğim Eş.(5.9) ile ifade edilmiştir.

$$\text{Eğim} = \frac{D_a (1 + \delta_0)^2}{\varepsilon_b} \quad (5.9)$$

5.2.2.1 Argonun SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Eksenel Dağılım Katsayılarının (D_a) Belirlenmesi

Bölüm 4.4.1'de SWCNT, Bölüm 4.4.2'de MWCNT ve Bölüm 4.4.3'de paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait verilen deneysel şartlarda gerçekleştirilen kromatografik deney sonuçları değerlendirilmiş ve eksenel dağılım katsayısının (D_a) hesaplanabilmesi için Bölüm 5.2.1.1'de her bir adsorbent üzerinde argon adsorpsiyonuna ait hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E), Eş.(5.9)'da kullanılarak her bir deneye ait farklı sıcaklıklardaki δ_0 değerleri hesaplanmıştır. Eksenel dağılım katsayılarının hesaplanması için her bir adsorbente ait $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin deneysel sıcaklığa bağlı değişim grafikleri hazırlanmış, SWCNT örnekleri için Şekil 5.13'de, MWCNT örnekleri için Şekil 5.14'de ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Şekil 5.15'de verilmiştir. Bulunan δ_0 değerleri Eş.(5.9)'da yerine konularak her bir sıcaklıktaki δ_0 değerine karşılık hesaplanan eksenel dağılım katsayıları (D_a) SWCNT örnekleri için Çizelge 5.10'da, MWCNT örnekleri için Çizelge 5.11'de ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Çizelge 5.12'de verilmiştir.

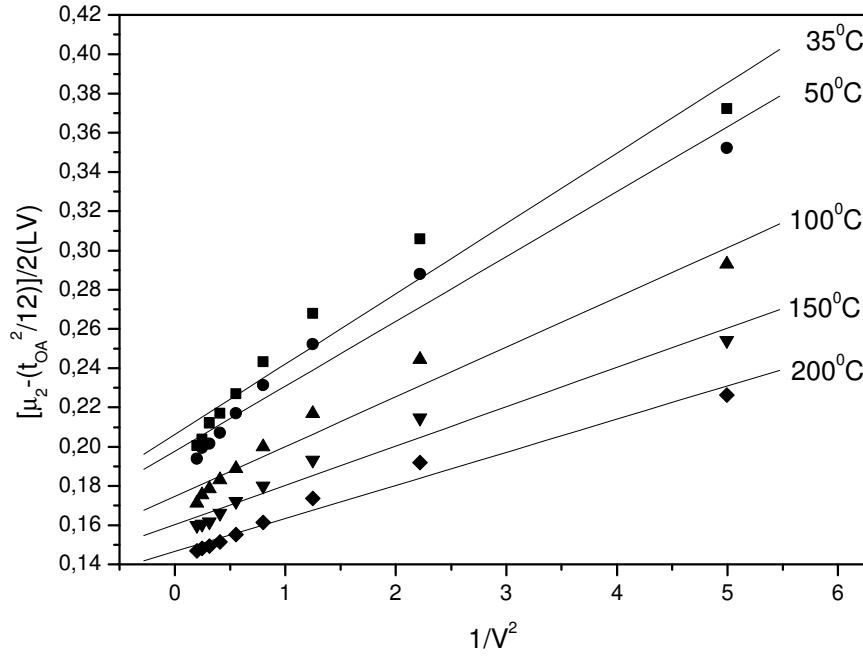


Şekil 5.13 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.10 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).

T (°C)	D_a (m ² /dk)
35	0.01402
50	0.01212
100	0.01098
150	0.00926
200	0.00749

Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonunda eksenel dağılım katsayıları sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş göstermiş, 35°C sıcaklıktaki 0.0063 m²/dk'lık değer, sıcaklık 200°C'ye yükseldiğinde 0.0043 m²/dk değerine düşmüştür.

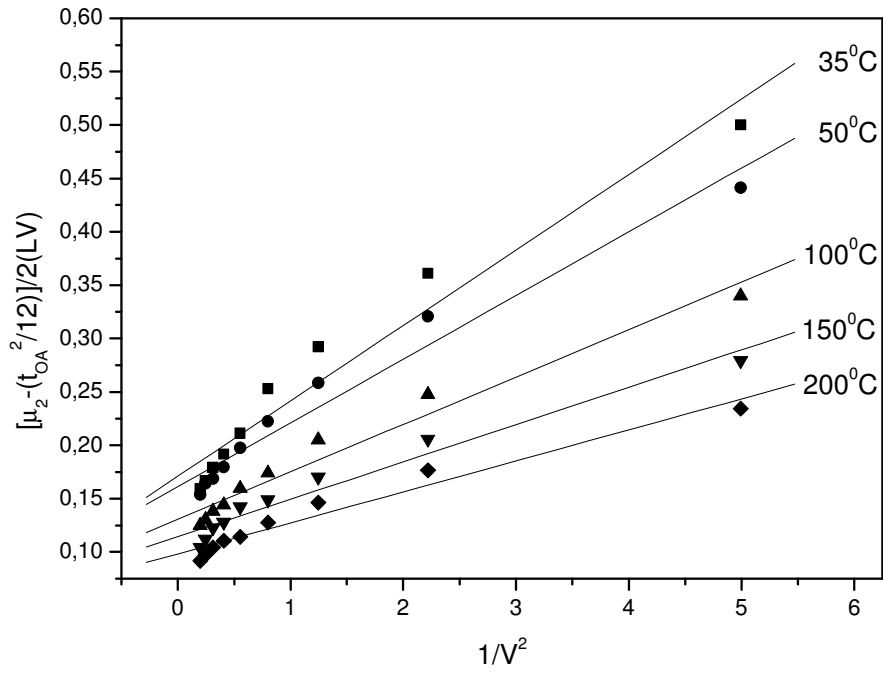


Şekil 5.14 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.11 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).

T (°C)	D_a (m ² /dk)
35	0.37143
50	0.01265
100	0.01021
150	0.00842
200	0.00719

Eksenel dağılım katsayılarında sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş gözlenmiş, 35°C sıcaklıktaki 0.00539 m²/dk'lık değer sıcaklık 200°C'ye yükseldiğinde 0.0010 m²/dk değerine düşmüştür.



Şekil 5.15 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.12 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).

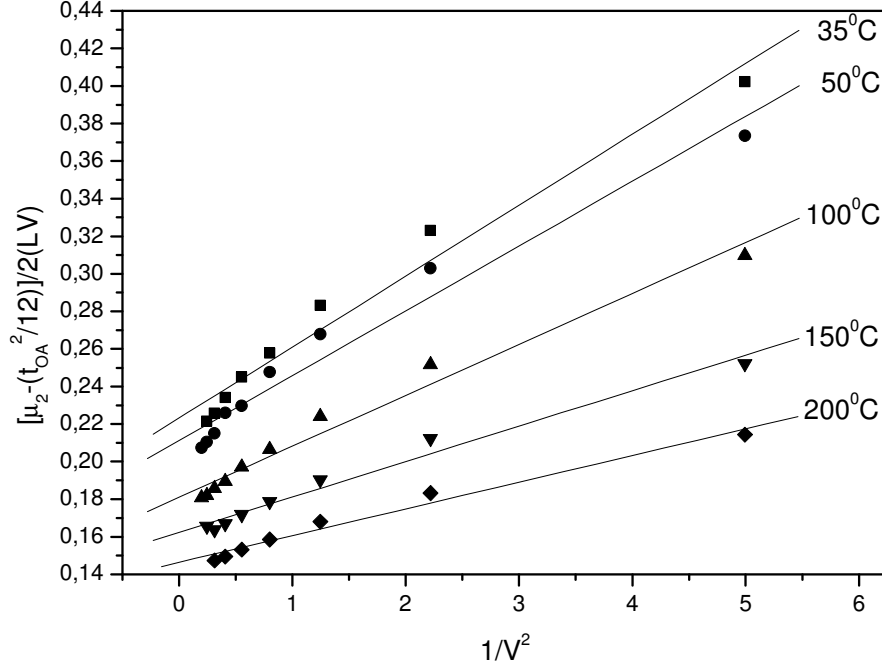
T (°C)	D_a (m ² /dk)
35	0.0167
50	0.0152
100	0.0129
150	0.0112
200	0.0099

Eksenel dağılım katsayıları diğer iki örnekte olduğu gibi sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş göstermiş, 35°C sıcaklıktaki 0.01669 m²/dk'lık değer sıcaklık 200°C'ye yükseldiğinde 0.0099 m²/dk değerine düşmüştür.

5.2.2.2 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Eksenel Dağılım Katsayılarının (D_a) Belirlenmesi

Bölüm 4.4.1’de SWCNT, Bölüm 4.4.2’ de MWCNT ve Bölüm 4.4.3’de paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait verilen deneysel şartlarda gerçekleştirilen kromatografik deney sonuçları değerlendirilmiş ve eksenel dağılım katsayısının (D_a) hesaplanması için Eş.(5.9) kullanılarak her bir deneye ait δ_0 değerleri öncelikle belirlenmiştir. Eksenel dağılım katsayılarının belirlenebilmesi amacıyla her bir adsorbente ait $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin deneysel sıcaklığa bağlı değişim grafikleri, SWCNT örnekleri için Şekil 5.16’da, MWCNT örnekleri için Şekil 5.17’de ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Şekil 5.18’de verilmiştir.

Bulunan δ_0 değerleri Eş.(5.9)’da yerine konularak her bir sıcaklıktaki δ_0 değerine karşılık eksenel dağılım katsayıları (D_a) hesaplanmış ve SWCNT örnekleri için Çizelge 5.13’de MWCNT örnekleri için Çizelge 5.14’de ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Çizelge 5.15’de verilmiştir.

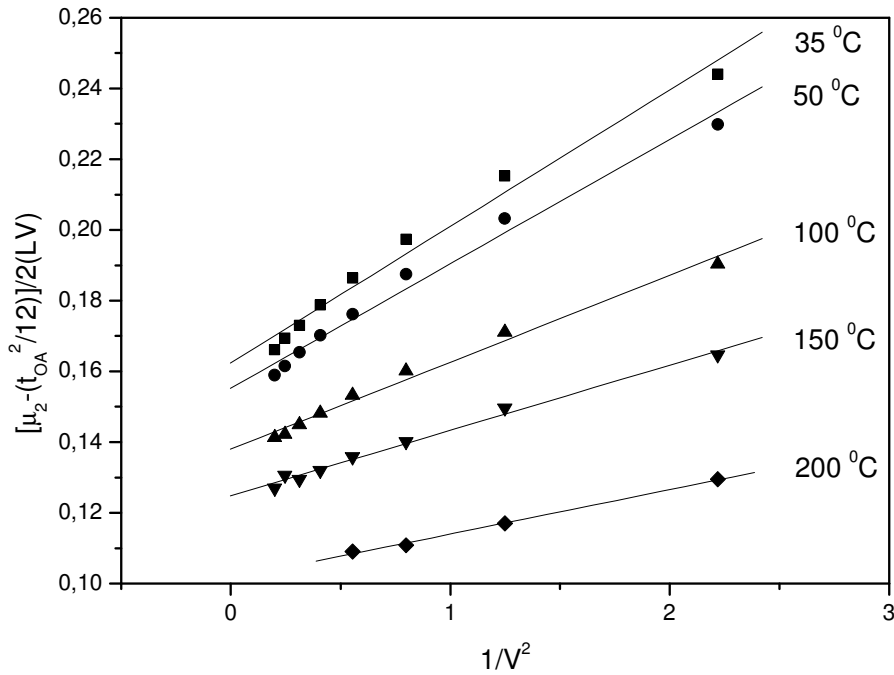


Şekil 5.16 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2 / 12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.13 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).

T (°C)	D_a (m ² /dk)
35	0.0196
50	0.0184
100	0.0147
150	0.0108
200	0.0087

Eksenel dağılım katsayılarında sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş gözlenmiş, 35°C sıcaklıktaki 0.096 m²/dk'lık değer sıcaklık 200°C'ye yükseldiğinde 0.0087 m²/dk değerine düşmüştür.

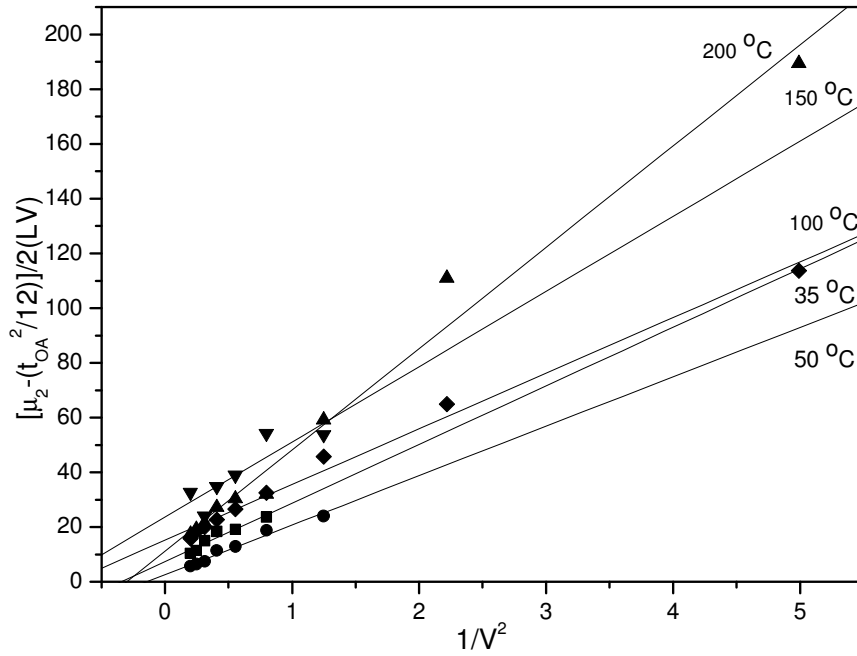


Şekil 5.17 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{OA}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.14 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).

T (°C)	D_a (m ² /dk)
35	0.01638
50	0.01532
100	0.01116
150	0.00865
200	0.00699

Eksenel dağılım katsayılarında sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş gözlenmiş, 35°C sıcaklıktaki 0.0024 m²/dk'lık değer sıcaklık 200°C'ye yükseldiğinde 0.001 m²/dk değerine düşmüştür.



Şekil 5.18 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.15 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen eksenel dağılım katsayıları (D_a).

T (°C)	D_a (m ² /dk)
35	0.336
50	0.346
100	0.180
150	0.313
200	0.075

Eksenel dağılım katsayılarında sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş gözlenmiş, 35°C sıcaklıktaki 0.336 m²/dk'lık değer sıcaklık 200°C'ye yükseldiğinde 0.075 m²/dk değerine düşmüştür.

5.2.3 Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin (k_{ads}) ve Dış Kütle Transfer Katsayılarının (k_f) Hesaplanması

Adsorpsiyon hız sabitlerinin (k_{ads}) hesaplanmasında Eş.(5.8) bir silindir için düzenlendiğinde,

$$\delta_1 = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \right] \left[\frac{\rho_p K_E^2}{\varepsilon_p k_{ads}} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right] \quad (5.10)$$

elde edilmiştir. Adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) hesaplanması için Eş.(5.10) sırasıyla iki kabul yapılarak çözülmüştür. Gözenek içerisinde adsorpsiyon olmadığı düşünülerek ($\frac{1}{D_i}$) ifadesi ihmal edilerek eşitlik çözülmüştür. İkinci olarak adsorpsiyonun çok hızlı olduğu varsayılmış, (k_{ads}) değerinin sonsuz büyüklükte olduğu düşülerek ($\frac{\rho_p K_E^2}{\varepsilon_p k_{ads}}$) terimi ihmal edilmiş ve eşitlik çözülmüştür. Hesaplamalarda her iki kabul ile işlemler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

$(\frac{1}{D_i})$ ifadesi ihmal edilerek eşitlik çözüldüğünde dış kütle transfer katsayısı (k_f) değerinin

hesaplanması gereklidir. Bir gaz çifti için ikili moleküler yayınlılık katsayılarının deneysel değerleri literatürde mevcuttur. Deneysel verilerin yokluğunda iki farklı gaz molekülüne ait yayınlılıkların (D_{AB}) hesaplanması için Chapman-Enskog Kinetik teorisi kullanılabilir (Eş.5.11) (Bird, 1960).

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (5.11)$$

Eş. (5.11)'deki D_{AB} moleküler yayınlılık (cm^2/sn), P basınç (atm), σ_{AB} Lennard Jones parametresi ($\text{\AA}$) olarak çarpışma çapıdır ve $\Omega_{D,AB}$ çarpışma integrali olup KT/ϵ_{AB} 'nin bir fonksiyonu olarak elde edilebilir. ϵ_{AB} iki molekül arasındaki maksimum enerji olup Eş. (5.13) ile ifade edilir. Çeşitli gazlar için Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonunda σ_A ve $\frac{\epsilon_A}{K}$ sabitleri literatürden bulunabilir (Bird, 1960; Doğu, 1986). Benzer olmayan gaz molekülü çiftleri için bu sabitlerin değerleri Eş.(5.12) ve (5.13) ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (5.12)$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2} \quad (5.13)$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{K} \frac{\epsilon_B}{K}} \quad (5.14)$$

Eş.(5.12)'deki σ_{AB} değerleri $\frac{KT}{\epsilon_{AB}}$ 'nin fonksiyonu olup literatürden bulunmuştur. (Bird, 1960; Doğu, 1986). Her bir sıcaklık ve gaz için yoğunluk (ρ) değerleri Eş.(5.15) kullanılarak bulunmuştur.

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (5.15)$$

Deneysel çalışmalarla hesaplanmak istenen dış kütle transfer katsayısı Eş.(5.16) ile bulunmuştur.

$$k_f = \frac{St_d \cdot Re \cdot S_c \cdot D_{AB}}{l} \quad (5.16)$$

Eş.(5.16)'da ihtiyaç duyulan Reynolds sayıları Eş.(5.17) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Re = \frac{D \cdot V \cdot \rho}{\epsilon_b \mu} \quad (5.17)$$

Eş.(5.16)'daki J_D sayısı ile S_c sayıları Gupta ve Thodos (1963) tarafından bulunan ve geliştirilen Eş.(5.18) ve (5.19)'un kullanılması ile hesaplanmıştır.

$$J_D = \frac{2.06}{\epsilon_b} (Re)^{-0.575} \quad (5.18)$$

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (5.19)$$

J_D ve S_c sayıları kullanılarak Eş.(5.20) ile St_d sayıları hesaplanmıştır.

$$St_d = \frac{J_D}{S_c^{2/3}} \quad (5.20)$$

Sırasıyla Eş.(5.21) ve (5.22) kullanılarak her bir gaz, sıcaklık ve akış hızı için dış kütle transfer katsayısı (k_f) Eş.(5.16) ile hesaplanmıştır. Hesaplamalara ait örnekler EK B'de verilmiştir.

$$Sh = \frac{k_f l}{D_{AB}} \quad (5.21)$$

$$St_d = \frac{Sh}{Re S_c} \quad (5.22)$$

İkinci olarak gözenek içerisinde adsorpsiyon olduğu düşünüldüğünde ise adsorpsiyonun hızlı olduğu öngörülmüş, adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) değerinin sonsuz büyük olmasından Eş.(5.10) aşağıdaki şekilde ele alınmıştır.

$$\delta_l = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \right] \left[\frac{\rho_p K_E^2}{\varepsilon_p k_{ads}} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right] \quad (5.23)$$

Burada bahsi geçen Knudsen yayınlılığı (D_{KA}) gazların kinetik teorisinden türetilmiş sıcaklık (T) ve gözenek çapına (a) bağlı olarak Eş.(5.24)'de verilmiştir (Doğu, 1986).

$$D_{KA} = 9700.a \left(\frac{T}{2.01588} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.24)$$

Etkin yayınlılık (D_i) bileşik yayınlılık (D_T)'ye bağlı olarak (τ) bükümlülük faktörü olmak üzere Eş.(5.25)'de verilmiştir.

$$D_e = D_i = D_T \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (5.25)$$

Bileşik yayınlılık (D_T) değerinin A gazının B gazı içerisindeki moleküler yayınlılık katsayısı (D_{AB}) ve Knudsen yayınlılık sabiti (D_{KA}) arasındaki ilişki Eş.(5.26)'da verilmiştir.

$$\frac{1}{D_T} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad (5.26)$$

Her bir sıcaklık için D_{KA} değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamada Eş.(5.11)'de verilen D_{AB} değerleri kullanılmıştır. MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait değerlerin hesaplanmasında $a=8 \times 10^{-7}$, SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait değerlerin hesaplanmasında $a=1 \times 10^{-8}$ cm ve $\tau=3$ olarak alınmıştır. Bulunan Knudsen yayınlılık sabiti (D_{KA}) ve bileşik yayınlılık (D_T) değerleri ile etkin yayınlılık (D_i) değerleri

hesaplanmış ve Eş.(5.10)'da yerine konularak adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) hesaplanmıştır.

Her iki yöntemle elde edilen k_{ads} değerlerinin karşılaştırıldığında $1/D_i$ ifadesi ihmal edildiğinde bulunan değerlerle ihmal edilmediğinde bulunan değerler aynı çıkmıştır. Bu

duruma Eş.(5.10)'daki $\left[\frac{R_p^2 \epsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f R_p} \right) \right]$ ifadesi yol açmaktadır.

Kullanılan maddenin çapının çok küçük olması bu değeri oldukça küçük çıkarmakta ve

Eş.(5.10)'daki $\left[\frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{K_E^2}{k_{ads}} \right]$ ifadesinin hesaplamalardan elde edilen değeri yanında hiçbir etkisi olmamaktadır.

Bu karşılaştırmaya göre $\left[\frac{R_p^2 \epsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f R_p} \right) \right]$ ihmal edilebilecek kadar

küçük görülmüş ve adsorpsiyon hız sabitlerinin (k_{ads}) hesaplanmasında ihmal edilmiştir. SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait karşılaştırmalı hesaplama örnekleri EK C'de verilmiştir.

Chapman-Enskog Kinetik teorisinden (Bird, 1960), H_2 gazına ait helyum içindeki moleküler yayınlılık değerleri (D_{AB}) Eş(5.27) kullanılarak bulunmuş ve Çizelge 5.16'da sunulmuştur. Hidrojenin helyum içerisindeki moleküler yayınlılıklarının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.

$$D_{H_2He} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{He}} \right)}}{P \sigma_{H_2He}^2 \Omega_{H_2He}} \quad (5.27)$$

Çizelge 5.16 Hidrojenin helyum içerisinde farklı sıcaklıklarda moleküler yayınlılık sabitleri (D_{AB}).

T (°C)	D_{H_2-He} (cm ² /s)
35	1.6485
50	1.7857
100	2.2816
150	2.8154
200	3.3822

5.2.3.1 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklendi SWCNT Örnekleri Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Dış Kütle Transfer Sabitleri (k_f)

SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklendi SWCNT örnekleri üzerinde gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyonuna ait deneylerde her bir adsorbente ait deneysel sıcaklıklar için ρ değerleri, Reynolds sayıları, J_D , S_c sayıları ve St_d değerleri hesaplanmış ve H_2 için dış kütle transfer katsayıları (k_f) bulunmuştur. Hidrojenin SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayılarının (k_f) sıcaklıkla olan değişimleri Çizelge 5.17’de, MWCNT örnekleri için Çizelge 5.18’de ve paladyum yüklendi SWCNT örnekleri için Çizelge 5.19’da verilmiştir. Tüm hesaplamalara ait detaylar EK B’de sunulmuştur.

Çizelge 5.17 Hidrojenin SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla değişimleri.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Hacimsel akış hızı (ml/dk)	k_f (cm/s)				
10	51094	53454	61345	69139	76719
15	60703	63507	72881	82141	91147
20	68598	71766	82360	92824	103000
25	75422	78905	90553	102060	113250
30	81499	85262	97848	110280	122370
35	87017	91035	104470	117750	130660
40	92098	96351	110570	124620	138290
45	96825	101300	116250	131020	145390
50	101260	105940	121570	137020	152040

Çizelge 5.18 Hidrojenin MWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla değişimleri.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Hacimsel akış hızı (ml/dk)	k_f (cm/s)				
	34299.0	35883.0	41180.0	46411.8	51501.0
15	40749.3	42631.2	48924.1	55140.0	61185.9
20	46048.8	48175.5	55286.8	62311.2	69143.4
25	50629.7	52967.9	60786.7	68509.8	76021.7
30	54708.8	57235.4	65684.1	74029.5	82146.5
35	58413.1	61110.7	70131.4	79041.8	87708.5
40	61823.9	64679.1	74226.5	83657.3	92830.0
45	64997.4	67999.2	78036.8	87951.5	97595.1
50	67974.1	71113.3	81610.5	91979.4	102064.6

Çizelge 5.19 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla değişimleri.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Hacimsel akış hızı (ml/dk)	k_f (cm/s)				
10	11878.1	12426.7	14261.0	16072.9	17835.3
15	14111.9	14763.7	16943.0	19095.6	21189.4
20	15947.2	16683.7	19146.5	21579.1	23945.1
25	17533.7	18343.4	21051.1	23725.7	26327.2
30	18946.3	19821.3	22747.2	25637.3	28448.3
35	20229.1	21163.3	24287.3	27373.1	30374.5
40	21410.3	22399.1	25705.5	28971.5	32148.1
45	22509.4	23548.9	27025.0	30458.6	33798.3
50	23540.2	24627.3	28262.7	31853.5	35346.1

Tüm örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait dış kütle transfer katsayısı (k_f)'nin akış hızı ve sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir.

5.2.3.2 Argonun SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT örnekleri Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Hız Sabitleri (k_{ads})

SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerde her bir adsorbente ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin (k_{ads}) belirlenmesi için Bölüm 5.2.2.1'de

verilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ ifadesine karşılık $1/V^2$ grafiklerinin y ekseninin kestiği nokta

Eş.(5.23)'deki δ_1 değerini vermektedir. Gözenek içerisinde adsorpsiyon olmadığı kabul edilerek, Eş.(5.10)'daki $\frac{1}{D_i}$ ifadesi ihmal edilmiş ve adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads})

hesaplanmıştır. Argonun SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitleri Çizelge 5.20'de, MWCNT örnekleri için Çizelge 5.21'de, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Çizelge 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5.20 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	
	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.023	0.019
50	0.024	0.019
100	0.019	0.014
150	0.020	0.014
200	0.021	0.014

Çizelge 5.21 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	
	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.008	0.005
50	0.008	0.005
100	0.007	0.004
150	0.006	0.003
200	0.006	0.003

SWCNT örnekleri için adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) değeri 0.02 cm³/g.s, MWCNT örnekleri için 0.006-0.008 cm³/g.s aralığında bulunmuştur.

Çizelge 5.22 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	
	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.032	0.023
50	0.027	0.019
100	0.023	0.015
150	0.019	0.011
200	0.017	0.009

Paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri bulunmuş, değerlerin 0.02-0.03 cm³/g.s aralığında olduğu gözlenmiştir.

5.2.3.3 Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT örnekleri Üzerinde Adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Hız Sabitleri (k_{ads})

Hidrojenin SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerde her bir adsorbente ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin (k_{ads}) belirlenmesi için Bölüm 5.2.2.1’de verilen $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$ karşılık $1/V^2$ grafikleri çizilerek (δ_1) değerleri belirlenmiştir. Gözenek

içerisinde adsorpsiyon olmadığı kabul edilerek Eş.(5.10)’daki $\frac{1}{D_i}$ ifadesi ihmal edilmiş ve

adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) hesaplanmıştır. Hidrojenin SWCNT örnekleri üzerinde adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitleri Çizelge 5.23’de, MWCNT örnekleri için Çizelge 5.24’de, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için Çizelge 5.25’de verilmiştir.

Çizelge 5.23 Tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	
	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.014	0.009
50	0.012	0.008
100	0.013	0.008
150	0.009	0.005
200	0.006	0.003

SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitinin (k_{ads}) 0.001 cm³/g.s olduğu bulunmuştur.

Çizelge 5.24 Çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	
	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.006	0.003
50	0.005	0.003
100	0.004	0.003
150	0.004	0.001
200	0.0008	1.7x10 ⁻⁸

SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitinin (k_{ads}) 0.004-0.006 cm³/g.s olduğu bulunmuştur.

Çizelge 5.25 Paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}).

Sıcaklık (°C)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	
	($\epsilon_p=0.1$)	($\epsilon_p=0.25$)
35	0.057	0.056
50	0.124	0.120
100	0.144	0.142
150	0.128	0.127
200	0.140	0.139

Hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}), diğer örneklerde (MWCNT ve SWCNT) sıcaklığa bağlı olarak çok büyük bir değişiklik göstermemesine rağmen paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde artan sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir. Deneysel sıcaklığın artmasına bağlı olarak gözlenen bu artış adsorbent yüzeyindeki paladyumun etkisinden kaynaklanmaktadır. Hidrojenin SWCNT örnekleri üzerinde 0.006 cm³/g.s ve MWCNT üzerinde 0.0008 cm³/g.s olan adsorpsiyon hız sabiti değeri, paladyum yükleme yapılmış SWCNT örneklerinde yüksek bir artış göstererek 0.14 cm³/g.s değerine ulaşması, paladyumda kimyasal olarak adsorplanan hidrojenin parçalanarak yüzey yayınlılığı ile aktif merkezlere taşınmasından kaynaklanmıştır.

5.3 KARBON NANOTÜP ÖRNEKLERİ ÜZERİNDE 77.4 K SICAKLIKTAKİ AZOT ve HİDROJEN ADSORPSİYONU İZOTERMLERİ ve YÜZEY ALANI DEĞİŞİM SONUÇLARI

Adsorpsiyon olayı incelendiğinde yüzey alanındaki artışların adsorpsiyon kapasitesini artırması beklenir. Geniş yüzey alanlı, gözenek yapısı yüksek olan adsorbentlerde adsorpsiyon fazladır. Bu bölümde öncelikle 77.4 K sıcaklıkta ticari olarak satın alınmış olan SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonu incelenmiştir. Örneklerin adsorpsiyon özelliklerini artırmak için Bölüm 4.3’de belirtildiği şekilde MWCNT ve SWCNT örnekleri kimyasal işlemlere, SWCNT örnekleri ısı işlemlere ve paladyum yükleme işlemine tabi tutulmuş ve tüm örneklerin 77.4 K sıcaklıkta azot ve hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları, yüzey alanı değişimleri ve adsorpsiyon parametreleri tespit edilmiştir.

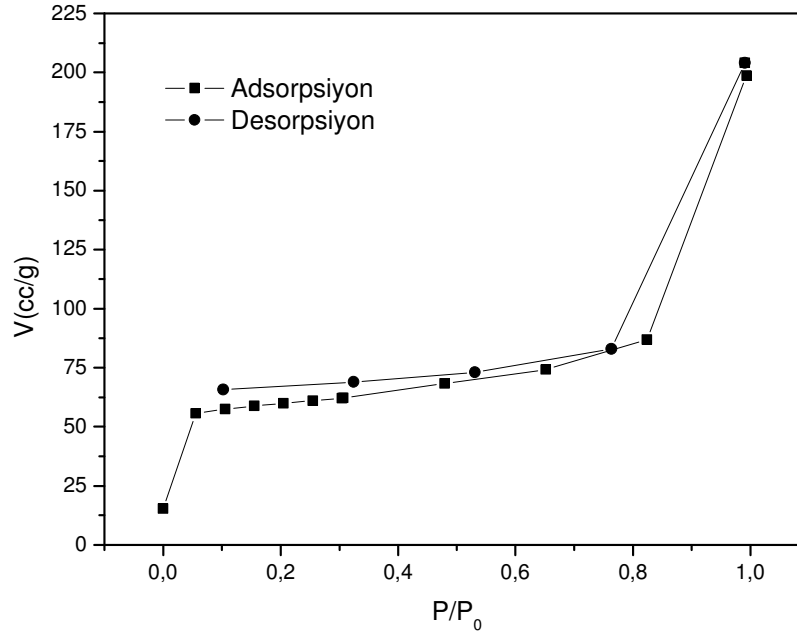
5.3.1 Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler

Çalışmanın bu bölümünde tüm örnekler üzerinde 77.4 K sıcaklıkta azot adsorpsiyonu izotermi elde edilmiş ve adsorpsiyon modelleri ile karşılaştırılmıştır.

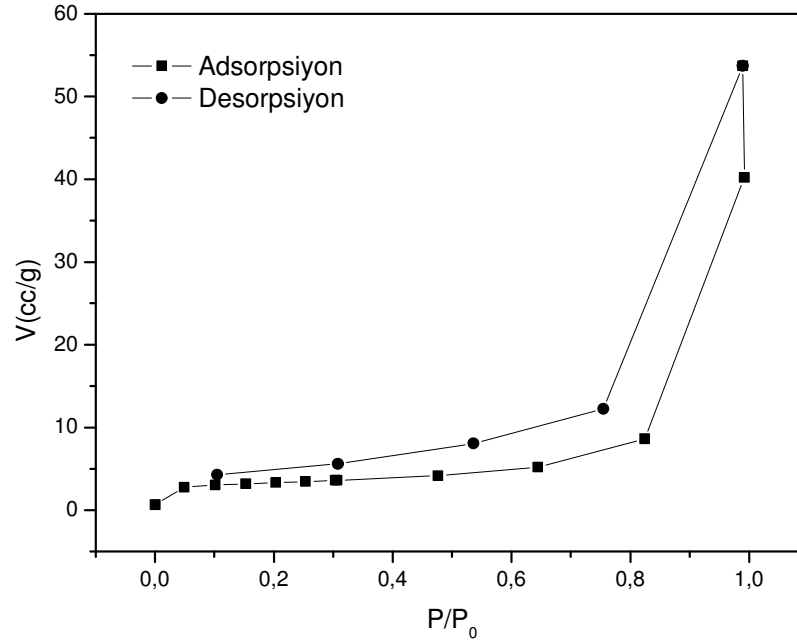
5.3.1.1 Saf Örnekler üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler

MER firmasından temin edilen SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K’de N_2 adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri sırası ile Şekil 5.19 ve 5.20’de verilmiştir. Her iki örnek üzerindeki N_2 adsorpsiyonu tersinir bir biçimde Tip II adsorpsiyon olarak gözlenmiştir.

Her iki örnek için de BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri bulunmuş ve Çizelge 5.26’da verilmiştir.



Şekil 5.19 SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.



Şekil 5.20 MWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.

Çizelge 5.26 SWCNT ve MWCNT örneklerin üzerinde 77.4 K’de N₂ adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Adsorpsiyon izotermi	Parametreler	SWCNT	MWCNT
BET	C	767.4	197.7
$\frac{I}{w\left(\left(\frac{P}{P_o}\right)-1\right)} = \frac{I}{w_m C} + \frac{C-1}{w_m C} \left(\frac{P}{P_o}\right)$	W _m (g/g)	0.0662	0.00536
	Alan (m ² /g)	230.7	18.68
	R ²	1	0.99
LANGMUIR	C	180.08	2.36
	W _m (g/g)	0.07788	0.022
$\frac{P/P_o}{W_m} = \frac{1}{CW_m} + \frac{P/P_o}{W_m}$	Alan (m ² /g)	271.1	76.73
	R ²	0.999	0.823

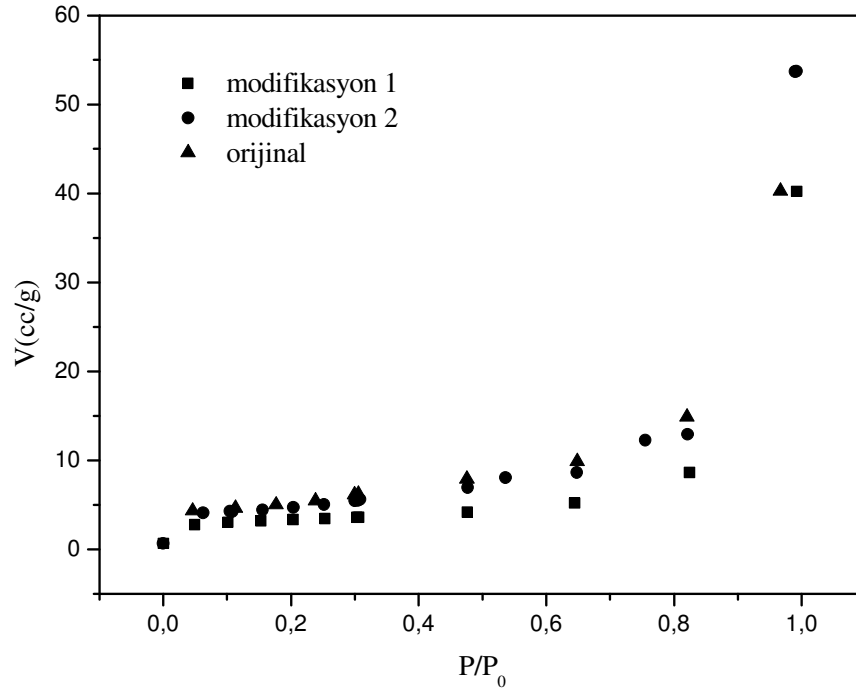
MWCNT örneklerinin yüzey alanları SWCNT örneklerine oranla daha düşüktür. SWCNT örneklerinin adsorpsiyon işlemlerinde geniş kullanım alanı bulmasının sebebi yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır.

5.3.1.2 Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişikliğe Uğratılmış MWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler

İki farklı kimyasal yöntemle değişime uğratılan MWCNT örnekleri ağırlıkça % 80 verim ile Bölüm 4.3.1’de belirtildiği şekilde asit işleminden geçirilerek elde edilmiştir. Modifikasyon işleminden geçirilen (Modifikasyon I ve Modifikasyon II) örnekler üzerinde 77.4 K’de azot adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve orijinal MWCNT’e ait adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırması Şekil 5.21’de verilmiştir. Ölçülen yüzey alanı değerleri, BET ve Langmuir adsorpsiyon izotermine ait parametreler Çizelge 5.27’de verilmiştir.

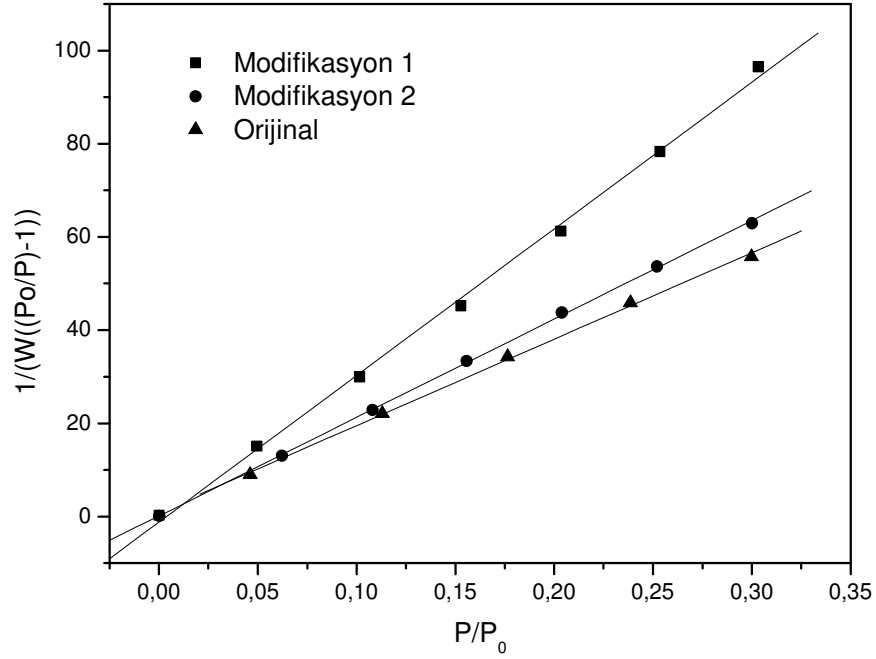
Çizelge 5.27 Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış MWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.

Adsorpsiyon İzotermi	Parametreler	Orijinal örnek	Modifikasyon I	Modifikasyon II
BET	C	197.7	6056	1767
	W_m	0.00536	0.00335	0.00473
	Alan (m^2/g)	18.68	11.67	16.48
	R^2	0.99	0.999	0.999
LANGMUIR	C	2.36	73.82	42.43
	W_m	0.022	0.00456	0.00703
	Alan (m^2/g)	76.73	15.88	24.49
	R^2	0.823	0.997	0.989



Şekil 5.21 MWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de elde edilen N₂ adsorpsiyonuna ait izotermeler.

Örneklere ait BET adsorpsiyon izotermlerinin karşılaştırması Şekil 5.22’de verilmiştir

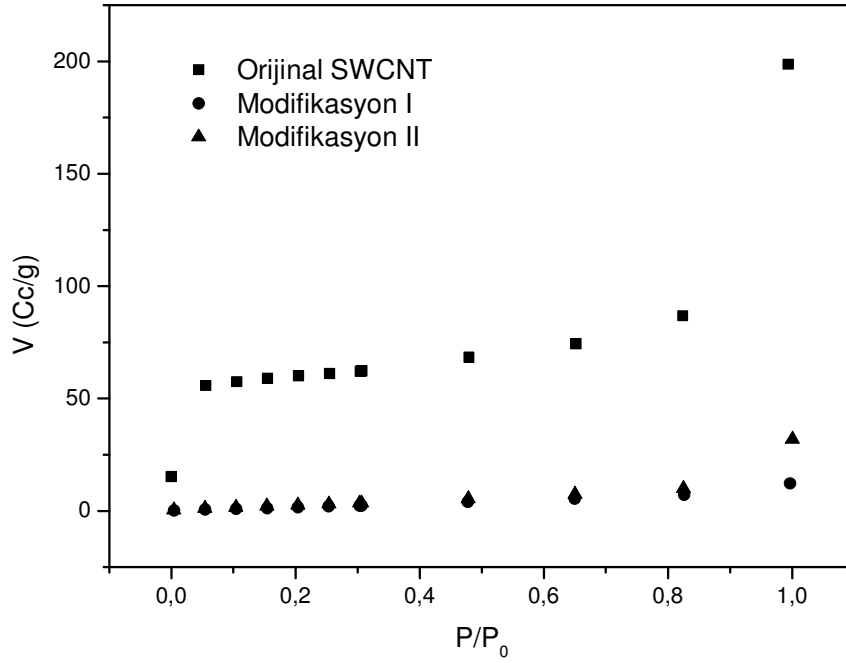


Şekil 5.22 Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış MWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermlerinin karşılaştırılması.

Yapılan çalışmalarda örneklerin yüzey alanlarının artması beklenirken tam tersi olarak bir düşüş gözlenmiştir. Örneklerin saf olmaması; işlem süresinin uzunluğu, süzme işlemi esnasındaki kayıplardan dolayı yüzey alanlarının artmadığı düşünülmektedir.

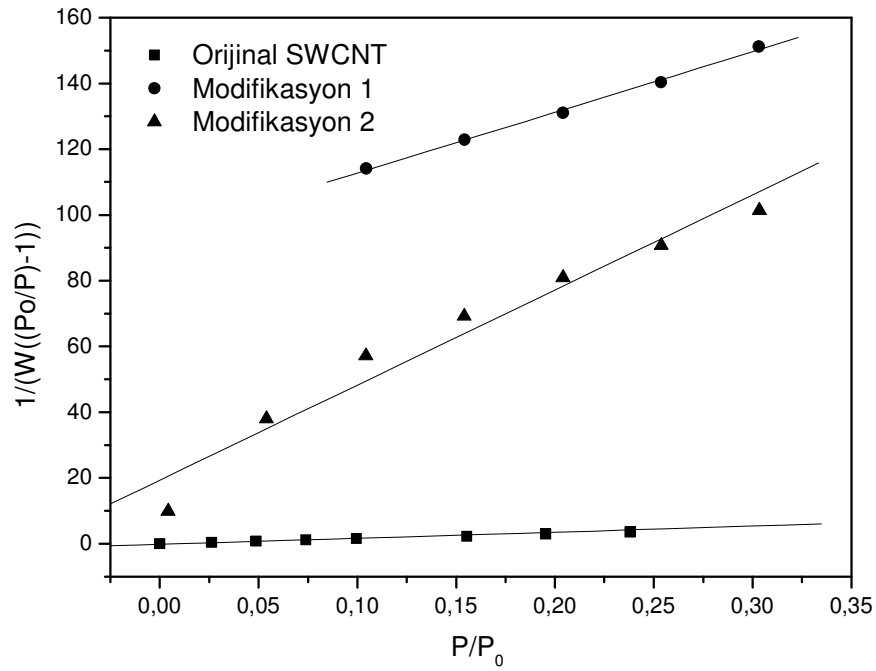
5.3.1.3 Kimyasal Yöntemlerle Yapısal Değişikliğe Uğratılmış SWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzoterm ve Parametreler

Bölüm 4.3.2’de belirtilen şekilde kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış iki farklı MWCNT örneği 4 saat süre ile 250°C’de degas edilerek BET ve Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. 77.4 K’de azot adsorpsiyonlarına ait izoterm grafiği Şekil 5.23’de sunulmuştur.



Şekil 5.23 Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot gazına ait adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması.

Örnekler üzerinde BET adsorpsiyon izoterm karşılaştırması Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.24 Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot gazına ait BET adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması.

Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait izotermelerden elde edilen yüzey alanları ve adsorpsiyon sabitleri Çizelge 5.28’de sunulmuştur.

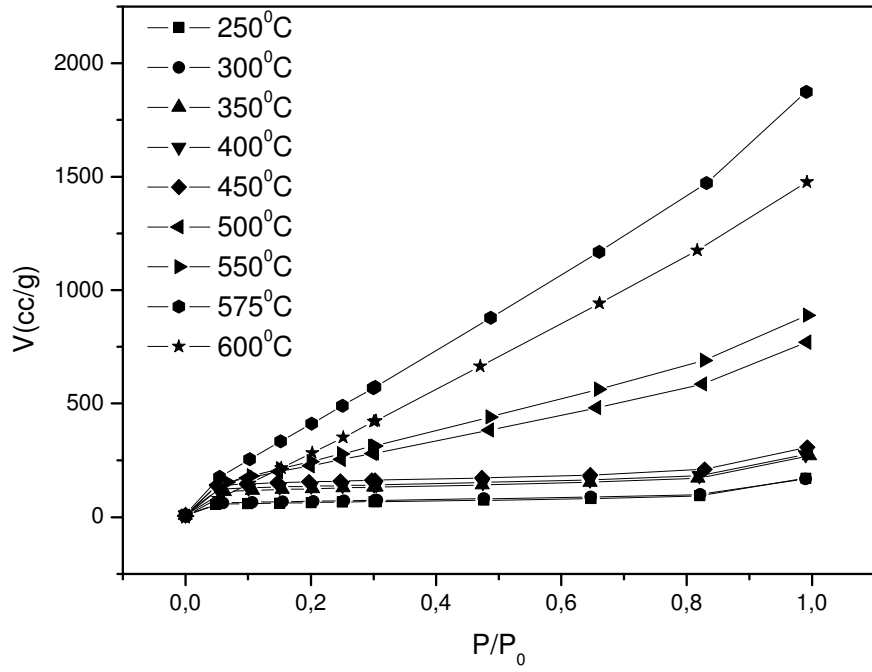
Çizelge 5.28 Kimyasal yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Adsorpsiyon izotermi	Parametreler	Orijinal örnek	Modifikasyon I	Modifikasyon II
BET	C	767.4	2.957	15.96
	W_m	0.0662	0.00358	0.00324
	Alan (m^2/g)	230.7	12.49	11.29
	R^2	1	0.998	0.979
LANGMUIR	C	180.08	0.142	8.229
	W_m	0.07788	0.069	0.0054
	Alan (m^2/g)	271.1	241.1	18.75
	r^2	0.999	0.946	0.922

Her iki işlemle beklenen yüzey alanının artışı gözlenmemiştir. Literatürde mevcut bu yöntemlerin kapalı olan tek duvarlı karbon nano yapılarının uçlarını açması beklenirken açmaması ve yüzey alanının yükselmemesi beklenmedik bir sonuçtur.

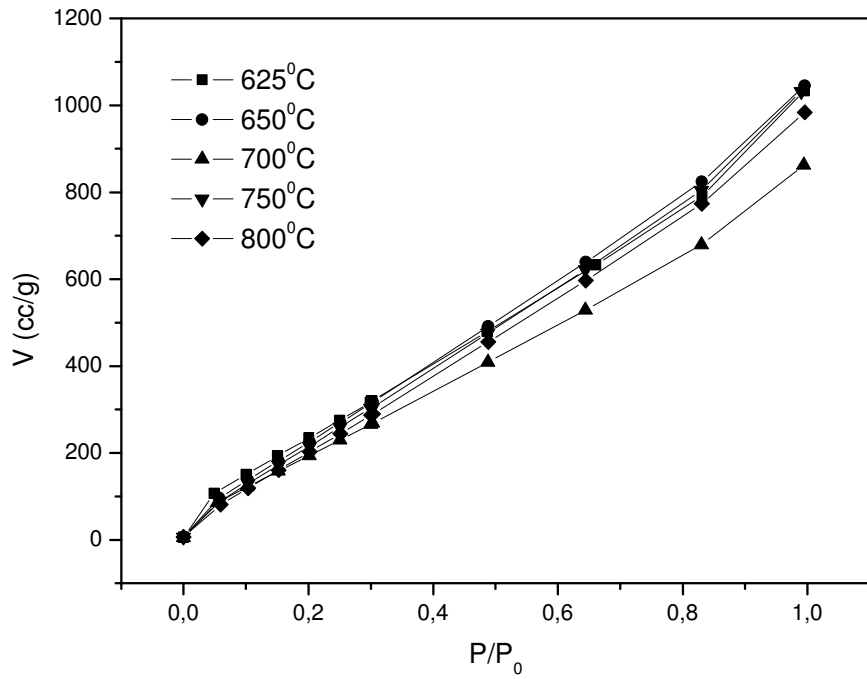
5.3.1.4 Isıl İşlemlerle Yapısal Değişikliğe Uğratılmış SWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzotermeler ve Parametreler

Islak yöntemlerle modifiye edilen örneklerde herhangi bir yüzey artışı elde edilemeyince, ısıtma yöntemleri ile örnekler üzerinde değişiklik yapılması hedeflenmiş ve Bölüm 4.3.3’de belirtilen ısıtma işlemleriyle 14 ayrı örnek hazırlanmış 77.4 K’de azot adsorpsiyonu ile BET ve Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. İzotermeler iki ayrı grafik halinde Şekil 5.25 ve Şekil 5.26’da verilmiştir.

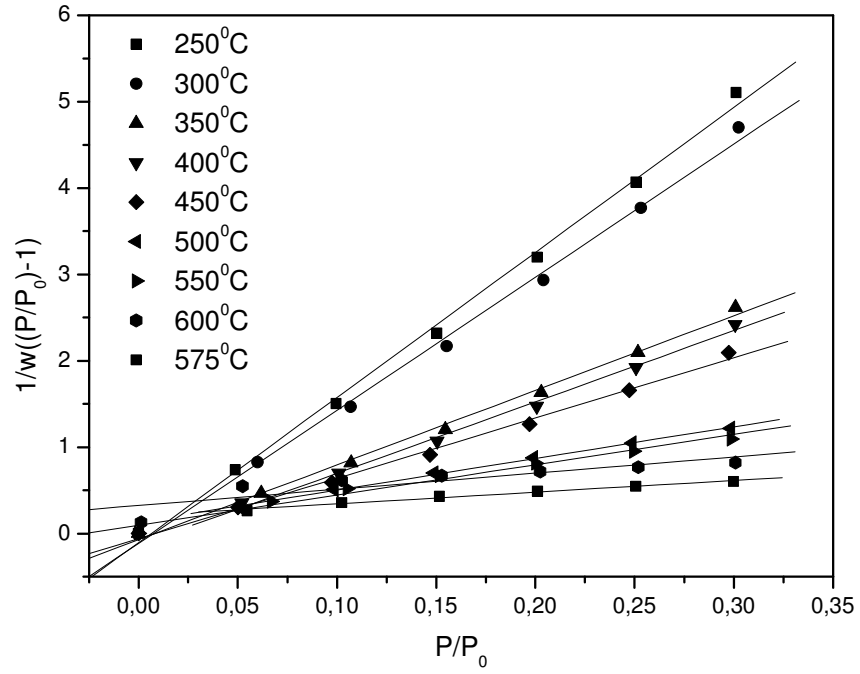


Şekil 5.25 Isıl işlemlerden geçirilmiş (250-600°C) SWCNT örneklerine ait 77 K’de azot adsorpsiyonu izotermi.

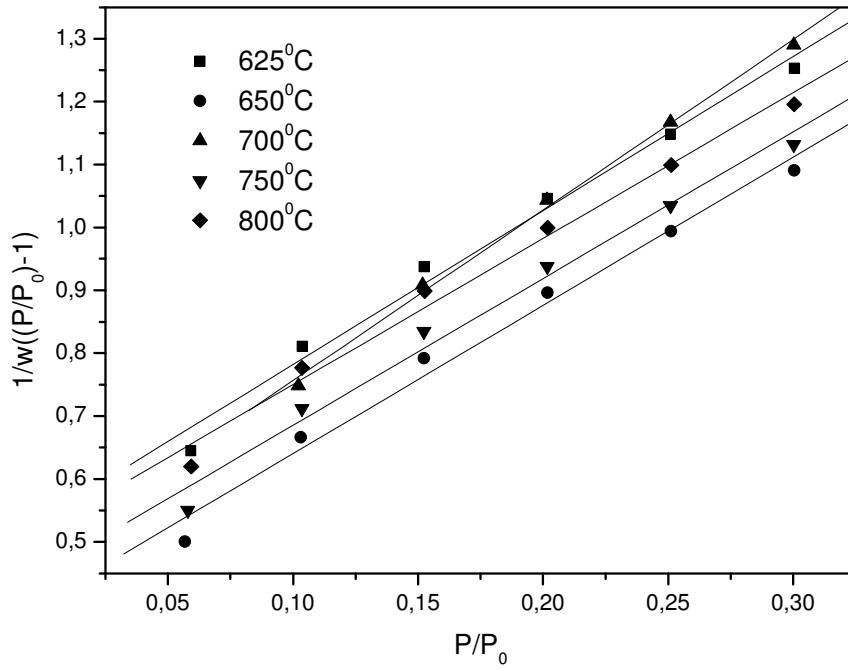
14 ayrı örneğe ait 77.4K sıcaklıkta gerçekleştirilen BET adsorpsiyon izoterm grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.27 ve 5.28’de verilmiştir.



Şekil 5.26 Isıl işlemlerden (625-800°C) geçirilmiş SWCNT örneklerine ait 77 K’de azot adsorpsiyonu izotermi.



Şekil 5.27 Isıl işlemlerden (250-600°C) geçirilmiş SWCNT örneklerine ait 77 K’de BET adsorpsiyon izotermi.



Şekil 5.28 Isıl işlemlerden (625-800°C) geçirilmiş SWCNT örneklerine ait 77 K’de BET adsorpsiyon izotermi.

Modifikasyon sıcaklığına bağı olarak örneklerin yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir. Özellikle 550-650°C sıcaklıklarda yapılan işlemlerle örneklerde 2200 m²/g BET yüzey alanına ulaşılmıştır. Sıcaklığa bağı BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 5.29’da verilmiştir.

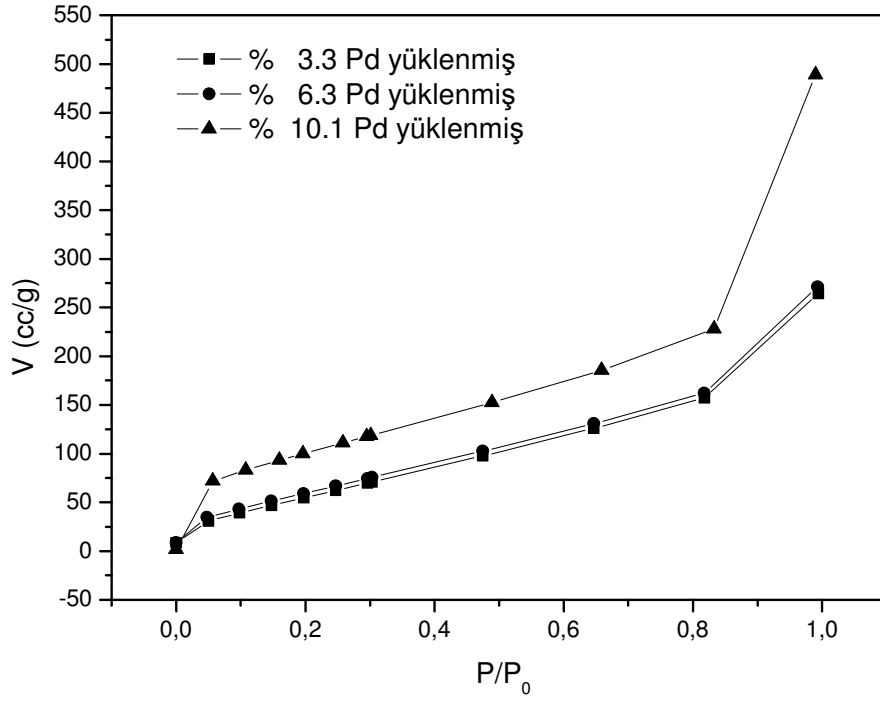
SWCNT örnekleri farklı sıcaklıklarda ısı işlemlerden geçirilerek BET yüzey alanı 230 m²/g değerinden 2230 m²/g değerine kadar yükseltilmiştir. Isı işlemlerle ortamdaki safsızlıkların uzaklaştırılması ve nanotüp yapılarının daha düzenli hale gelmesi ile bu artışın sağlandığı düşünülmektedir. En yüksek yüzey alanı değerinin elde edildiği 575°C’den sonra yüzey alanlarında bir artış gözlenmemesi ortamda bulunan karbonun oksidasyon ile uzaklaşmaya başladığını düşündürmektedir.

Çizelge 5.29 Farklı sıcaklıklarda (250-800 °C) ısıt yöntemlerle yapısal değişikliğe uğratılmış SWCNT örnekleri üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

		Modifikasyon Sıcaklığı													
		250	300	350	400	450	500	550	575	600	625	650	700	750	800
BET	C	7946	338.4	1613	3073	596.4	27.80	23.251	7.482	5.887	9.999	6.833	8.232	6.171	5.478
	W _m (g/g)	0.066	0.075	0.136	0.147	0.166	0.263	0.278	0.640	0.457	0.3342	0.362	0.292	0.359	0.352
	Alan	230.7	262.6	458.3	512.6	576.5	916	967	2230	1592	1164	1260	1017	1249	1227
	r ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.989	0.993	0.993	0.993	0.993	0.992	0.993	0.993
Langmuir	C	100.5	104.6	1158	1397	142.1	23.25	6.6233	2.815	1.945	4.124	2.459	3.202	2.100	1.715
	W _m (g/g)	0.085	0.093	0.165	0.179	0.2034	0.366	0.418	1.481	1.239	0.678	0.884	0.645	0.938	1.015
	Alan(m ² /g)	295.8	324	576	622	708	1273	1959	5158	4314	2360	3080	2245	3268	3536
	r ²	0.998	0.99	0.999	0.999	0.999	0.96	0.982	0.948	0.937	0.9537	0.94	0.948	0.938	0.93

5.3.1.5 Paladyum Yüklendi SWCNT Örnekleri Üzerinde Azot Adsorpsiyonuna ait İzotermeler ve Parametreler

Bölüm 4.3.4’de belirtildiği şekilde % 3.3, 6.3 ve 10.1 paladyum yüklemesi yapılan, daha önce ısıtıl işlemlerden geçmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K’de azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanlarında değişim tespit edilmiştir. Örnekler üzerinde azot adsorpsiyonuna ait izotermeler Şekil 5.29’da verilmiştir. BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 5.30’da sunulmuştur.



Şekil 5.29 Ağırlıkça % 3.3, 6.3 ve 10.1 paladyum yüklendi, ısıtıl işlemden geçmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K’de azot adsorpsiyonu izotermeleri.

Çizelge 5.30 Farklı oranlarda paladyum yüklenmiş örnekler üzerinde azot adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

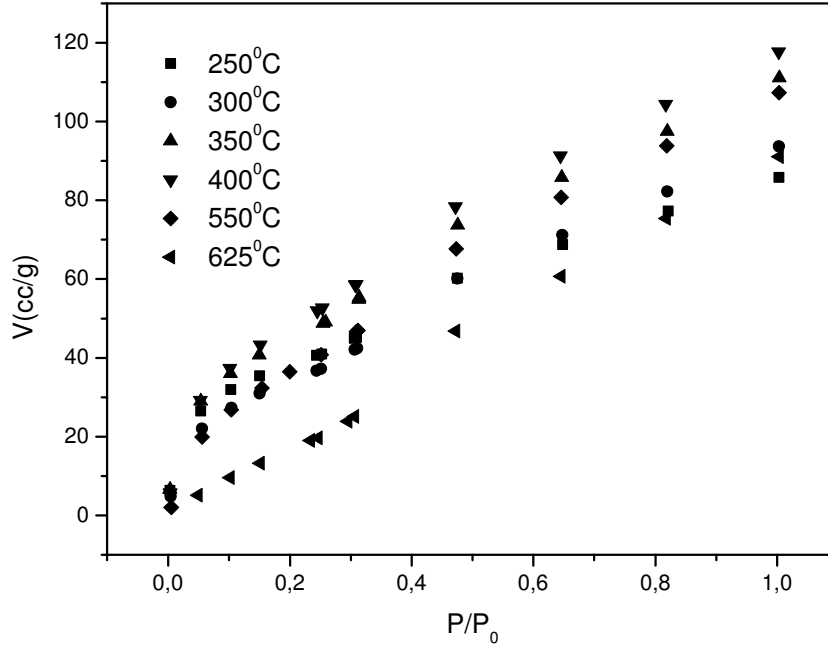
		Pd içeriği		
		% 3.3	% 6.3	% 10.1
BET	C	43.16	107.7	
	W_m (g/g)	0.0664	0.1046	0.1008
	Alan (m^2/g)	231.3	364.4	351.42
	r^2	0.9915	0.999	0.994
Langmuir	C	20.114	32.468	32.745
	W_m (g/g)	0.0985	0.152	0.145
	Alan (m^2/g)	343	528.9	503.8
	r^2	0.961	0.984	0.984

5.3.2 77.4 K’de SWCNT ve Paladyum Yüklenmiş SWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonu İzotermi ve Paramaterleri

Yüksek yüzey alanı özellikleri Saf SWCNT, MWCNT örnekleri, ısıt işlemlerle değiştirilmiş SWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonu 77.4 K’de incelenmiştir.

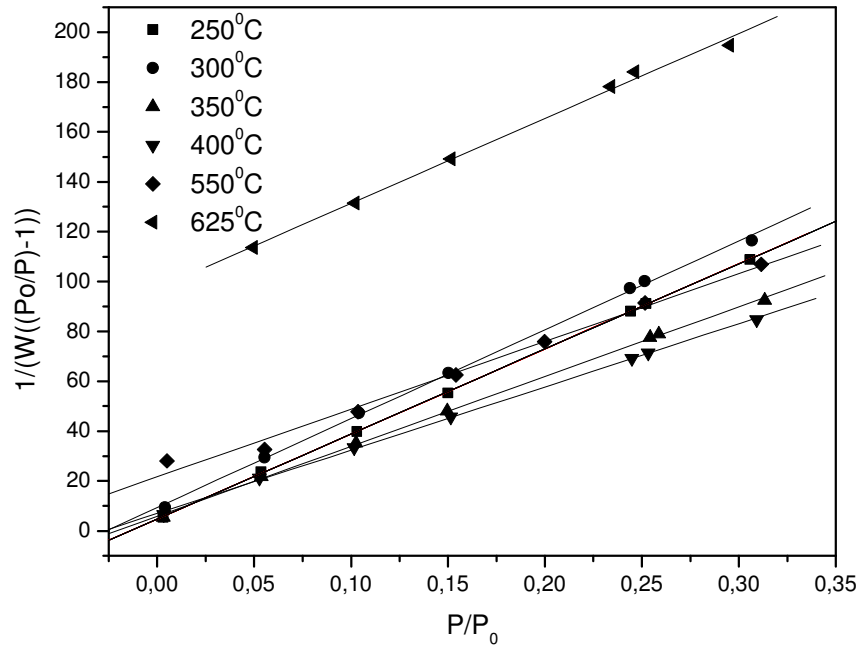
5.3.2.1 SWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Deneysel Sonuçlar

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan SWCNT örnekleri 24 saat 105°C etüvde kurutulmuş ardından 250°C’de 4 saat degas edilerek H₂ adsorpsiyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait izoterm Şekil 5.30’da verilmiştir.



Şekil 5.30 Farklı sıcaklıklara ısıtıl işlemlerden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait izotermi.

Örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 5.31’de verilmiştir.



Şekil 5.31 Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlemlerden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K’de hidrojen adsorpsiyonuna ait BET adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyonlara ait BET ve Langmuir sabitleri Çizelge 5.31’de verilmiştir.

Çizelge 5.31 Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işleminden geçirilmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K’de hidrojen adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

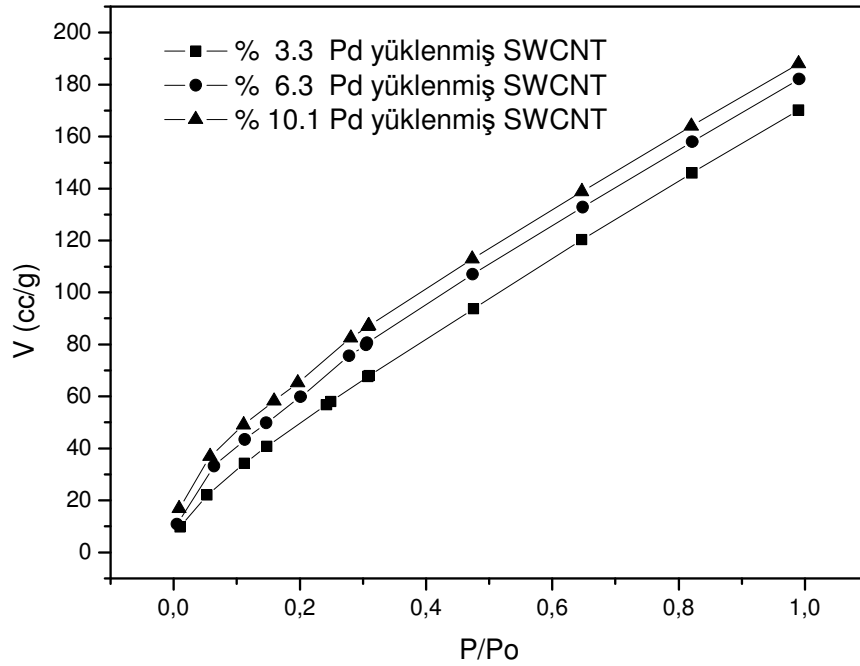
		Modifikasyon Sıcaklığı					
		250	300	350	400	550	625
BET	C	73.21	38.91	48.57	37.17	13.55	18.59
	W_m (g/g)	0.00289	0.00274	0.00036	0.0038	0.00341	0.001527
	% Depolama	0.76	0.83	0.99	1.04	0.95	0.81
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.995	0.86
Langmuir	C	24.884	16.705	19.073	16.166	6.304	10.477
	W_m (g/g)	0.00434	0.00423	0.0054	0.00597	0.00614	0.00239
	r^2	0.992	0.988	0.989	0.988	0.990	0.7365

Modifikasyonlara yönelik deneysel çalışmaların yapıldığı 250-625°C sıcaklık aralığında maksimum yüzey alanı elde edilen 575°C sıcaklığa rağmen 400°C’de yapısal değişikliğe uğratılmış örnekler üzerindeki adsorpsiyon miktarı yüksek çıkmıştır. (W_m) birim adsorbent başına adsorplanan gaz miktarı olmak üzere, elde edilen 0.0038 g/g’lık en yüksek değere, diğer hiçbir modifikasyon işlemi sonucu ulaşamamıştır. Örnekler üzerinde korelasyon katsayılarının karesinin değerleri (r^2) BET adsorpsiyon izotermi için 1’e oldukça yakın (≈ 0.999) bulunmuştur.

5.3.2.2 Paladyum Yüklenmiş Örnekler Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Deneysel Sonuçlar

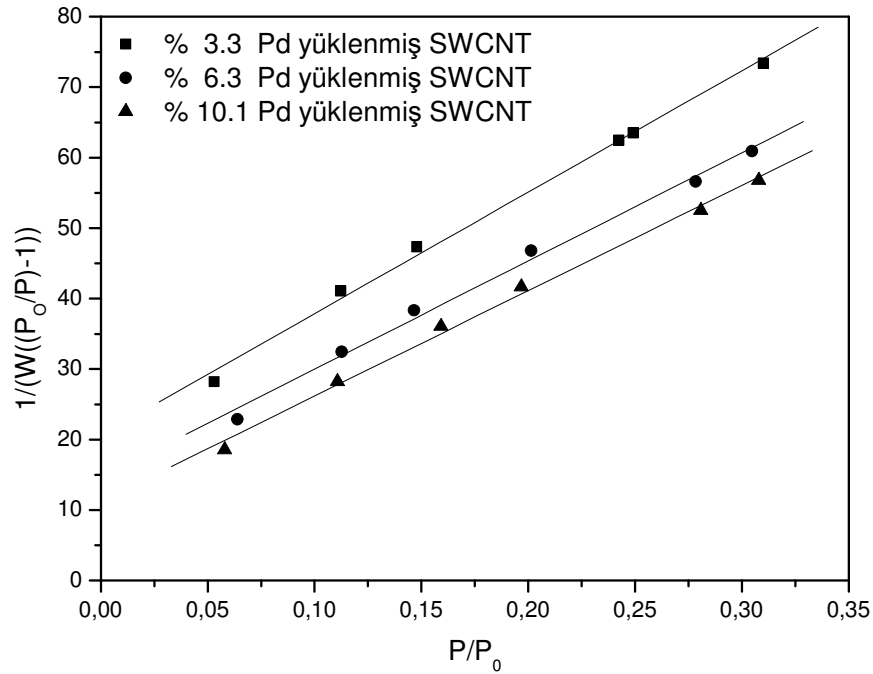
Önceki bölümlerde ticari olarak satın alınan tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde argon ve hidrojen adsorpsiyonuna ait kromatografik deneylerin sonuçları incelendiğinde, örnekler üzerinde yüzey alanının artırmak amacı ile modifikasyonlar yapılmıştır.

Örnekler 4 saat süre ile 250°C de degas işlemine tabi tutulmuş ve örnekler üzerinde 77.4 K’de gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyonu deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 5.32’da verilmiştir.



Şekil 5.32 Ağırlıkça % 3.3, 6.3 ve 10.1 paladyum yüklenmiş ısıtılmış SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyonu izotermi.

Bu adsorpsiyona ait BET adsorpsiyon izotermi Şekil 5.33'de verilmiştir.



Şekil 5.33 Ağırlıkça % 3.3, 6.3 ve 10.1 paladyum yüklenmiş ısıtılmış SWCNT örnekleri üzerinde hidrojenin 77.4 K'de BET adsorpsiyon izotermi karşılaştırması.

Her üç örnek üzerinde de adsorpsiyon izoterminin BET modeline uygun olduğu görülmüş, paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir sabitleri Çizelge 5.32’de verilmiştir

Çizelge 5.32 Farklı oranlarda paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde 77.4 K’de hidrojen adsorpsiyonuna ait BET ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.

		Pd içeriği (ağırlık/ağırlık)		
		% 3.3	% 6.3	% 10.1
BET	C	9.357	11.48	14.31
	W_m	0.0052	0.0060	0.00622
	% Depolama	1.50	1.61	1.66
	r^2	0.998	0.997	0.998
Langmuir	C	3.626	4.335	5.454
	W_m	0.0111	0.01225	0.0121
	r^2	0.974	0.971	0.974

Farklı oranlarda paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde en yüksek adsorplanan hidrojen miktarına % 10 paladyum yüklenmiş örneklerde rastlanmıştır. Deneysel sonuçlarla elde edilen (r^2) değerlerinin büyük olması elde edilen sonuçların doğruluğunu göstermektedir.

77.4 K sıcaklıkta SWCNT, ısıt işlemlerden geçirilmiş SWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonu kapasiteleri Çizelge 5.33’de karşılaştırılmıştır. Saf örnekler ve ısıt işlemlerden geçirilmiş örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek adsorplama kapasitesi paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde bulunmuştur. Örnekler üzerinde gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları da incelendiğinde, paladyum yükleme işlemi esnasında oransal olarak artan kobalt ve paladyum miktarları, örneklerin hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini artırmıştır. Karbon nanotüp örneklerinin nano boyutta gözenekliliği yüksek hidrojen adsorpsiyonu kapasitelerini sağlamakta yetersiz kalmakta, örnekler üzerine metal yüklemesi ile hidrojen depolama kapasiteleri yükseltilmiş olmaktadır.

Çizelge 5.33 Farklı yapısal değişikliklere uğratılmış SWCNT örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

Modifikasyon Yöntemi	% Hidrojen depolama (a/a)
250°C	0.76
300°C	0.83
350°C	0.99
400°C	1.04
550°C	0.95
625°C	0.81
% 3.3 Pd yüklenmiş	1.50
% 6.3 Pd yüklenmiş	1.61
% 10.1 Pd yüklenmiş	1.66

Saf örnekler, kimyasal işlemlere tabii tutulmuş örnekler ve paladyum yüklenmiş örneklerde sadece yüzey alanlarındaki artışa bağlı olarak değil, aynı zamanda paladyum miktarına bağlı olarak da hidrojen adsorpsiyon kapasitesinde en az iki katı artış gözlenmiştir. Ancak deneysel sıcaklığın artışına bağlı olarak adsorplanan hidrojen miktarındaki azalma paladyum yüklenmiş örneklerde gözlenmemiştir. Deneysel sıcaklığın artmasına bağlı olarak gözlenen adsorplanandaki artış, adsorbent yüzeyindeki paladyumun etkisinden dolayı hidrojen atomlarını düzgün bir biçimde adsorplanacak kısımlara dağıtması ile açıklanmıştır.

Karbon nanotüpleri keşfedildiği ilk günden bugüne kadar üstün fiziksel, kimyasal elektronik ve optik özelliklerinden dolayı farklı branşlardaki bilim adamlarının ilgisini çekmiş, potansiyel uygulama alanları ile ilgili araştırmalar sürdürülmüştür. Geniş yüzey alanı özellikleri ve nano boyuttaki gözenekliliğinden dolayı karbon nanotüpleri adsorpsiyon işlemlerinde ve özellikle hidrojen depolayıcı bir yüzey olarak düşünülmüş, karbon nanotüplerinin sentezi aşamasından başlayarak yapısal değişikliklerle hidrojen depolama kapasitesinin artırılmasına yönelik hem teorik hem de deneysel bazı çalışmalar literatürde yerini almıştır.

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığının (DOE) hidrojen enerjisinin taşıtlarda kullanımı amacı ile katı yüzeylerde % 6.5'lik hidrojen adsorplama hedefine karşın deneysel olarak ulaşılan en yüksek değer % 4'dür.

Karbon nanotüplerinin hidrojen adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada ısıt yöntemlerle karbon nanotüplerine ait yüzey alanlarının basit olarak yükseltilebileceği gösterilmiştir. Ve hidrojen adsorpsiyon miktarlarını artırmak amacı ile gerçekleştirilen paladyum yükleme işlemleri ile elde edilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen deneylerde en yüksek hidrojen adsorpsiyonu değerlerine ulaşılmıştır (% 1.66).

Bugüne kadar karbon nanotüpleri üzerindeki hidrojen adsorpsiyonu ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda mevcut üretim teknikleri ile üretilen nanogözenekli bu malzemelerin tek başına hidrojen depolama özelliğinin yeterli olamayacağı anlaşılmıştır. 1991 yılındaki keşiflerinden bu güne kadar devam eden çalışmalar tek bir yüzey halindeki grafit tabakasından farklı olarak tüp şeklindeki fiziksel yapının bir başlığının açılması ve teorik olarak hesaplanan $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanının aktif olarak kullanılması esasına dayanmıştır. Karbon nanotüplerinin hidrojen depolamada bu geniş yüzey alanı özellikleri ile birlikte fiziksel mukavemetleri ve hidrojenin kolayca desorpsiyonunun sağlanıyor olması bilim adamlarının yoğun çalışmasına yol açmıştır.

Öncelikle mevcut üretim teknikleri ile üretilmiş olan karbon nanotüplerinin saflaştırılması işlemleri ile adsorpsiyon özelliklerinin artırılması düşünülmelidir. Farklı metotlarla farklı metallerin katalizör olarak kullanıldığı karbon nanotüplerin üretimi ve/veya modifiye edilmiş karbon nanotüpleri üzerine metallerin yüklenmesi ile yüksek adsorpsiyon kapasiteleri gösterecek karbon esaslı adsorbentlerin üretilmesi, sadece hidrojen depolama alanında değil, pek çok farklı alanda da kullanımını sağlayacaktır.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Hidrojenin karbon nanotüpleri üzerinde adsorpsiyon ile ilgili teorik çalışmalar halen daha adsorpsiyon mekanizmalarını net olarak açıklayamamaktadır. Literatürde yer alan sonuçların tekrarlanabilirliği ve anlaşılması için yeni deneysel çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Rzepka et al; 1998, Wang and Johnson, 1999a, 1999b).

Bu çalışmada ticari olarak satın alınan tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler üzerinde argon ve hidrojen gazlarının adsorpsiyonu puls kromatografik yöntemlerle incelenmiş, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge sabitleri, adsorpsiyon hız sabitleri adsorpsiyona ait eksenel dağılım katsayıları ve dış kütle transfer katsayıları deneysel olarak bulunmuştur.

Saf örnekler üzerinde yapılan deneysel çalışmalara ek olarak örnekler kimyasal yöntemler ve ısıt işlemlerle modifiye edilmiş, yüzey alanlarındaki değişimler göz önüne alınarak adsorpsiyon özelliklerinin artacağı düşünülen örnekler üzerinde de aynı deneyler tekrarlanmıştır. Bu sayede farklı fiziksel özellikteki karbon nanotüplerinin adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

1. Tek duvarlı karbon nanotüpleri, çok duvarlı karbon nanotüpleri ve paladyum yüklenmiş tek duvarlı karbon nanotüpleri üzerinde inert bir gaz olan argonun adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) deneysel sonuçlarla bulunmuştur. Üç farklı karbon nanotüp örneği üzerinde argon adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri artan sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş göstermişlerdir. En yüksek adsorpsiyon denge sabiti değerine SWCNT örnekleri üzerinde 35°C’de yapılan deneylerde ulaşılmıştır. 35°C’de yapılan deneylerde SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon

adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri sırası ile 0.00167, 0.00032 ve 0.00053 m³/kg olarak bulunmuştur.

2. Kromatografik yöntemle elde edilen veriler moment analizi ile değerlendirilmiş, argonun farklı yapılardaki karbon nanotüpleri üzerinde adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklarda eksenel dağılım katsayıları bulunmuştur. Tüm örneklerde eksenel dağılım katsayılarının artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. En yüksek eksenel dağılım katsayısı paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için 35°C'de 0.0167 m²/dk olarak bulunmuştur. 35°C'de yapılan deneylerde SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait eksenel dağılım katsayıları sırası ile 0.01402, 0.37143 ve 0.0167 m²/dk olarak bulunmuştur.
3. SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabitleri sırası ile 0.02, 0.006-0.008 ve 0.02-0.03 cm³/g.s olarak bulunmuştur.
4. SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri karşılaştırılmıştır. Örnekler üzerinde hidrojen adsorpsiyonunda deneysel verilerle elde edilmiş olan adsorpsiyon denge sabitleri artan sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir düşüş göstermişlerdir. Ancak paladyum yüklenmiş örnekler için adsorpsiyon denge sabitlerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı bulunmuştur. Deneysel sıcaklığa bağlı bu artışın, adsorpsiyonu artırmak amacı ile yapılmış olan paladyum yükleme işlemi sonucu olduğu görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon denge sabiti (K_E) değeri 0.01 m³/kg değeri ile paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde 200°C'de yapılan deneylerde ulaşılmıştır. 200°C'de yapılan deneylerde SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon denge sabitleri sırası ile 0.00046, 0.00007 ve 0.0106 m³/kg olarak bulunmuştur.
5. SWCNT, MWCNT ve paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklarda eksenel dağılım katsayıları bulunmuştur.

Tüm örneklerde eksenel dağılım katsayılarının artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir.

6. SWCNT ve MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hız sabiti $0.01 \text{ cm}^3/\text{g.s}$ olarak bulunmasına karşın paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri için sıcaklık arttıkça değerler yükselmiş, $0.14 \text{ cm}^3/\text{g.s}$ olarak bulunmuştur. Bu durumda paladyumun karbon nanotüplerini iyi bir yüzey olarak kullanması, kendi yapısı üzerinden hidrojeni düzenli biçimde dağıtması ve adsorpsiyonu desteklemesine bağlanmıştır (Lueking and Yang, 2004).
7. Adsorpsiyon özelliklerinin artırılmasına yönelik SWCNT ve MWCNT örneklerinin kimyasal ve ısıt yöntemlerle yüzey alanlarının artırılması deneylerinde kimyasal işlemlerle yüzey alanı artışı kaydedilememiştir. Ancak $250-800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıt işleme tabi tutulan SWCNT örneklerinde yüksek yüzey alanı artışları bulunmuştur. Orijinal örneklerde $191 \text{ m}^2/\text{g}$ olan yüzey alanı ısıt işlemlerle $2230 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar artırılmıştır. Safsızlıkları gidermede ve SWCNT yapılarının düzenli bir hale getirilmesinde ısıt işlemler basit ve güvenilir bir çözüm olarak bulunmuştur. Bu durum ısıt işlem esnasında karbon nanotüp yapılarında ortalama nanotüp yığınlarının ölçülerinde bir değişiklik olmasından ve bazı uçların termal işlemler esnasında açılmasından kaynaklandığı sonuçları ile uyum içerisindedir (Shen et al., 2004). Literatürde Kojima et al. (2006) tarafından yapılan ve $3220 \text{ m}^2/\text{g}$ yüksek yüzey alanına sahip süper aktiflenmiş karbon örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait 77 K de % 5'lik adsorplama kapasitesi de yüzey alanı değişimleri ile adsorplanan miktarların artırılabilceğini göstermektedir.
8. 77.4 K sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyonu deneylerinde farklı sıcaklıklarda ısıt işleminden geçirilmiş örnekler ile paladyum yüklenmiş örneklerin ağırlıkça hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmıştır. SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait elde edilen hidrojen adsorpsiyon miktarları literatürde 2000 yılından sonra yapılan sonuçlarla uyum içerisindedir. Paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerindeki adsorpsiyondaki artış ise David (2005) tarafından da belirtildiği üzere hidrojenin gösterdiği yüksek reaktiflik, buna bağlı hemen tüm metallerde uygun şartlar altında kolayca absorblanması ve hidritlerini oluşturması özelliğinden kaynaklandığı şeklinde düşünülmüştür (David, 2005). En

yüksek hidrojen adsorpsiyon miktarlarına paladyum yüklenmiş örnekler üzerinde yapılan deneylerde ulaşılmıştır. Lueking and Yang (2004)'ün çalışmalarında elde ettiği hidrojen adsorpsiyonundaki 3 katı artışla, deneysel olarak bu çalışmada elde edilen sonuçlar uyum içerisinde.

9. Saf örnekler, kimyasal işlemlere tabii tutulmuş örnekler ve paladyum yüklenmiş örneklerde sadece yüzey alanlarındaki artışa bağlı olarak değil, aynı zamanda paladyum miktarına bağlı olarak da hidrojen adsorpsiyon kapasitesinde en az iki katı artış gözlenmiştir. Ancak deneysel sıcaklığın artışına bağlı olarak adsorplanan hidrojen miktarındaki azalma paladyum yüklenmiş örneklerde gözlenmemiştir. Deneysel sıcaklığın artmasına bağlı olarak gözlenen adsorplanandaki artış, adsorbent yüzeyindeki paladyumun etkisinden dolayı hidrojen atomlarını düzgün bir biçimde adsorplanacak kısımlara dağıtması ile açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

- Andrieu, J. and Smith, J.M.** (1980) Adsorption Rates for Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide in Beds of Activated Carbon, *AIChE Journal*, Vol.27, No.5, pp.840-842.
- Anson, A., Callejas M.A., Benito, A.M., Maser, W.K., Izquierdo, M.T., Rubio B., Jagiello, J., Thommes, M., Parra, J.B. and Martinez, M.T.** (2004a) Hydrogen Adsorption Studies on Single Wall Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol.42, pp.1243-1248.
- Anson, A., Jagiello, J., Parra, J.B., Sanjuan, M.L., Benito, A.M., Maser, W.K. and Martinez, M.T.** (2004b) Porosity, Surface Area, Surface Energy and Hydrogen Adsorption in Nanostructured Carbons, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, pp.15820-15826.
- Anson, A., Lafuente, E., Urriolabeitia, E., Navarro, R., Benito, A.M., Maser, W.K., Martinez, M.T.** (2006) Hydrogen Capacity of Palladium-loaded Carbon Materials, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006; Vol.110(13), pp.6643-8.
- Ajayan, P.M., Ebbesen, T.W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K. and Hiura, H.** (1993) Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling, *Nature*, Vol.362, pp.522-525.
- Ajayan, P. M. and Zhou, O. Z.** (2001) Carbon Nanotubes, *Applied Physics*, Vol.80, pp.391-425.
- Ajayan, P.M. and Iijima, S.** (1993) Capillarity-induced Filling of Carbon Nanotubes, *Nature*, Vol.361, pp.333-336.
- Ajayan, P.M. and Ebbesen, T.W.** (1997) Nanometer Size Tubes of Carbon, *Reports on Progress in Physics*, Vol.60, pp.1025-1062.
- Baddour, C.E. and Briens, C.** (2005) Carbon Nanotube Synthesis: A Review, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol.3: R3, pp.1-22.
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. and Heer, W.A.** (2002) Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications, *Science*, Vol.297, (5582), pp.787-792.
- Bacsa, R., Laurent, C., Morishima, R., Suzuki, H. and Lay, M. L.** (2004) Hydrogen Storage in High Surface Area Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Chemical Vapor Deposition, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, pp.12718-12723.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Baiker, A., New, M. and Richarz, W.** (1982) Determination of Intraparticle Diffusion Coefficients in Catalyst Pellet: A Comparative Study of Measuring Methods, *Chemical Engineering Science*, Vol.37, pp.643-656.
- Baulischer, C.W.** (2000) Hydrogen and Fluorine Binding to the Sidewalls of a (10,0) Carbon Nanotube, *Chemical Physics Letters*, Vol.322, pp.237-241.
- Baulischer, C.W.** (2001) High Coverages of Hydrogen on a (10,0) Carbon Nanotube, *Nano Letters*, Vol.1(5), pp.223-226.
- Benvenuti, E. V. and Davanzo, C.U.** (1999) An Infrared Spectroscopy Study of Metal-Support Interaction on Pt/TiO₂. The Influence of Hydrogen Adsorption, *Quim. Nova*, Vol.22, pp.674-676.
- Benvenuti, E.V., Franklen, L., Moro, C.C., Davanzo, C.U.** (1999) FTIR Study of Hydrogen and Carbon Monoxide Adsorption on Pt/TiO₂, Pt/ZrO₂ and Pt/Al₂O₃, *Langmuir*, Vol.15, pp.8140-8146.
- Berber, S., Kwon, Y.K., Tomanek, D.** (2000a) Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, Vol.84(20), pp.4613-4616.
- Berber, S., Kwon, Y.K., Tomanek, D.** (2000b), Electronic and Structural Properties of Carbon Nanohorns, *Physical Review B*, Vol.62, pp.2291 –2294.
- Bhushan, B.** (2004) *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer, Newyork, 1222 pp.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N.** (1960) *Transport Phenomena*, John Wiley Sons Inc., New York, 780 pp.
- Boniface H.A. and Ruthven, D.M. (1985) The Use of Higher Moments to Extract Transport Data from Chromatographic Adsorption Experiments, *Chemical Engineering Science*, Vol.40, pp.1401–1409.
- Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Liu, X., Knupfer, M., Graff, A., Jost, O., Pompe, W., Kalenczuk, R.J., Fink, J.** (2002) Reduced Diameter Distribution of Single-wall Carbon Nanotubes by Selective Oxidation, *Chemical Physics Letter*, Vol.363, Nr. 5-6, pp.567-572.
- Cagliostro, D.E., Wang, C. and Smith J. M.** (1985) Gas Adsorption on Carbon Containing Fabrics, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol.24(2), pp.377-381.
- Callejas, M.A., Anson, A., Benito, A.M., Maser, W., Fierro, J.L.G., Sanjuan, M.L. and Martinez, M.T.** (2004) Enhanced Hydrogen Adsorption on Single-wall Carbon Nanotubes by Sample Reduction, *Materials Science Engineering B*, Vol.108, pp.120-123.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Campbell, H. L., Landis, E. K. and Canjar, L. N.** (1962) Adsorption of Benzene from Nitrogen by Fixed Beds of Alumina, *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 7(3), pp.441-443.
- Carberry, J.,J.** (1976) *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, Inc, USA, 642 pp.
- Carlson, N.,W. and Dranoff, J.S.** (1985) On the Adsorption of Ethane by 4A Zeolite Pellets *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 24(4), pp.1300-1302.
- Chambers, A., Park, C., Baker, R.T.K., Rodriguez, N. M.** (1998) Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.102, No:22, pp 4253-256.
- Chahine,R. and Bose, T.K.** (1994) Low Pressure Adsorption Storage of Hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.19(2), pp.161-164.
- Chen, P., Wu, X., Lin, J., Tan, K.L.** (1999) High Hydrogen Uptake by Alkali Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures, *Science*, 285, pp.91-93.
- Cheng, H., Pez, G. P., Cooper, A. C.** (2001) Mechanism of Hydrogen Sorption in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of American Chemical Society*, (Communication), Vol.123(24), pp.5845-5846.
- Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L., Hauge, R. H.** (2001a) Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105(6), pp.1157-1161.
- Chiang, I.W., Brinson, B.E., Huang, A.Y., Willis, P.A., Bronikowski, M.J., Margrave, J.L., Smalley, R.E. and Hauge, R.H.** (2001b) Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process), *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, pp.8297-8301.
- Chiang, I.W.** (2000) Annealing Amorphous Carbon Nanotubes for Application in Hydrogen Storage, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105, pp.8297-8301.
- Chiu, H., Hashimoto, N. and Smith J.M.** (1974) Chromatographic Studies of Adsorption of Nitric Oxide on Activated Carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.13(3), pp.282-285.
- Chun, C. and Lee, C.H.** (2000) Comparison of Adsorption Dynamics of a Ternary Hydrogen Mixture in Equilibrium and Kinetic Separation Beds *Proceedings of the Second Pacific Basin Conference Adsorption Science and Technology*, Brisbane, QD, Australia, 14–18 May, pp.371–375.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chung, D.D.L.** (2001) Comparison of Submicron-diameter Carbon Filaments and Conventional Carbon Fibers as Fillers in Composite Materials, *Carbon*, Vol. 39, pp.1119–1125.
- Ci, L.J., Zhu, H.W., Wei, B.Q., Xu, C.L. and Wu, D.H.** (2003) Annealing Amorphous Carbon Nanotubes for Their Application in Hydrogen Storage, *Applied Surface Science*, Vol.205, pp.39-43.
- Conner, W.C. and Falconer, J.L.** (1995) Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chemical Reviews*, Vol.95, pp.759-788.
- Cui, C.L., Authelin, J.R., Schweich, D. and Villermaux, J.** (1990) Consequence of Distributed Properties on Effective Diffusivities in Porous Solids, *Chemical Engineering Science*, Vol.45, pp.2611–2617.
- Cremasco, M.A., Hritzko, B.J. Xie,Y. and Wang N.H.L.** (2001) Parameters Estimation For Amino Acids Adsorption in a Fixed Bed by Moment Analysis, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol.18 No:2, pp.181-194.
- Daenen, M., Fouw, de R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K. and Veld, M.A.J.** (2003) *The Wondrous World of Carbon Nanotubes:A Review of Current Carbon Nanotube Technologies*, Eindhoven University of Technology, 93 pp.
- Dağ, S., Öztürk, Y., Çıracı, S. and Yıldırım, T.** (2005) Adsorption and Desorption of Hydrogen Molecules on Bare and Functionalized Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, Vol.72, pp.155404.
- Darkrim, F., Vermesse, J., Malbrunot, P. and Levesque, D.** (1999) Monte Carlo Simulations of Nitrogen and Hydrogen Physisorption at High Pressures and Room Temperature Comparison with Experiments, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, (8), pp.4020-4027.
- Darkrim, F. and Levesque, D.** (2000) High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77 K, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.104 (29), pp.6773-6776.
- Darkrim F.L., Malbrunot P. and Tartaglia G.P.** (2002) Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.27, pp.193-202.
- David, E.** (2005) An Overview of Advanced Materials for Hydrogen Storage, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.162-163, pp.169-177.
- Deng, W.Q., Xu, X. and Goddard, W.A.** (2004) New Alkali Doped Pillared Carbon Materials Designed to Achieve Practical Reversible Hydrogen Storage for Transportation, *Physical Review Letters*, Vol.92, pp.166103, 1-4.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dettlaf-Weglikowska, U., Benoit J., Chiu, P., Graupner, R., Lebedkin, S. and Roth S.** (2002), Chemical Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes, *Current Applied Physics*, Vol.2, pp.497-501.
- Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethune, D.S. and Heben, M.J.** (1997) Storage of Hydrogen in Single Walled Carbon Nanotubes, *Nature*, Vol.386, pp.377-379.
- Dillon, A.C. and Heben M.J.** (2001) Hydrogen Storage Using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future, *Applied Physics A*, Vol.72, pp.133-142.
- Doğu, G. and Smith, J. M.** (1975) A Dynamic Method for Catalyst Diffusivities, *AIChE Journal*, Vol.21, pp.58-61.
- Doğu, G. and Smith, J.M.** (1976) Rate Parameters from Dynamic Experiments with Single Catalyst Pellets, *Chemical Engineering Science*, Vol.31, pp.123-128.
- Doğu, G. ve Ercan, C.** (1983) Dynamic Analysis of Adsorption on Bidisperse Porous Catalysts, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.61, pp.660-664.
- Doğu, G.** (1986) Diffusion Limitations for Reactions in Porous Catalysts, *Handbook of Heat and Mass Transfer*, Editor: N.P. Cheremisinoff, Gulf Publishing Co, Vol. 2, Section 8, pp. 433-484.
- Doğu, G., Keskin, A. and Doğu, T.** (1987) Macro and Micropore Diffusion Coefficients from Dynamic Single Pellet Experiments, *AIChE Journal*, Vol.33, pp.322-324.
- Doğu, G., Keskin, A. and Doğu, T.** (1988) Dynamic Analysis of Changes in Diffusion and Sorption Parameters in the Reaction of SO₂ with Soda Ash, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, pp.605-610.
- Doğu, G., Pekediz, A. and Doğu, T.** (1989) Dynamic Analysis of Viscous Flow and Diffusion in Porous Solids, *AIChE Journal*, Vol.35, pp.1370-1375.
- Doğu, G., Cabbar, C. and Doğu, T.** (1991) Thermal and Mass Diffusivity from Dynamic Single Pellet Experiments, *Chemical Engineering Communications*, 102, pp.149-160.
- Doğu, T., Keskin, A., Doğu and G., Smith, J.M.** (1986) Single Pellet Moment Method for Gas Analysis of Gas-Solid Reactions, *AIChE Journal*, Vol.32, pp.743-750.
- Doğu, T., Cabbar, C. and Doğu, G.** (1993) Single-Pellet Technique for Irreversible and Reversible Adsorption in Soil, *AIChE Journal*, Vol. 39, No. 11, pp.1895-1899.
- Doğu, T., Yaşyerli, N., Doğu, G., McCoy, B.J. and Smith, J.M.** (1996) One-Sided Single-Pellet Technique for Adsorption and Intraparticle Diffusion, *AIChE Journal*, Vol.42(2), pp.516-523.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Doğu, G., Özkan, G. and Doğu, T.** (2001) A Moment Technique for Adsorption Rate on Metal Surfaces of Supported Catalysts CO Adsorption on Pt–Al₂O₃ Washcoated Monolith, *Chemical Engineering Journal*, Vol.84, pp.429–435.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Eklund, P.C.** (1996) *Science of Fullerenes and Nanotubes*, Academic Press, Boston, 965 pp.
- Dresselhaus M., Dresselhaus G., Eklund P. and Saito, R.** (1998) Carbon Nanotubes, <http://physicsweb.org/articles/world/11/1/9>.
- Ebbesen, T.W. and Ajayan, P. M.** (1992) Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nature*, Vol.358, pp.220–222.
- Edgar, K and Spencer, J.L.** (2004) Aerosolbased Synthesis of Carbon Nanotubes, *Current Applied Physics*, Vol.4, pp.121-124.
- Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M. and Kroto, H.W.** (1993) The Production And Structure Of Pyrolytic Carbon Nanotubes (PCNTS), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.54, pp.1841-1848.
- Fan, Y., Liao, B., Liu, M., Wei, Y., Lu, M. and Cheng, H.** (1999) Hydrogen Uptake in Vapor-grown Carbon Nanofibers, *Carbon*, Vol.37, pp.1649-1652.
- Farooq, S.** (1995) Sorption and Diffusion of Oxygen and Nitrogen in Molecular Sieve RS-10, *Gas Separation and Purification*, Vol.9, pp.205–212.
- Gao, H., Wu, X.B., Li, J.T., Wu, G.T., Lin, J.Y., Wu, K. and Xu, D.S.** (2003) Hydrogen Adsorption of Open-tipped Insufficiently Graphitized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol.83, pp.3389-3391.
- Geng, H.Z., Zhang, X.B., Mao, S.H., Kleinhammes, A., Shimoda, H., Wu, Y. and Zhou, O.** (2004) Opening and Closing of Single-wall Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Vol.399, pp.109-113.
- Goddard, W.A., Brenner, D.W., Lyshevski, S. and Iafrate G.J.** (2003) Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology, CRC Press, USA, 824 pp.
- Gordeev, S.K.** (2001) Nanoporous and Nanofragmental Carbon Composite Materials, *NATO ASI on Nanostructured Carbon for Advanced Applications*, Kluwer Academic Publishers, pp.71-88.
- Goto, H., Furuta, T., Fujiwara, Y. and Ohashi, T.** (2002) Method of Purifying Single Wall Carbon Nanotubes from Metal Catalyst Impurities, (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan. 2002-166386(2003007924), 7-20030109. US. 11-6-2002 patent.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.** (1982) *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 303 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Guay, P., Stansfield, B.L. and Rochefort, A.** (2004) On the Control of Carbon Nanostructures for Hydrogen Storage Applications, *Carbon*, Vol.42, pp.2187-2193.
- Gundiah, G., Govindaraj, A., Rajalakshmi, N., Dhathathreyanb K.S., and Rao, C.N.R.** (2003) Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Related Materials, *Journal of Materials Chemistry*, Vol.13, pp.209–213.
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T. and Smalley, R.E.** (1995) Catalytic Growth of Single-wall Carbon Nanotubes by Laser Vaporization, *Chemical Physics Letters*, Vol.243, pp.49-54.
- Gupta, A.S. and Thodos, G.** (1963) Direct Analogy Between Mass and Heat Transfer to Beds of Spheres *AIChE Journal*, Vol.9, pp.751-762.
- Gültop, T.** (1985) Modeling of Adsorption in Packed Beds, Master's Thesis in Chemical Engineering, METU, Ankara, Türkiye, 117 pp.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. and Vermeulen, T.** (1966) Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.5(2), pp.212-223.
- Harris, P.** (1999) *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*, Cambridge University Press, Cambridge, 293 pp.
- Hashimoto, N. and Smith, J.M.** (1973) Macropore Diffusion in Molecular Sieve Pelletes by Chromatography, *Industrial and Engineering Chemistry:Fundamentals*, Vol. 12, pp.353-359.
- Hashimoto, N. and Smith, J.M.** (1974) Diffusion in Bidisperse Porous Catalyst Pellets, *Industrial and Engineering Chemistry:Fundamentals*, Vol.13, pp.115-119.
- Hirscher, M. and Panella, B.** (2005) Nanostructures with High Surface Area for Hydrogen Storage, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.404–406, pp.399–401.
- Hou, P.X., Liu, C., Tong, Y., Xu, S.T., Liu, M. and Cheng, H.M.** (2001) Purification of Single-walled Carbon Nanotubes Synthesized by the Hydrogen Arc-discharge Method, *Journal of Materials Research*, V.16, pp.2526–2529.
- Hou, P.X., Bai, S., Yang, Q.H., Liu, C. and Cheng, H.M.** (2002) Multi-step Purification of Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol 40, pp.81–85.
- Hou, P.X., Xu, S.T., Ying, Z., Yang, Q.H., Liu, C. and Cheng, H.M.** (2003) Hydrogen Adsorption/desorption Behavior of Multi-walled Carbon Nanotubes with Different Diameters, *Carbon*, Vol.41, pp.2471-2476.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hsu, L.K.P. and Haynes, H.W.Jr.** (1981) Effective Diffusivity by the Gas Chromatography Technique-Analysis and Application to Measurements of Diffusion of Various Hydrocarbons in Zeolite NaY, *AIChE Journal*, Vol.27, No:1, pp.81-91.
- Hynek, S., Fuller, W. and Bentley, J.** (1997) Hydrogen Storage by Carbon Sorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.22, pp.601-610.
- Iijima, S.** (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, Vol.354, pp.56-58.
- IUPAC Recommendations**, Pure Applied Chemistry, 1985, Vol.57, pp.603-619.
- IUPAC Recommendations**, Pure Applied Chemistry, 1994, Vol.66, pp.1739-1758.
- Journet, C., Maser, W.K., Bernier, P., Loiseau, A., Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R. and Fischer, J.E.** (1997) Large-scale Production of Single-walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique, *Nature*, Vol.388, pp.756-758
- Journet, C. and Bernier, P.**, (1998) Production of Carbon Nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol.67, pp.1-9.
- Jung, S., Kim, M., Jeong, S., Kim, S., Lee, O, Lee,K, Suh, J., Park, C.** (2003) High Yield Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Arc Discharge in Liquid Nitrogen, *Applied Physics A*, Vol.76, pp.285-286.
- Kajiura, H., Tsutsui, S., Huang, H. and Murakami, Y.** (2002) High Quality Single Walled Carbon Nanotubes from Arc-produced Soot, *Chemical Physics Letters*, Vol. 364, pp.586-592.
- Kajiura, H., Tsutsui, S., Kadono, K., Kakuta, M. and Ata, M.**, (2003) Hydrogen Storage Capacity of Commercially Available Carbon Materials at Room Temperature, *Applied Physics Letters*, Vol.82, pp.1105-1107.
- Kershenbaum, L.S. and Kohler, M.A.** (1984) Adsorption in Non-isobaric Fixed Beds II: Measurements of Rates of Adsorption, *Chemical Engineering Science*, Vol.39 pp.1423.
- Kim, D.H.** (1990) Single Effective Diffusivities for Dynamic Adsorption in Bidisperse Adsorbents, *AIChE Journal*, Vol.36, pp.302-306.
- Kiyobayashi, T., Takeshita H.T., Tanaka H., Takeichi, N., Zuttel, A., Schlappbach ,L. and Kuriyama, N.** (2002), Hydrogen Adsorption in Carbonaceous Materials-How to Determine the Storage Capacity Accurately, *Journal of Alloys and Compounds* Vol.330-332, pp.666-669.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kojima, Y., Kawai, Y., Koiwai, A., Suzuki, N., Haga, T., Hioki, T. and Tange, K.** (2006) Hydrogen Adsorption and Desorption by Carbon Materials, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.421, pp.204-208.
- Kopaç, T.** (1992) *Kükürt Dioksit-Aktif Soda Reaksiyonunun Dinamik Yöntemle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, 295 s.
- Kopaç, T., Doğu and G., Doğu, T.** (1996) Single Pellet Reactor for the Dynamic Analysis of Gas-Solid Reactions: Reaction of SO₂ with Activated Soda, *Chemical Engineering Science*, Vol.51, pp.2201-2210.
- Kopaç T., Kaymakçı, E. and Kopaç, M.** (1998) Dynamic Adsorption of SO₂ on Zeolite Molecular Sieves, *Chemical Engineering Communication*, Vol.164, pp.99-109.
- Kopaç, T.** (1999) Non-Isobaric Adsorption Analysis of SO₂ on Molecular Sieve 13X and Activated Carbon by Dynamic Technique, *Chemical Engineering and Processing*, Vol.38, pp.45-53.
- Kratschmer, W., Lamb, L.D. and Huffman, D.R.** (1990) Solid C₆₀: A New Form of Carbon, *Nature*, Vol.347, pp.354-358.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F and Smalley, R.E.** (1985) C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, Vol.318, pp.162-163.
- Kuznetsova, A., Mawhinney, D.B., Naumenko, V., Yates J.T., Liu, J. and Smalley, R.E.** (2000) Enhancement of Adsorption Inside of SWNT: Opening the Entry Ports, *Chemical Physics Letter*, Vol.321, pp.292-296.
- Lamari, M., Aoufi, A., and Malbrunot, P.** (2000) Thermal Effects in Dynamic Storage of Hydrogen by Adsorption, *AIChE Journal*, Vol.46, pp.632-646.
- Lawrence, J. and Xu, G.** (2004) High Pressure Saturation of Hydrogen Stored by Single-Walled Carbon Nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol.84, pp.918-920.
- Lee, S. M., and Lee Y. H.** (2000) Hydrogen Storage in Single-walled Carbon Nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol.76, pp.2877-2879.
- Lee, S.M., Park, K.S., Choi, Y.C., Park, Y.S., Bok, J.M., Bae, D.J., Nahm, K.S., Choi, Y.G. , Yu, S.C., Kim, N., Fraunheim, T. and Lee, Y.H.** (2000) Hydrogen Adsorption and Storage in Carbon Nanotubes, *Synthetic Metals*, Vol.113, pp.209-216.
- Lee, S.M., An, L.H., Kim, W.S., Lee, Y.H., Park, Y.S., Seifert, G. and Fraunheim, T.** (2001a) Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes, *Synthetic Metals*, Vol.121, pp.1189-1190.

KAYNAKLAR (devam ediyör)

- Lee, A.M., An, K.H., Lee, Y.H., Seifert, G. and Frauenheim, T.** (2001b) Hydrogen Storage in SWCNT at Room Temperature, *Journal of American Chemical Society*, Vol.123, pp.5059-5063.
- Li, X., Zhu, H.W., Ci, L.J., Xu, C., Mao, Z.Q., Wei, B.Q. , Liang, J. and Wu, D.,** (2001) Hydrogen Uptake by Graphitized MWCNT under Moderate Pressure and at Room Temperature, *Carbon*, 39 (13), pp.2077-2088.
- Li, M.W., Hu, Z., Wang, X.Z., Wu, Q., Chen, Y. and Tian, Y.L.** (2004a) Low-temperature Synthesis of Carbon Nanotubes Using Corona Discharge Plasma at Atmospheric Pressure, *Diamond and Related Materials*, Vol.13, pp.111-115.
- Li, Y.L., Kinloch I.A., Shaffer, M.S.P., Geng, J., Johnson, B. and Windle, A.H.** (2004b) Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by a Fluidized-Bed Method, *Chemical Physics Letters*, Vol: 384, pp.98-102.
- Liu, C., Fan, Y.Y., Liu, M., Cong, H.T., Cheng H.M. and Dresselhaus, M.S.** (1999) Hydrogen Storage in Single-walled Carbon Nanotubes at Room Temperature, *Science*, Vol.286, pp.1127-1129.
- Liu, F., Zhang, X. B., Cheng, J.P., Tu, J.P., Kong, F.Z., Huang, W.Z. and Chen, C.P.** (2003) Preparation of Short Carbon Nanotubes by Mechanical Ball Milling and Their Hydrogen Adsorption Behavior, *Carbon*, Vol.41, pp.2527-2532.
- Liu, C. and Cheng, H.** (2005) Carbon Nanotubes for Clean Energy Applications, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.38, pp.231–252.
- Lueking A.D. and Yang, R.T.** (2004) Hydrogen Spillover to Enhance Hydrogen Storage—study of the Effect of Carbon Physicochemical Properties, *Applied Catalysis A: General*, Vol.265, pp.259–268.
- Ma, Y., Xia, Y., Zhao, M., Wang R. and Mei, L.** (2001) Effective Hydrogen Storage in Single-wall Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, Vol.63, pp.115422-115427.
- Mackie, E.B., Galvan, D.H. and Migone, A.D.** (2000) Methane Adsorption on Planar WS₂ and on WS₂-fullerene and –Nanotube Containing Samples, *Adsorption*, Vol. 6, pp.169-174.
- Mangun, C.L., Braatz, R.D., Economy, J. and Hall, A.J.** (1999) Fixed Bed Adsorption of Acetone and Ammonia onto Oxidized Activated Carbon Fibers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.38(9), pp.3499-3504.
- Manjare, S.D. and Ghoshal, A.K.** (2006) Studies on Adsorption of Ethyl Acetate Vapor on Activated Carbon *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Baskida.
- Moon, J., An, K.H. and Lee, Y.H.** (2001) High-Yield Purification Process of Single-walled Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105, pp. 5677-5681.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Monthieux, M., Smith, B.W., Burtiaux, B., Claye, A., Fischer, J.E. and Luzzi, D.E.** (2001) Sensivity of SWCNT to Chemical Processing: An Electron Microscopy Investigation, *Carbon*, Vol.39, pp.1251-1272.
- Montoro, L.A., Lofrano, R.C.Z. and Rosolen, J.M.** (2005) Synthesis of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes by Arc-Water Method, *Carbon*, Vol.43, Issue 1, pp.200-203.
- Mürtezoğlu, K.** (1988) *Dynamic Evaluation of Effective Thermal Conductivity of Catalyst Pellets*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 126 pp.
- Niesz, K., Siska, A., Vesselényi, I., Hernádi, K., Méhn, D., Galbács, G., Kónya, Z. and Kirisci, I.** (2002) Mechanical and Chemical Breaking of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Catalysis Today*, Vol.76, pp.3-10.
- Nijhuis, A., Broeke, L.J.P., Graaf, J.M., Kapteijn, F., Makkee, M. and Moulijn, J.A.** (1997) Bridging the Gap Between Macroscopic and NMR Diffusivities, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, pp.3401–3404.
- Nijkamp, M.G., Raaymakers, J.E., Van Dillen, A.J. and Jong, K.P.** (2001) Hydrogen Storage Using Physisorption-Materials Demands, *Applied Physics A*, Vol.72, pp.619–623.
- Ning, G.Q., Wei, F., Luo, G.H., Wang, Q.X., Wu, Y.L. and Yu, H.** (2004) Hydrogen Storage in Multi-wall Carbon Nanotubes Using Samples up to 85 g *Applied Physics A*, Vol.78, pp.955-959.
- Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou, W.** (1992) *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, Inc., 347 pp.
- Noordhoek, N.J., Ijzendoorn, L.J., Anderson, B.G., Gauw, F.J.M.M., Santen, R.A. and Voigt, M.J.A.** (1998) Mass Transfer of Alkanes in Zeolite Packed-bed Reactors Studied with Positron Emission Profiling, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.37, pp.825–833.
- Nützenadel, C., Züttel, A., Chartouni D. and Schlapbach, L.** (1999) Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotube Materials. *Electrochemical and Solid-state Letters*, Vol.2,(1), pp.30-32.
- Ozan, N.** (1980), *The Kinetics of the Hydrogenation of Benzene Over a Platinum Supported Catalyst*, M.S. Thesis, M.E.T.U., Chem. Eng., Dept., Ankara, 186 pp.
- Pederson, M.R. and Broughton, J.Q.** (1992) Nanocapillarity in Fullerene Tubules, *Physical Reviews Letters*, Vol.69, 18-2, pp.2689–2692.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Pinkerton, F.E., Wicke, B.G., Olk, C.H., Tibbetts, G.G., Meisner, G.P., Meyer, M.S. and Herbst, J.F.** (2000) Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.104, pp.9460-9467.
- Poirier, E., Chahine, R. and Bose, T.K.** (2001) Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.26, pp.831–835.
- Poirier, E., Chahine, R., Benard, P., Cossement, D., Lafi, L., Melancon, E., Bose, T.K. and Desilets, S.** (2004) Storage of Hydrogen on Single-walled Carbon Nanotubes and Other Carbon Structures, *Applied Physics A*, Vol.78, pp.961-967.
- Quikun, W., Changchun Z., Weihua, L. and Ting W.** (2002) Hydrogen Storage by Carbon Nanotube and Their Films Under Ambient Pressure, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.27, pp.497–500.
- Quantachrome Instruments** (2002) *Nova Manual*.
- Qiu, J., Li, Y., Wang, Y., Li, W.** (2004) Production of Carbon Nanotubes from Coal, *Fuel Processing Technology*, Vol.85, pp.1663-1670.
- Quinn, D.F.** (2002) Supercritical Adsorption of ‘Permanent’ Gases Under Corresponding States on Various Carbons, *Carbon*, Vol.40, pp.2767–2773.
- Raghavan, N. S. and Doraiswamy, L. K.** (1977) Effective Diffusivities under Reaction Conditions (Isobutene in Fluorinated γ -Alumina) *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol.16(4), pp.519-524.
- Ramachandran, P.A. and Smith, J. M.** (1978) Transport Rates by Moment Analysis of Dynamic Data, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.17(3) pp.148-160.
- Rao, A.M. and Dresselhaus, M.S.** (2000) Nanostructured Forms of Carbon: Overview, *NATO ASI on Nanostructured Carbon for Advanced Applications*, Erice, Italy, 19-31 July 2000.
- Rao, C.N.R., Govindaraj, A., Gundiah, G., Vivekchand, S.R.C.** (2004) Nanotubes and Nanowires, *Chemical Engineering Science*, Vol.59, pp.4665–4671.
- Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegel, M. P. and Provencio, P. N.** (1998) Synthesis of Large Arrays of Well-aligned Carbon Nanotubes on Glass, *Science*, Vol.282, (5391), pp.1105-1107.
- Ruthven, D.M., Garg, D.R. and Crawford, R.M.** (1975) The Performance of Molecular Sieve Adsorption Columns: Non-Isothermal Systems, *Chemical Engineering Science*, Vol.30, pp.803–810.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ren, Z. F., Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Xu, J. W., Wang, J. H., Calvet, L. E., Chen, J., Klemic, J. F. and Reed, M. A.** (1999) Growth of a Single Free-Standing Multiwall Carbon Nanotube on Each Nano-Nickel Dot., *Applied Physics Letters*, Vol.75,(8), pp.1086-1088.
- Ruthven, D. M.** (1984) *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, 433 pp.
- Rzepka, M., Lamp, P. and Casa, M.A.** (1998) Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.102, pp.10894-10898.
- Sacco, A.Jr., Bac,N., Hammarstrom, J.L. and Chung, B.** (1983) Prediction of Residual Capacity in Thin Adsorbers, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.61, No:5, pp.665-672.
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S.** (1998) *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London.
- Saito, T., Matsushige, K. and Tanaka, K.** (2002) Chemical Treatment and Modification of MWCNT, *Physica B*, Vol.323, pp.280-283.
- Schimmel, H.G., Nijkamp, G., Kearley, G.J., Rivera, A., Jong, K.P. and Mulder, F.M.** (2004) Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures Compared, *Materials Science and Engineering B*, Vol.108, pp.124–129.
- Schlapbach, L.** (2000) Carbon nanotubes for Hydrogen Storage, Electrochemical Devices, as Electron Emitters, *NATO ASI on Nanostructured Carbon for Advanced Applications*, Erice, Italy, 19-31 July 2000, pp 105-111.
- Schneider, P. and Smith, J.M.** (1968a) Adsorption Rate Constants from Chromatography, *AIChE Journal*, Vol.14, pp.762-771.
- Schneider, P. and Smith, J.M.** (1968b) Adsorption Rate Constants from Chromatography, *AIChE Journal*, Vol.14, pp.886-895.
- Schwartz, J. A.** (1993) Proceedings 1993 DOE/NREL Hydrogen Program Review, pp.89-108.
- Shaijumon, M.M. and Ramaprabhu S.** (2003) Synthesis of Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Acetylene Using Alloy Hydride Materials as Catalysts and Their Hydrogen Adsorption Studies, *Chemical Physics Letters*, Vol. 374, pp.513–520.
- Shao, M., Wang, D., Yu, G., Hu, B., Yu, W., Qian, Y.** (2004) The Synthesis of Carbon Nanotubes at Low Temperature via Carbon Suboxide Disproportionation, *Carbon*, Vol.42, pp.183-185.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shen, K., Xu, H., Jiang, Y. and PietraB, T.** (2004) The Role of Carbon Nanotube Structure in Purification and Hydrogen Storage, *Carbon*, Vol. 42, pp.2315-2322.
- Shiraishi, M., Takenobu, T., Kataura, H. and Ata, M.** (2004) Hydrogen Adsorption and Desorption in Carbon Nanotube Systems and Its Mechanisms, *Applied Physics A, Materials Science and Processing*, Vol. 78, pp.947-954.
- Shiraishi, M., Takenobu, T., Yamada, A., Ata, M. and Kataura, H.** (2002) Hydrogen Storage in Single-walled Carbon Nanotube Bundles and Peapods, *Chemical Physics Letter*, Vol.358, pp.213-218.
- Scott, C.D., Arepalli, S., Nikolaev, P. and Smalley, R.E.** (2001) Growth Mechanisms for Single-wall Carbon Nanotubes in a Laser-ablation Process, *Applied Physics A*, Vol.72, pp.573–580.
- Silva, J.A.C. and Rodrigues, A.E.** (1997) Fixed-Bed Adsorption of *n*-Pentane/Isopentane Mixtures in Pellets of 5A Zeolite *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 36(9), pp.3769-3777.
- Simonyan V.V., Diep, P. and Johnson, J.K.** (1999) Chemical Activation of SWCNT for Hydrogen Adsorption, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 111, No:21, pp.9778-9783.
- Simonyan V.V. and Johnson J.K.** (2002) Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Graphitic Nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.330–332, pp.659–665.
- Skolnik, E.G.,** (1997a) *Technical Evaluation Report on Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage as being studied by the National Renewable Energy Laboratory*, 38 pp.
- Skolnik, E.G.** (1997b) *Technical Evaluation Report on Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage as being Studied by the North Eastern University*, 42 pp.
- Smith, J.M.** (1970), *Chemical Engineering Kinetics*, Mc Graw Hill, Kogakusha, Tokyo, 612 pp.
- Smith, M.R., Bittner, E.W., Shi, W., Johnson, J.K. and Bochrath, B.C.** (2003) Chemical Activation of SWCNT for Hydrogen Adsorption, *Journal of Physical Chemistry B*. Vol.107, pp.3752-3760.
- Strong, K.L., Anderson D.P., Lafdi, K. and Kuhn, J.N.** (2003) Purification Process for Single-wall Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol.41, pp.1477-1488.
- Sudan, P., Zuttel, A., Mauron, P., Emmenegger, C., Wenger, P. and Schlapbach, L.** (2003) Physisorption of Hydrogen in Single-walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol.41, pp.2377-2383.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tada, K., Furuya, S. and Watanabe, K.** (2001) Ab initio study of hydrogen adsorption to single-walled Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, Vol.63, pp.155405-155408.
- Takagi, H., Hatori, H., Soneda, Y., Yoshizawa, N. and Yamada, Y.** (2004) Adsorptive Hydrogen Storage in Carbon and Porous Materials, *Materials Science and Engineering B*, Vol.108, pp.143-147.
- Tarasov, B.P., Maehlen, J.P., Lototsky, M.V., Muradyan, V.E. and Yartys, V.A.** (2003) Hydrogen Sorption Properties of Arc Generated Single-wall Carbon Nanotubes *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 510, pp.356–357.
- Tanaka K., Yamabe, T. and Fukui, K.** (1999) *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Elsevier, Amsterdam, 1999 pp.
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G., Tomanke, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E.** (1996) Crystal-line Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, Vol. 273, pp.483-487.
- Tsang S.C., Chen, Y.K., Harris, P.J.F. and Green, M.L.H.** (1993) Thinning and Opening of Carbon Nanotubes by Oxidation Using Carbon Dioxide, *Nature*, Vol.362, pp.520-522.
- Tsang S.C., Chen, Y.K., Harris, P.J.F. and Green, M.L.H.** (1994) A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes, *Nature*, Vol.372, pp.159-162.
- Uyanık, Ö.L.** (1977) Effect of Micropores on Gaseous Diffusion in Bidisperse Porous Catalysts, Master of Science Thesis, M.E.T.U., Chem. Eng. Dept., Ankara, 166 pp.
- Volpe, M. and Cleri, F.** (2003) Role of Surface Chemistry in Hydrogen Adsorption in Single-wall Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Vol.371, pp.476-482.
- Wakao, N., Kaguei, S. and Smith, J. M.** (1980) Adsorption Chromatography Measurements Parameter Determination *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.19(4), pp.363-367.
- Wang, Q. and Johnson, J.K.** (1998) Molecular Simulation of Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes and Idealized Carbon Slit Pores, *Journal of Chemical Physics*, Vol.110(1), pp.577-586.
- Wang, Q. and Johnson, J.K.** (1999a) Computer Simulation of Hydrogen Adsorption on Graphitic Nanofibers, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.103 (2), pp.277-281.
- Wang, Q. and Johnson, J.K.** (1999b) Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.103, pp.4809-4813.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Williams, K.A. and Eklund, P.C.** (2000) Monte Carlo Simulations of H₂ Physisorption in Finite-diameter Carbon Nanotube Ropes, *Chemical Physics Letters*, Vol.320, pp. 352-358.
- Wu, X.B., Chen P., Lin, J. and Tan, K.L.** (2000) Hydrogen Uptake by Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.25, pp.261-265.
- Yamanaka, S., Fujikane, M., Uno, M., Murakami, H. and Miura, O.** (2004) Hydrogen Content and Desorption of Carbon Nano-structures *Journal of Alloys Compound* Vol.366, pp.264-268.
- Yang, R.T.** (2000) Hydrogen Storage by Alkali Doped Carbon Nanotubes-Revisited, *Carbon*, Vol.38, pp.623-641.
- Yang, R.T.** (2003) *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc. USA, 410 pp.
- Yasuda, A. Kawase, N. Banhart, F., Mizutani, Shimizu, T. and Tokumoto, H.** (2002) Formation Mechanism of Carbon-Nanocapsules and -Nanoparticles Based on the In-Situ Observation, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.106 (6), pp.1247–1251.
- Ye, Y., Ahn, C.C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler A.G., Colbert D., Smith K.A. and Smalley R.E.** (1999) Hydrogen Adsorption and Cohesive Energy of Single-walled Carbon Nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol:74, No:16, pp. 2307-2309.
- Yin, Y.F., Mays, T. and McEnaney, B.** (2000) Molecular Simulations of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays, *Langmuir*, Vol.16, pp.10521-10527.
- Yudasaka, M., Rie, K., Matsui, T, Ohki, Y., Yoshimura, S. and Ota, E.** (1995) Specific Conditions for Ni Catalyzed Carbon Nanotube growth by Chemical Vapor Deposition, *Applied Physics Letters*, Vol. 67(17), pp.2477-2479.
- Yudasaka, M., Rie, K., Ohki, Yoshimasa, Ota, E. and Yoshimura, S.** (1997) Behavior of Ni in Carbon Nanotube Nucleation, *Applied Physics Letters*, Vol.70(14) pp.1817-1818.
- Zacharia, R., Kim, K.Y., Kibria, A.K.M.F. and Nahm, K.S.,** (2005) Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes via Spill-over from Vanadium and Palladium Nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, Vol.412, pp.369–375.
- Zhang, J., Zhu, W., Makkee, M., Linden, B. van der, Kapteijn, F. and Moulijn, J. A.** (2001) Adsorption of 1,2-Dichloropropane on Activated Carbon, *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol.46, pp.662-664.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Zhang, X.R., Cao, D.P. and Chen, J.F.** (2003a) Hydrogen Adsorption Storage on Single-walled Carbon Nanotube Arrays by a Combination of Classical Potential and Density Functional Theory, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107, pp.4942-4950.
- Zhang, H.Y., Chen, Y.M., Li, S.H., Fu, X.J., Zhu, Y.J., Yi, S.P., Xue, X.M., He, Y.Y. and Chen, Y.L.** (2003b) Hydrogen Storage for Carbon Nanotubes Synthesized by the Pyrolysis Method Using Lanthanum Nickel Alloy as Catalyst, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, pp.6417-6422.
- Zhang, A.M., Donga, J.L., Xua, Q.H., Rhee, H.K. and Li, X.L.** (2004) Palladium Cluster Filled in Inner of Carbon Nanotubes and Their Catalytic Properties in Liquid Phase Benzene Hydrogenation, *Catalysis Today*, Vol.93-95, pp.347-352.
- Zhou, L. and Zhou, Y. P.** (1998) Linearization of Adsorption Isotherms For High Pressure Applications, *Chemical Engineering Science*, Vol.53, pp.2531-2536.
- Zhou, Y.P., Feng, K., Sun, Y. and Zhou, L.** (2003) Adsorption of Hydrogen on Multiwalled Carbon Nanotubes at 77K, *Chemical Physics Letters*, Vol.380, pp. 526-529.
- Zhou, L. and Zhou, Y. P. and Sun, Y.** (2004) A Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Superactivated Carbon Versus Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.29, pp.475-479.
- Zhu, H.W., Ci, L.J., Chen, A., Mao, Z.Q., Xu, C.L., Xiao, X., Wei, B.Q., Liang, J., Wu, D.H., Mao, Z.Q. and Veziroglu, T.N.** (2000) Hydrogen uptake in MWCNT at room temperature, *Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, China, Published by International Hydrogen Association, p.560-564.
- Zidan, R.** (2001) Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, *Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-30535.
- Züttel, A., Sudan, P., Mauron, P. and Wenger, P.** (2004) Model for the Hydrogen Adsorption on Carbon Nanostructures, *Applied Physics A*, Vol. 78, pp.941-946.
- Zwiebel, I.** (1969) Fixed Bed Adsorption with Variable Gas Velocity Due to Pressure Drop, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol.8(4), pp.803-807.

EK AÇIKLAMALAR A

PULS KROMATOĞRAFİK DENEYLERE AİT VERİLER

Çizelge A.1 MWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2 - t_{0A}^2/12)/2(L/V)$) değerleri.

Sıcaklıklar (C°)	Akış hızı (ml/dk)	m_0	m_1	m_2	μ_{1d}	μ_{1b}	$\Delta\mu_1$	μ_2	$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$
35	10	2689.05	1405.62	756.58	0.523	0.184	0.339	0.166	0.372
	15	2068.49	831.32	341.87	0.402	0.130	0.272	0.091	0.306
	20	1616.79	538.85	183.00	0.333	0.102	0.231	0.060	0.268
	25	1321.98	383.26	112.90	0.290	0.085	0.205	0.043	0.243
	30	1111.75	288.91	76.12	0.260	0.074	0.186	0.034	0.227
	35	949.99	225.39	54.16	0.237	0.066	0.171	0.028	0.217
	40	819.43	180.14	40.06	0.220	0.061	0.159	0.024	0.212
	45	709.17	145.62	30.22	0.205	0.056	0.150	0.020	0.204
	50	616.16	119.53	23.42	0.194	0.052	0.142	0.018	0.201
50	10	2768.61	1415.46	745.64	0.511	0.177	0.335	0.157	0.352
	15	2077.33	813.35	325.88	0.392	0.125	0.267	0.086	0.288
	20	1616.39	525.44	174.14	0.325	0.098	0.227	0.056	0.252
	25	1310.41	370.88	106.70	0.283	0.083	0.200	0.041	0.231
	30	1099.38	279.29	71.97	0.254	0.072	0.182	0.032	0.217
	35	940.22	218.53	51.45	0.232	0.064	0.168	0.026	0.207
	40	811.85	174.75	38.06	0.215	0.059	0.156	0.023	0.202
	45	703.50	141.84	28.90	0.202	0.056	0.146	0.020	0.199
	50	611.20	116.34	22.37	0.190	0.052	0.139	0.017	0.194
100	10	2640.20	1239.33	600.81	0.469	0.159	0.311	0.131	0.293
	15	2005.29	728.22	271.24	0.363	0.113	0.250	0.073	0.244
	20	1569.70	476.28	147.54	0.303	0.090	0.213	0.048	0.217
	25	1282.66	340.94	92.22	0.266	0.076	0.190	0.036	0.200
	30	1081.38	259.41	63.19	0.240	0.066	0.174	0.028	0.189
	35	927.22	203.94	45.47	0.220	0.060	0.160	0.023	0.183
	40	802.10	164.06	33.98	0.205	0.055	0.150	0.020	0.179
	45	696.72	133.62	25.92	0.192	0.051	0.141	0.017	0.175
	50	607.24	110.18	20.20	0.181	0.047	0.134	0.015	0.171
150	10	2555.32	1116.04	504.03	0.437	0.148	0.289	0.114	0.254
	15	1937.30	658.84	230.12	0.340	0.106	0.234	0.064	0.215
	20	1523.43	436.09	127.65	0.286	0.085	0.201	0.043	0.193
	25	1248.64	314.72	80.83	0.252	0.072	0.180	0.032	0.180
	30	1054.48	240.51	55.77	0.228	0.063	0.165	0.026	0.172
	35	901.58	188.77	40.11	0.209	0.057	0.153	0.021	0.166
	40	780.35	152.23	30.09	0.195	0.052	0.143	0.018	0.162
	45	679.90	124.99	23.26	0.184	0.049	0.135	0.016	0.161
	50	592.07	102.94	18.10	0.174	0.046	0.128	0.014	0.160
200	10	2587.61	1076.41	463.93	0.416	0.136	0.280	0.101	0.226
	15	1947.06	630.30	209.90	0.324	0.099	0.225	0.057	0.192
	20	1519.49	414.73	115.91	0.273	0.079	0.194	0.039	0.174
	25	1236.59	297.16	72.85	0.240	0.067	0.173	0.029	0.161
	30	1040.70	226.77	50.29	0.218	0.059	0.159	0.023	0.155
	35	886.11	177.58	36.14	0.200	0.054	0.146	0.019	0.151
	40	763.17	142.65	27.04	0.187	0.050	0.137	0.017	0.149
	45	664.62	117.31	20.98	0.177	0.047	0.130	0.015	0.148
	50	587.39	99.15	16.93	0.169	0.044	0.125	0.013	0.147

Çizelge A.2 MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2 - t_{0A}^2/12)/2(L/V)$) değerleri.

Sıcaklıklar (C°)	Akış hızı (ml/dk)	m_0	m_1	m_2	μ_{1d}	μ_{1b}	$\Delta\mu_1$	μ_2	$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$
35	10	24.55	10.82	4.90	0.44	0.185	--	0.134	--
	15	23.74	8.00	2.75	0.34	0.129	0.208	0.073	0.244
	20	21.12	5.93	1.69	0.28	0.102	0.179	0.048	0.215
	25	18.30	4.49	1.12	0.25	0.085	0.161	0.035	0.197
	30	15.94	3.52	0.79	0.22	0.074	0.147	0.028	0.186
	35	14.05	2.85	0.58	0.20	0.066	0.137	0.023	0.179
	40	12.42	2.34	0.45	0.19	0.060	0.129	0.019	0.173
	45	11.06	1.96	0.35	0.18	0.056	0.121	0.017	0.169
	50	9.92	1.66	0.28	0.17	0.052	0.116	0.015	0.166
50	10	23.06	9.35	3.88	0.41	0.180	--	0.117	--
	15	22.75	7.42	2.47	0.33	0.126	0.200	0.068	0.230
	20	20.28	5.52	1.53	0.27	0.099	0.173	0.045	0.203
	25	17.67	4.22	1.02	0.24	0.083	0.156	0.034	0.187
	30	15.41	3.32	0.72	0.22	0.072	0.144	0.026	0.176
	35	13.48	2.67	0.53	0.20	0.064	0.133	0.022	0.170
	40	11.94	2.20	0.41	0.18	0.059	0.125	0.018	0.165
	45	10.63	1.84	0.32	0.17	0.054	0.119	0.016	0.162
	50	9.54	1.56	0.26	0.16	0.050	0.113	0.014	0.159
100	10	18.66	6.71	2.46	0.36	0.159	--	0.092	--
	15	22.24	6.66	2.03	0.30	0.113	0.186	0.057	0.190
	20	19.62	4.96	1.27	0.25	0.090	0.163	0.038	0.171
	25	16.96	3.78	0.85	0.22	0.076	0.147	0.029	0.160
	30	14.69	2.96	0.61	0.20	0.066	0.136	0.023	0.153
	35	12.85	2.39	0.45	0.19	0.059	0.127	0.019	0.148
	40	11.31	1.96	0.34	0.17	0.054	0.119	0.016	0.145
	45	10.06	1.65	0.27	0.16	0.050	0.114	0.014	0.142
	50	9.01	1.40	0.22	0.16	0.047	0.108	0.013	0.141
150	10	22.83	7.75	2.70	0.34	0.147	--	0.081	--
	15	21.77	6.09	1.74	0.28	0.104	0.175	0.049	0.165
	20	18.98	4.50	1.09	0.24	0.083	0.154	0.033	0.150
	25	16.27	3.41	0.72	0.21	0.070	0.139	0.025	0.140
	30	13.95	2.67	0.52	0.19	0.062	0.130	0.020	0.136
	35	12.14	2.15	0.38	0.18	0.055	0.122	0.017	0.132
	40	10.66	1.76	0.30	0.17	0.051	0.115	0.014	0.130
	45	9.41	1.47	0.23	0.16	0.048	0.108	0.013	0.131
	50	8.38	1.24	0.19	0.15	0.044	0.104	0.011	0.127
200	10	24.09	7.40	2.32	0.31	0.141	--	0.069	--
	15	23.39	5.58	1.35	0.24	0.100	0.139	0.039	0.129
	20	20.83	4.19	0.85	0.20	0.079	0.122	0.026	0.117
	25	17.71	3.17	0.57	0.18	0.067	0.112	0.020	0.111
	30	14.83	2.46	0.41	0.17	0.058	0.107	0.016	0.109
	35	12.51	1.96	0.31	0.16	0.053	0.104	0.014	--
	40	10.40	1.58	0.24	0.15	0.048	0.103	0.013	--
	45	8.92	1.31	0.19	0.15	0.045	0.102	0.011	--
	50	7.75	1.11	0.16	0.14	0.042	0.101	0.010	--

Çizelge A.3 SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2 - t_{0A}^2/12)/2(L/V)$) değerleri.

Sıcaklıklar (C°)	Akış hızı (ml/dk)	m_0	m_1	m_2	μ_{1d}	μ_{1b}	$\Delta\mu_1$	μ_2	$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$
35	10	2450.00	2063.40	1893.67	0.842	0.184	0.659	0.339	0.759
	15	1927.95	1317.97	952.61	0.684	0.130	0.554	0.187	0.629
	20	1498.01	856.77	520.14	0.572	0.102	0.470	0.127	0.567
	25	1221.25	612.94	328.12	0.502	0.085	0.417	0.095	0.531
	30	1026.51	465.09	226.53	0.453	0.074	0.379	0.077	0.515
	35	879.10	366.54	166.11	0.417	0.066	0.351	0.066	--
	40	760.87	295.47	125.55	0.388	0.061	0.327	0.058	--
	45	657.85	236.05	87.35	0.359	0.056	0.303	0.041	--
	50	573.46	194.92	68.37	0.340	0.052	0.288	0.037	--
50	10	2480.24	1950.00	1590.00	0.786	0.177	0.610	0.270	0.603
	15	1830.89	1139.01	737.70	0.622	0.125	0.497	0.156	0.523
	20	1437.43	752.97	411.03	0.524	0.098	0.425	0.105	0.470
	25	1176.36	541.78	260.67	0.461	0.083	0.378	0.079	0.442
	30	993.24	414.03	180.36	0.417	0.072	0.345	0.063	0.421
	35	851.25	326.61	131.26	0.384	0.064	0.319	0.052	0.409
	40	737.18	263.69	98.90	0.358	0.059	0.298	0.045	0.403
	45	641.16	215.88	76.37	0.337	0.056	0.281	0.040	0.405
	50	558.29	178.17	60.01	0.319	0.052	0.268	0.036	0.402
100	10	2350.34	1481.05	992.68	0.646	0.159	0.487	0.196	0.437
	15	1742.72	894.22	473.02	0.513	0.113	0.400	0.112	0.374
	20	1368.48	596.98	269.16	0.436	0.090	0.346	0.077	0.344
	25	1117.70	430.50	171.68	0.385	0.076	0.309	0.058	0.324
	30	940.62	328.24	117.95	0.349	0.066	0.283	0.045	0.304
	35	804.50	258.76	85.57	0.322	0.060	0.262	0.038	0.296
	40	697.22	209.92	64.98	0.301	0.055	0.246	0.033	0.292
	45	606.32	171.54	49.64	0.283	0.051	0.232	0.028	0.283
	50	527.96	141.58	38.84	0.268	0.047	0.221	0.025	0.278
150	10	2277.43	1362.14	843.05	0.598	0.148	0.451	0.167	0.374
	15	1697.54	788.40	376.98	0.464	0.106	0.359	0.094	0.314
	20	1325.83	521.30	210.41	0.393	0.085	0.308	0.064	0.285
	25	1080.81	375.45	133.60	0.347	0.072	0.276	0.048	0.266
	30	904.70	285.33	91.96	0.315	0.063	0.252	0.038	0.255
	35	--	--	--	--	0.057	--	--	--
	40	666.95	181.90	51.91	0.273	0.052	0.221	0.029	0.260
	45	580.32	149.08	45.00	0.257	0.049	0.208	0.034	--
	50	509.46	124.36	31.04	0.244	0.046	0.198	0.022	0.244
200	10	2121.29	1129.91	622.61	0.533	0.136	0.396	0.136	0.305
	15	1593.00	678.81	298.41	0.426	0.099	0.327	0.080	0.269
	20	1249.68	454.98	170.68	0.364	0.079	0.285	0.056	0.249
	25	1020.82	330.23	109.96	0.324	0.067	0.257	0.042	0.234
	30	859.35	253.21	76.76	0.295	0.059	0.235	0.034	0.227
	35	735.34	200.41	55.83	0.273	0.054	0.219	0.028	0.220
	40	637.00	162.63	42.42	0.255	0.050	0.205	0.024	0.219
	45	553.58	133.62	32.93	0.241	0.047	0.195	0.022	0.218
	50	480.55	109.83	25.62	0.229	0.044	0.185	0.019	0.213

Çizelge A.4 SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2 - t_{0A}^2)/12$, $(\mu_2 - t_{0A}^2)/2(L/V)$) değerleri.

Sıcaklıklar (C°)	Akış hızı (ml/dk)	m_0	m_1	m_2	μ_{1d}	μ_{1b}	$\Delta\mu_1$	μ_2	$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2}{12}$ $\frac{\mu_2 - t_{0A}^2}{2L/V}$
35	10	37.04	20.21	11.47	0.546	0.185	0.360	0.180	0.402
	15	33.14	13.79	5.91	0.416	0.129	0.287	0.096	0.323
	20	28.26	9.81	3.49	0.347	0.102	0.245	0.063	0.283
	25	23.65	7.17	2.22	0.303	0.085	0.218	0.046	0.258
	30	20.22	5.54	1.55	0.274	0.074	0.200	0.037	0.245
	35	17.36	4.36	1.11	0.251	0.066	0.185	0.030	0.234
	40	15.04	3.51	0.83	0.234	0.060	0.174	0.025	0.226
	45	13.23	2.91	0.65	0.220	0.056	0.164	0.022	0.221
	50	11.68	2.43	0.21	0.208	0.052	0.157	-0.007	-0.076
50	10	37.51	19.57	10.64	0.522	0.180	0.342	0.167	0.373
	15	33.37	13.41	5.55	0.402	0.126	0.276	0.090	0.303
	20	28.49	9.58	3.31	0.336	0.099	0.237	0.060	0.268
	25	24.17	7.15	2.17	0.296	0.083	0.213	0.044	0.248
	30	20.51	5.46	1.48	0.266	0.072	0.195	0.034	0.230
	35	17.70	4.34	1.09	0.245	0.064	0.181	0.029	0.226
	40	15.30	3.49	0.81	0.228	0.059	0.169	0.024	0.215
	45	13.40	2.87	0.62	0.214	0.054	0.160	0.021	0.210
	50	11.88	2.42	0.50	0.204	0.050	0.153	0.019	0.207
100	10	38.53	18.61	9.37	0.483	0.159	0.323	0.138	0.310
	15	33.92	12.53	4.77	0.369	0.113	0.256	0.075	0.252
	20	28.32	8.77	2.79	0.310	0.090	0.220	0.050	0.224
	25	23.78	6.47	1.80	0.272	0.076	0.197	0.037	0.206
	30	20.15	4.97	1.25	0.247	0.066	0.181	0.029	0.197
	35	17.35	3.94	0.91	0.227	0.059	0.168	0.024	0.189
	40	14.99	3.19	0.69	0.213	0.054	0.158	0.021	0.186
	45	13.15	2.63	0.54	0.200	0.050	0.150	0.018	0.182
	50	11.58	2.21	0.43	0.190	0.047	0.143	0.016	0.181
150	10	37.63	16.35	7.36	0.434	0.147	0.288	0.113	0.252
	15	32.98	11.19	3.90	0.339	0.104	0.235	0.063	0.212
	20	27.27	7.82	2.29	0.287	0.083	0.204	0.043	0.190
	25	22.86	5.81	1.51	0.254	0.070	0.184	0.032	0.179
	30	19.14	4.43	1.04	0.231	0.062	0.170	0.026	0.172
	35	16.39	3.51	0.76	0.214	0.055	0.159	0.021	0.167
	40	14.17	2.84	0.58	0.201	0.051	0.150	0.018	0.164
	45	12.37	2.34	0.45	0.189	0.048	0.141	0.016	0.166
	50	--	--	--	--	0.044	--	--	--
200	10	33.79	13.37	5.43	0.396	0.141	0.255	0.096	0.214
	15	29.86	9.34	2.99	0.313	0.100	0.213	0.055	0.183
	20	25.30	6.78	1.85	0.268	0.079	0.189	0.038	0.168
	25	21.14	5.05	1.23	0.239	0.067	0.172	0.028	0.159
	30	17.78	3.88	0.86	0.218	0.058	0.160	0.023	0.153
	35	15.11	3.05	0.63	0.202	0.053	0.149	0.019	0.150
	40	13.06	2.47	0.47	0.189	0.048	0.141	0.016	0.147
	45	33.79	13.37	5.43	0.396	0.141	0.255	0.096	0.214
	50	--	--	--	--	--	--	--	--

Çizelge A.5 Paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde argon adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2 - t_{0A}^2/12)/2(L/V)$) değerleri.

Sıcaklıklar (C°)	Akış hızı (ml/dk)	m_0	m_1	m_2	μ_{1d}	μ_{1b}	$\Delta\mu_1$	μ_2	$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$
35	10	2663.94	1315.63	673.05	0.494	0.184	0.310	0.156	0.500
	15	1917.87	650.01	228.39	0.339	0.130	0.209	0.075	0.361
	20	1470.66	382.50	103.80	0.260	0.102	0.158	0.046	0.292
	25	1180.44	251.56	56.71	0.213	0.085	0.128	0.032	0.253
	30	975.11	175.97	32.59	0.180	0.074	0.107	0.022	0.211
	35	822.31	129.90	21.04	0.158	0.066	0.092	0.017	0.192
	40	698.37	98.58	14.27	0.141	0.061	0.080	0.014	0.179
	45	596.96	76.38	10.02	0.128	0.056	0.072	0.012	0.166
	50	512.08	60.26	7.29	0.118	0.052	0.065	0.010	0.159
50	10	2516.59	1156.23	548.71	0.459	0.177	0.283	0.138	0.441
	15	1828.57	582.04	190.65	0.318	0.125	0.193	0.067	0.321
	20	1403.90	344.35	87.07	0.245	0.098	0.147	0.040	0.259
	25	1131.52	227.94	47.39	0.201	0.083	0.119	0.028	0.222
	30	938.15	161.24	28.70	0.172	0.072	0.100	0.021	0.198
	35	792.43	119.51	18.65	0.151	0.064	0.087	0.016	0.179
	40	673.87	91.05	12.78	0.135	0.059	0.076	0.013	0.169
	45	576.51	70.82	9.17	0.123	0.056	0.067	0.011	0.164
	5	494.50	55.85	6.62	0.113	0.052	0.061	0.010	0.154
100	10	2365.99	939.35	386.11	0.397	0.159	0.238	0.106	0.340
	15	1705.88	469.44	132.80	0.275	0.113	0.162	0.052	0.248
	20	1309.68	280.17	62.10	0.214	0.090	0.124	0.032	0.205
	25	1056.17	185.89	33.61	0.176	0.076	0.100	0.022	0.174
	30	873.43	132.26	20.94	0.151	0.066	0.086	0.017	0.160
	35	735.15	97.80	13.42	0.133	0.060	0.073	0.013	0.144
	40	624.31	74.71	9.38	0.120	0.055	0.065	0.011	0.138
	45	533.75	58.21	6.63	0.109	0.051	0.058	0.009	0.130
	50	456.41	45.95	4.86	0.101	0.047	0.053	0.008	0.125
150	10	2261.65	800.55	294.12	0.354	0.148	0.206	0.087	0.279
	15	1619.01	398.38	101.34	0.246	0.106	0.140	0.043	0.206
	20	1237.90	237.40	47.16	0.192	0.085	0.107	0.027	0.170
	25	992.36	157.53	26.04	0.159	0.072	0.087	0.019	0.149
	30	820.99	112.69	16.72	0.137	0.063	0.074	0.015	0.142
	35	690.81	83.74	10.77	0.121	0.057	0.064	0.011	0.128
	40	585.03	63.94	7.56	0.109	0.052	0.057	0.010	0.123
	45	498.33	49.68	5.18	0.100	0.049	0.051	0.008	0.112
	50	425.81	39.04	3.66	0.092	0.046	0.045	0.007	0.104
200	10	2204.87	708.26	236.86	0.321	0.136	0.185	0.073	0.234
	15	1576.60	355.74	83.48	0.226	0.099	0.127	0.037	0.177
	20	1198.18	211.10	38.69	0.176	0.079	0.097	0.023	0.146
	25	955.10	139.49	21.26	0.146	0.067	0.079	0.016	0.128
	30	787.35	99.08	12.88	0.126	0.059	0.067	0.012	0.114
	35	659.17	73.87	8.75	0.112	0.054	0.058	0.010	0.111
	40	558.12	56.37	6.01	0.101	0.050	0.051	0.008	0.104
	45	472.79	43.72	4.19	0.092	0.047	0.046	0.007	0.097
	50	404.18	34.49	3.03	0.085	0.044	0.042	0.006	0.092

Çizelge A.6 Paladyum Yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen ve hesaplanan moment (m_0 , m_1 , m_2 , μ_{1d} , μ_{1b} , $\Delta\mu_1$, μ_2 , $(\mu_2 - t_{0A}/12)/2(L/V)$) değerleri.

Sıcaklıklar (C°)	Akış hızı (ml/dk)	m_0	m_1	m_2	μ_{1d}	μ_{1b}	$\Delta\mu_1$	μ_2	$\frac{\mu_2 - t_{0A}^2/12}{2L/V}$
35	10	414.52	1119.88	6228.87	2.702	0.185	2.516	8.694	--
	15	317.21	636.08	2971.41	2.005	0.129	1.876	5.849	--
	20	225.78	339.96	1361.42	1.506	0.102	1.404	4.059	--
	25	190.51	237.71	821.49	1.248	0.085	1.163	2.960	23.652
	30	145.81	148.34	420.00	1.017	0.074	0.944	1.990	19.086
	35	132.54	119.21	310.71	0.899	0.066	0.833	1.650	18.456
	40	109.24	83.61	182.86	0.765	0.060	0.705	1.176	15.039
	45	91.91	59.79	106.09	0.651	0.056	0.595	0.800	11.510
	50	81.77	48.84	77.63	0.597	0.052	0.546	0.652	10.416
50	10	320.24	767.74	4617.40	2.397	0.180	2.260	9.502	--
	15	218.80	372.37	1635.46	1.702	0.126	--	4.992	--
	20	176.65	245.77	957.81	1.391	0.099	1.292	3.753	23.991
	25	147.68	167.01	510.19	1.131	0.083	1.048	2.356	18.830
	30	123.12	108.50	246.52	0.881	0.072	0.810	1.347	12.913
	35	107.07	82.07	162.13	0.766	0.064	0.702	1.021	11.426
	40	89.93	56.92	81.99	0.633	0.059	0.574	0.582	7.440
	45	81.62	46.44	58.16	0.569	0.054	0.515	0.448	6.437
	5	68.00	34.16	38.21	0.502	0.050	0.452	0.358	5.718
100	10	231.07	1053.90	18165.00	4.561	0.159	4.402	59.240	189.362
	15	166.19	483.26	5142.38	2.908	0.113	2.795	23.133	110.915
	20	117.98	217.69	1454.15	1.845	0.090	1.756	9.243	59.091
	25	86.12	106.66	462.59	1.238	0.076	1.163	4.019	32.117
	30	72.28	78.74	304.71	1.089	0.066	1.023	3.169	30.387
	35	61.90	58.96	199.63	0.952	0.059	0.893	2.427	27.152
	40	47.30	34.69	101.37	0.733	0.054	0.679	1.682	21.504
	45	43.35	29.78	75.12	0.687	0.050	0.637	1.327	19.091
	50	40.44	25.88	58.46	0.640	0.047	0.593	1.094	17.489
150	10	445.83	3669.61	73665.18	8.231	0.147	5.090	99.875	--
	15	290.47	1729.46	27630.67	5.954	0.104	--	60.906	--
	20	182.59	461.26	2627.58	2.526	0.083	2.443	8.422	53.839
	25	141.10	316.02	1621.87	2.240	0.070	2.170	6.787	54.237
	30	108.62	183.09	728.83	1.686	0.062	1.624	4.073	39.056
	35	81.37	109.55	389.65	1.346	0.055	1.291	3.122	34.926
	40	74.77	85.46	229.61	1.143	0.051	1.092	1.878	24.006
	45	--	--	--	--	--	--	--	--
	50	61.18	71.88	203.17	1.175	0.044	1.131	2.042	32.640
200	10	552.77	3196.68	37257.44	5.783	0.141	5.642	35.565	113.684
	15	388.71	1440.09	10314.04	3.705	0.100	3.605	13.538	64.911
	20	289.53	797.28	4144.19	2.754	0.079	2.675	7.161	45.779
	25	244.20	527.58	2065.53	2.160	0.067	2.094	4.074	32.559
	30	195.83	349.95	1126.91	1.787	0.058	1.729	2.767	26.531
	35	171.55	265.38	730.64	1.547	0.053	1.494	2.026	22.669
	40	142.72	193.09	465.55	1.353	0.048	1.305	1.560	19.949
	45	119.01	144.36	314.29	1.213	0.045	1.168	1.276	18.357
	50	101.37	108.78	208.03	1.073	0.042	1.031	0.989	15.806

EK AÇIKLAMALAR B

**MOLEKÜLER DİFÜZİVİTE, DIŞ KÜTLE TRANSFER KATSAYISI ve
ADSORPSİYON HIZ SABİTİNİN BULUNMASINA AİT ÖRNEK HESAPLAMA
PALADYUM YÜKLENMİŞ SWCNT ÖRNEKLERİ ÜZERİNDE HİDROJEN
ADSORPSİYONUNA AİT SONUÇLAR**

EK B MOLEKÜLER YAYINIRLIK, DIŞ KÜTLE TRANSFER KATSAYISI ve ADSORPSİYON HIZ SABİTİNİN BULUNMASINA AİT ÖRNEK HESAPLAMA: PALADYUM YÜKLENMİŞ SWCNT ÖRNEKLERİ ÜZERİNDE HİDROJEN ADSORPSİYONUNA AİT SONUÇLAR

Paladyum yüklenmiş SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait puls kromatografik deneylerden elde edilen veriler ile dış kütle transfer katsayıları (k_f) ve adsorpsiyon hız sabitlerinin (k_{ads}) bulunmasında şu yöntem izlenmiştir:

Deneylerde kullanılan adsorbent ve özellikleri Çizelge B.1’de sunulmuştur.

Çizelge B.1 Kullanılan adsorbent ve özellikleri.

Adsorbent	Paladyum yüklenmiş SWCNT
Adsorbent miktarı	1.500 g
ρ_{MWCNT}	2.240 g/cm ³
ϵ_b	0.65842

MOLEKÜLER YAYINIRLIĞIN BULUNMASI

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (B.1)$$

Chapman–Enskog Kinetik teorisinden, Eş.(B.1), moleküler yayınlıklar (D_{AB}) in bulunması için öncelikle; intermoleküler kuvvet parametreleri (Bird et al., 1960)’dan bulunmuştur (Çizelge B.2).

Çizelge B.2 İntermoleküler kuvvet parametreleri (Bird et al., 1960).

İzleyici gaz	Molekül Ağırlığı	σ (Å ⁰)	$\frac{\epsilon}{K}$ (K)
Helyum (B)	4.0026	2.576	10.2
Hidrojen (A)	2.0159	2.915	38.0

Çizelge B.2’de verilen değerler kullanılarak her bir deneysel sıcaklık ve 1 atm basınç altında hidrojenin moleküler yayınlılık değerlerini bulmak için Eş.(B.2) ve (B.3)’deki işlemler yapılmıştır.

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}[\sigma_A + \sigma_B] \quad (B.2)$$

$$\sigma_{AB}=0.5 (2.576+2.915)=2.7455 \text{ A}^0$$

$$\sigma_{AB}=2.7455 \text{ A}^0$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{K} \frac{\epsilon_B}{K}} \quad (B.3)$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \sqrt{38.0 * 10.2} = 19.68756 \text{ A}^0$$

Her bir deneysel sıcaklık için $\frac{T(K)}{\frac{\epsilon_{AB}}{K}}$ değerleri bulunmuş ve Çizelge B.3’de sunulmuştur.

Çizelge B.3 Her bir deneysel sıcaklıkta $\frac{T(K)}{\frac{\epsilon_{AB}}{K}}$ değerleri ve karşılık gelen Ω_{DAB} değerleri.

SICAKLIK (K)	$\frac{T(K)}{\frac{\epsilon_{AB}}{K}}$	Ω_{DAB}
308	15.644	0.69815
323	16.406	0.69218
373	18.946	0.67226
423	21.486	0.65794
473	24.025	0.64758

Çizelge B.3’deki her bir Ω_{DAB} değeri, Çizelge B.4’den faydalanılarak hesaplanmıştır (Bird et al, 1960).

Çizelge B.4 Çarpışma integrali (Ω_{DAB})değerleri.

$\frac{KT(K)}{\epsilon_{AB}}$	Ω_{DAB}
10	0.7424
20	0.6640
30	0.6230

Eş. (B.1) ile moleküler yayınlıklar hesaplanmış ve Çizelge B.5’de sunulmuştur.

Çizelge B.5 Deneysel sıcaklıklardaki moleküler yayınlıklar.

T °C	D_{H_2-He} (cm ² /s)
35	1.6485
50	1.7857
100	2.2816
150	2.8154
200	3.3822

DIŞ KÜTLE TRANSFER KATSAYISI ve ADSORPSİYON HIZ SABİTİNİN BULUNMASINA AİT ÖRNEK HESAPLAMA: PALADYUM YÜKLENMİŞ SWCNT ÖRNEKLERİ ÜZERİNDE HİDROJEN ADSORPSİYONUNA AİT SONUÇLAR

Reynolds sayıları için ihtiyaç duyulan (ρ) değerleri Eş.(B.4) ile her bir sıcaklık için hesaplanmış ve Çizelge B.6’da sunulmuştur.

$$\rho = \frac{P.M}{RT} = \frac{1 * 4.0026}{82.05 * (273 + T)} \quad (B.4)$$

Çizelge B.6 Her bir sıcaklık için hesaplanan (ρ) ve moleküler viskozite değerleri.

T °C	ρ	μ (viskozite)
35	1.5839×10^{-4}	1.88×10^{-4}
50	1.5103×10^{-4}	1.95×10^{-4}
100	1.3078×10^{-4}	2.2×10^{-4}
150	1.1533×10^{-4}	2.4×10^{-4}
200	1.0313×10^{-4}	2.6×10^{-4}

Her bir sıcaklık için Reynolds sayıları Eş.(B.5) ile hesaplanmıştır.

$$Re = \frac{D \cdot V \cdot \rho}{\epsilon_b \mu} \quad (B.5)$$

Reynolds sayılarının hesaplanmasında; D, (5×10^{-7} cm, 7 nm); V, (hız, cm/sn); ρ , (her bir sıcaklık için Çizelge B.6'dan); ϵ_b , (0.65842); μ , (her bir sıcaklık için ayrı ayrı bulunan He değerleri) kullanılmıştır. Reynolds sayıları Çizelge B.7'de sunulmuştur.

Çizelge B.7 Reynolds sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Akış hızı (ml/dk)	Re				
10	9.54×10^{-7}	8.77×10^{-7}	6.73×10^{-7}	5.44×10^{-7}	4.49×10^{-6}
15	1.43×10^{-6}	1.32×10^{-6}	1.01×10^{-6}	8.16×10^{-7}	6.74×10^{-6}
20	1.91×10^{-6}	1.75×10^{-6}	1.35×10^{-6}	1.09×10^{-6}	8.99×10^{-6}
25	2.39×10^{-6}	2.19×10^{-6}	1.68×10^{-6}	1.36×10^{-6}	1.12×10^{-6}
30	2.86×10^{-6}	2.63×10^{-6}	2.02×10^{-6}	1.63×10^{-6}	1.35×10^{-6}
35	3.34×10^{-6}	3.07×10^{-6}	2.36×10^{-6}	1.91×10^{-6}	1.57×10^{-6}
40	3.82×10^{-6}	3.51×10^{-6}	2.69×10^{-6}	2.18×10^{-6}	1.80×10^{-6}
45	4.29×10^{-6}	3.95×10^{-6}	3.03×10^{-6}	2.45×10^{-6}	2.02×10^{-6}
50	4.77×10^{-6}	4.39×10^{-6}	3.37×10^{-6}	2.72×10^{-6}	2.25×10^{-6}

Dış kütle transfer katsayısının hesaplanmasında; her bir sıcaklık ve akış hızı için J_d değerlerinin (Eş.(B.6)) bulunması için Sc sayıları Eş. (B.7) ile hesaplanmış ve Çizelge B.8'de sunulmuştur.

$$j_D = \frac{2.06}{\epsilon_b} (Re_p)^{-0.575} \quad (B.6)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (B.7)$$

Çizelge B.8. Hesaplanan J_d sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	J_D				
Akış hızı (ml/dk)					
10	34043.4	35730.41	41600.82	47015.74	52496.62
15	26963.76	28299.94	32949.55	37238.38	41579.47
20	22852.87	23985.33	27926.06	31561.02	35240.26
25	20100.99	21097.09	24563.28	27760.53	30996.73
30	18100.4	18997.36	22118.58	24997.61	27911.72
35	16565.09	17385.97	20242.44	22877.27	25544.2
40	15340.82	16101.02	18746.38	21186.48	23656.3
45	14336.26	15046.68	17518.81	19799.13	22107.22
50	13493.52	14162.18	16488.99	18635.26	20807.68

Hesaplanan Sc sayıları Çizelge B.9 da sunulmuştur.

Çizelge B.9 Sc sayıları.

Sıcaklık (°C)	Sc
35	0.720
50	0.723
100	0.737
150	0.739
200	0.745

Her bir sıcaklık ve akış hızı için St_d değerleri Eş.(B.8) ile bulunmuştur. St_d sayıları Çizelge B.10'da sunulmuştur.

$$St = \frac{J_D}{Sc^{2/3}} \quad (B.8)$$

Çizelge B.10 St sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	St				
Akış hızı (ml/dk)					
10	42378.41	44355.33	50986.7	57519.31	63879.36
15	33565.43	35131.23	40383.55	45557.63	50595.05
20	28448.04	29775.12	34226.67	38611.92	42881.33
25	25022.41	26189.69	30105.19	33962.38	37717.69
30	22532.01	23583.11	27108.92	30582.21	33963.76
35	20620.8	21582.74	24809.49	27988.17	31082.89
40	19096.78	19987.63	22975.89	25919.65	28785.65
45	17846.27	18678.78	21471.37	24222.36	26900.69
50	16797.2	17580.78	20209.2	22798.48	25319.36

Her bir sıcaklık ve akış hızı için dış kütle transfer katsayıları (k_f) arasındaki ilişki Eş.(B.9) ve (B.10)'da verilmiştir. Eş.(B 11) ile dış kütle transfer katsayıları (k_f) hesaplanmış ve Çizelge B.11 de verilmiştir.

$$Sh = \frac{k_f l}{D_{AB}} \quad (B.9)$$

$$St = \frac{Sh}{ReSc} \quad (B.10)$$

$$k_f = \frac{St.Re.Sc.D_{AB}}{l} \quad (B.11)$$

Her bir sıcaklık ve akış hızı için dış kütle transfer katsayıları (k_f) hesaplanmış ve Çizelge B.11'de sunulmuştur.

Çizelge B.11 Hesaplanan k_f değerleri.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	k_f (cm/s)				
Akış hızı (ml/dk)					
10	11878.1	12426.7	14261.0	16072.9	17835.3
15	14111.9	14763.7	16943.0	19095.6	21189.4
20	15947.2	16683.7	19146.5	21579.1	23945.1
25	17533.7	18343.4	21051.1	23725.7	26327.2
30	18946.3	19821.3	22747.2	25637.3	28448.3
35	20229.1	21163.3	24287.3	27373.1	30374.5
40	21410.3	22399.1	25705.5	28971.5	32148.1
45	22509.4	23548.9	27025.0	30458.6	33798.3
50	23540.2	24627.3	28262.7	31853.5	35346.1

EK AÇIKLAMALAR C
ADSORPSİYON HIZ SABİTİ (k_{ads}) DEĞERLERİNİN BULUNMASINDA
KNUDSEN VE PARÇACIK İÇİ YAYINIRLIĞA AİT HESAPLAMA
YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Adsorpsiyon hız sabitlerinin (k_{ads}) hesaplanmasında Eş.(C.1) bir silindir için düzenlenerek

$$\delta_1 = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \left[\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{K_E^2}{k_a} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right] \right] \quad (C.1)$$

elde edilmiştir. Adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) hesaplanması için Eş.(C.1)'de iki kabulden birisinin yapılmasına ihtiyaç vardır. Adsorpsiyonun çok hızlı olduğu düşünülüyorsa ($\frac{5}{k_f r_0}$) ifadesi ihmal edilerek eşitlik çözülür. Eğer gözenek içerisinde adsorpsiyon olmadığı düşünülüyorsa ($\frac{1}{D_i}$) ifadesi ihmal edilerek eşitlik çözülür. Hesaplamalarda her iki kabul ile işlemler gerçekleştirilmiş ve sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

İkinci olarak; gözenek içerisinde adsorpsiyon olduğu düşünüldüğünde ise adsorpsiyonun hızlı olduğu öngörülerek adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) sıfır kabul edilmiş ve Eş.(C.2) aşağıdaki şekilde ele alınmıştır.

$$\delta_1 = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \left[\cancel{\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{K_E^2}{k_a}} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right] \right] \quad (C.2)$$

Carberry (1976)'dan faydalanılarak, hesaplanmış olan Reynolds sayılarına karşılık gelen (J) değerleri belirlenmiş, Eş.(C.3)'den (k) çekilmiş ve Eş.(C.2)'de yerine dış kütle transfer katsayısı (k_f) konularak hesaplamalar yapılmıştır.

$$j = \frac{k}{u_0} \varepsilon (Sc)^{\frac{2}{3}} \quad (C.3)$$

Eş.(C.2) çözüldüğünde her bir sıcaklık için değerleri $\left(\frac{1}{D_i} \right)$ elde edilmiştir.

$1/D_i$ ile $5/k_f r_0$ değerleri karşılaştırılmıştır.

C.1 MWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna ait Hesaplamalar

Hesaplamalar ile bulunmuş olan eksenel dağılım katsayısı ve adsorpsiyon denge sabitlerine ait değerler Çizelge C.1’de sunulmuştur.

Çizelge C.1 MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) ve eksenel dağılım katsayıları (D_A)

T (°C)	K_E (m ³ /kg)	D_A (m ² /s)
35	0.00017	0.01638
50	0.00015	0.01532
100	0.00013	0.01116
150	0.00011	0.00865
200	-	0.00699

Deneylerde kullanılan adsorbent ve özellikleri Çizelge C.2’de sunulmuştur.

Çizelge C.2 Kullanılan adsorbent ve özellikleri.

Adsorbent	MWCNT
Adsorbent miktarı	1.46 g
ρ_{MWCNT}	2.1 g/cm ³
ϵ_b	0.69 cm ³
R	2-15 nm
L	1-10 μm

Her bir sıcaklık için Reynolds sayıları Eş.(C.5) ve (ρ) değerleri Eş.(C.6) ile hesaplanmış Çizelge C.3’de sunulmuştur:

$$\text{Re} = \frac{D \cdot V \cdot \rho}{\epsilon_b \mu} \quad (\text{C.5})$$

$$\rho = \frac{P.M}{RT} = \frac{1*4.0026}{82.05*(273+T)} \quad (C.6)$$

Çizelge C.3 Reynolds sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Akış hızı (ml/dk)	Re				
10	7.3x10 ⁻⁷	6.7 x10 ⁻⁷	5.2 x10 ⁻⁷	4.2 x10 ⁻⁷	3.4 x10 ⁻⁷
15	1.1 x10 ⁻⁶	1.0 x10 ⁻⁶	7.7 x10 ⁻⁷	6.2 x10 ⁻⁷	5.2 x10 ⁻⁷
20	1.5 x10 ⁻⁶	1.3 x10 ⁻⁶	1.0 x10 ⁻⁶	8.3 x10 ⁻⁷	6.9 x10 ⁻⁷
25	1.8 x10 ⁻⁶	1.7 x10 ⁻⁶	1.3 x10 ⁻⁶	1.0 x10 ⁻⁶	8.6 x10 ⁻⁷
30	2.2 x10 ⁻⁶	2.0 x10 ⁻⁶	1.6 x10 ⁻⁶	1.3 x10 ⁻⁶	1.0 x10 ⁻⁶
35	2.6 x10 ⁻⁶	2.4 x10 ⁻⁶	1.8 x10 ⁻⁶	1.5 x10 ⁻⁶	1.2 x10 ⁻⁶
40	2.9 x10 ⁻⁶	2.7 x10 ⁻⁶	2.1 x10 ⁻⁶	1.7 x10 ⁻⁶	1.4 x10 ⁻⁶
45	3.3 x10 ⁻⁶	3.0 x10 ⁻⁶	2.3 x10 ⁻⁶	1.9 x10 ⁻⁶	1.6 x10 ⁻⁶
50	3.7 x10 ⁻⁶	3.4 x10 ⁻⁶	2.6 x10 ⁻⁶	2.1 x10 ⁻⁶	1.7 x10 ⁻⁶

Dış kütle transfer katsayısının hesaplanması için her bir sıcaklık ve akış hızı için J_D değerleri Eş.(C.7) ve St_d sayıları Eş.(C.9) ile bulunmuş, Çizelge C.4 ve C.5’de sunulmuştur.

$$J_D = \frac{2.06}{\varepsilon_b} (Re_p)^{-0.575} \quad (C.7)$$

$$St = \frac{J_D}{Sc^{2/3}} \quad (C.9)$$

Çizelge C.4 J_D sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Akış hızı (ml/dk)	J_D				
10	10084.95	10584.71	12323.75	13927.85	15551.5
15	7987.693	8383.52	9760.91	11031.43	12317.42
20	6769.89	7105.369	8272.762	9349.575	10439.51
25	5954.679	6249.76	7276.58	8223.726	9182.412
30	5362.029	5627.741	6552.365	7405.245	8268.515
35	4907.211	5150.385	5996.58	6777.117	7567.164
40	4544.534	4769.736	5553.392	6276.241	7007.898
45	4246.945	4457.401	5189.74	5865.255	6549.001
50	3997.294	4195.378	4884.668	5520.474	6164.027

Çizelge C.5 St sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Akış hızı (ml/dk)	St_d				
10	12554.1	13139.74	15104.2	17039.41	18923.5
15	9943.357	10407.21	11963.14	13495.91	14988.18
20	8427.393	8820.525	10139.24	11438.32	12703.08
25	7412.59	7758.382	8918.305	10060.95	11173.41
30	6674.839	6986.215	8030.694	9059.616	10061.36
35	6108.666	6393.631	7349.515	8291.162	9207.936
40	5657.193	5921.097	6806.335	7678.387	8527.406
45	5286.744	5533.367	6360.637	7175.585	7969.007
50	4975.97	5208.095	5986.735	6753.778	7500.56

Her bir sıcaklık ve akış hızı için (k_f) değerleri Eş.(C10), (C11) ve (C12) ile hesaplanmış ve Çizelge C.6'da sunulmuştur.

Çizelge C.6 Hesaplanan k_f değerleri.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	k_f (cm/sn)				
Akış hızı (ml/dk)					
10	34299.0	35883.0	41180.0	46411.8	51501.0
15	40749.3	42631.2	48924.1	55140.0	61185.9
20	46048.8	48175.5	55286.8	62311.2	69143.4
25	50629.7	52967.9	60786.7	68509.8	76021.7
30	54708.8	57235.4	65684.1	74029.5	82146.5
35	58413.1	61110.7	70131.4	79041.8	87708.5
40	61823.9	64679.1	74226.5	83657.3	92830.0
45	64997.4	67999.2	78036.8	87951.5	97595.1
50	67974.1	71113.3	81610.5	91979.4	102064.6

Bulunan k_f değerleri Eş.(C.1)'de (k_f) yerine konulmuş gözenek içerisinde adsorpsiyon olmadığı düşünülmüş, $\frac{1}{D_i}$ ifadesi ihmal edilerek eşitlik çözülmüş, k_{ads} farklı iki ϵ_p değerleri için hesaplanmış ve Çizelge C.7'de sunulmuştur.

Çizelge C.7 MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) ve adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) değerleri

Sıcaklık (°C)	K_E (cm ³ /g) ($\epsilon_p=0.1$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.1$)	K_E (cm ³ /g) ($\epsilon_p=0.25$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.25$)
35	0.00017	0.006	0.00024	0.003
50	0.00015	0.005	0.00023	0.002
100	0.00013	0.004	0.00020	0.002
150	0.00011	0.004	0.00018	0.001
200	-	0.0008	0.00007	1.7x10 ⁻⁸

C.1.1 $1/D_i$ İfadesi İhmal Edilmeden Yapılan Hesaplamalar

Etkin yayınlılık (D_i) bileşik yayınlılık (D_T)ye bağı olarak (τ) bükümlülük faktörü olmak üzere Eş.(C.13)'de verilmiştir (Doğu, 1986).

$$D_e = D_i = D_T \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (C.13)$$

Bileşik yayınlılık (D_T) değerinin A gazının B gazı içerisindeki moleküler yayınlılık katsayısı (D_{AB}) ve Knudsen yayınlılık sabiti (D_{KA}) arasındaki ilişki Eş.(C.14)'de verilmiştir.

$$\frac{1}{D_T} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad (C.14)$$

Knudsen yayınlılıksi (D_{KA}) gazların kinetik teorisinden türetilmiş sıcaklık (T) ve gözenek çapına (a) bağı olarak Eş.(C.15)'de verilmiştir (Doğu, 1986).

$$D_{KA} = 9700.a \left(\frac{T}{2.01588} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (C.15)$$

Her bir sıcaklık için D_{KA} değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamada Tablo 3'deki D_{AB} değerleri kullanılmıştır. MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait değerlerin hesaplanmasında $a= 8 \times 10^{-7}$ ve $\tau=3$ olarak alınmıştır. Bulunan D_{KA} , D_T ve D_i değerleri Çizelge C.8'de sunulmuştur.

Çizelge C.8 MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait D_{KA} , D_T ve D_i değerleri.

T (°C)	D_{KA}	D_T	D_i	$1/D_i$
35	0.096	0.090	0.021	48.333
50	0.098	0.093	0.021	47.059
100	0.106	0.100	0.023	43.384
150	0.112	0.108	0.025	40.470
200	0.119	0.114	0.026	38.081

Bulunan $1/D_i$ değerleri Eş.(C.1)'de yerine konulmuş (k_{ads}) değerleri hesaplanarak bir önceki yöntemle hesaplanan (k_{ads}) değerleri ile Çizelge C.9'da karşılaştırılmıştır. sunulmuştur.

Çizelge C.9 MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan $1/D_i$ ifadesi ve ihmal edilmesi ile hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) değerlerinin karşılaştırması.

Sıcaklık (°C)	1/D _i ifadesi ihmal edildiğinde		1/ D _i ifadesi hesaplandığında	
	k_{ads} (cm ³ /g.s)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	k_{ads} (cm ³ /g.s)	k_{ads} (cm ³ /g.s)
	($\epsilon_p = 0.1$)	($\epsilon_p = 0.25$)	($\epsilon_p = 0.1$)	($\epsilon_p = 0.25$)
35	0.006	0.003	0.006	0.003
50	0.005	0.003	0.005	0.003
100	0.004	0.003	0.004	0.003
150	0.004	0.001	0.004	0.001
200	0.0008	1.7×10^{-8}	0.0008	1.7×10^{-8}

Çizelge C.11'den de anlaşılacağı gibi her iki yöntemle elde edilen k_{ads} değerleri karşılaştırıldığında, $1/D_i$ ifadesi ihmal edildiğinde bulunan değerlerle ihmal edilmediğinde

bulunan değerler aynı çıkmıştır. Bu duruma Eş(C.1)'deki $\left[\frac{r_0^2 \epsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\epsilon} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_t r_0} \right) \right]$

ifadesi yol açmaktadır. Kullanılan adsorbentin çapının çok küçük olması bu değeri oldukça

küçük çıkarmaktadır. Eş.(C.1)'deki $\left[\frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{K_E^2}{k_{ads}} \right]$ ifadesinin değeri yanında hiçbir etki

göstermemektedir. Bulunan $1/ D_i$ ifadesi Eş(C.1)'de yerine konulmuş, eşitlikteki ifadeler sayısal olarak karşılaştırılmış ve Çizelge C.10'da sunulmuştur.

Çizelge C.10 MWCNT örnekleri için karşılaştırma.

$$\delta_1 = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \right] \left[\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{K_E^2}{k_a} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$$

	T,C ^o	k _f		
$\varepsilon_p=0.1$	35	34299-67974	0.33	$1.01x^{-10}$ - $5.58x^{-11}$
	50	35883-71113	0.46	$1.71x^{-10}$ - $9.38x^{-11}$
	100	41180-81610	1.16	$6.03x^{-11}$ - $3.33x^{-11}$
	150	46411-91979	1.18	$4.28x^{-11}$ - $2.37x^{-11}$
	200	51501-102064	1.38	$1.16x^{-11}$ - $8.85x^{-12}$
$\varepsilon_p=0.25$	35	34299-67974	0.13	$406x^{-11}$ - $2.23x^{-11}$
	50	35883-71113	0.18	$3.41x^{-11}$ - $1.88x^{-11}$
	100	41180-81610	0.46	$2.41x^{-11}$ - $1.33x^{-11}$
	150	46411-91979	0.47	$1.71x^{-11}$ - $9.47x^{-12}$
	200	51501-102064	0.55	$6.37x^{-12}$ - $3.54x^{-12}$

Bu karşılaştırmaya göre $\left[\frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$ ihmal edilebilecek kadar küçük

görülmektedir. $1/D_i$ ifadesinin sıfır alındığı durum için gözenek içerisinde adsorpsiyon olmadığı düşünülmüştür.

C.1.2 Reynolds Sayıları ile Hesaplanan (k_f) Değerleri ve Hesaplamalar

Carberry (1976)'dan faydalanılarak hesaplanmış olan Reynolds sayılarına karşılık gelen (j) değerleri belirlenmiş, Eş.(C.3)'den (k) çekilmiş ve Eş.(C.2)'de yerine (k_f) konularak hesaplamalar yapılmıştır.

$$j_d = \frac{k}{u_0} \varepsilon (Sc)^{\frac{2}{3}} \quad (C.3)$$

Eşitlik çözüldüğünde her bir sıcaklık için $\left(\frac{1}{D_i} \right)$ değerleri elde edilmiştir.

$1/D_i$ ile $5/k_f r_0$ değerleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon hızlı kabul edildiğinde Eş.(9)'daki k_{ads} terimi sıfır olarak alınmıştır.

Çizelge C.11 D_i ve k_f değerleri.

$$\delta_1 = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \right] \left[\frac{\rho_p K_E^2}{\varepsilon_p k_a} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p K_E}{\varepsilon_p} \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$$

T, C^0	D_i		k_f	$1/D_i$		$5/k_f R_p$
	$\varepsilon_p = 0.1$	$\varepsilon_p = 0.25$		$\varepsilon_p = 0.1$	$\varepsilon_p = 0.25$	
35	5.6×10^{-13}	5.69×10^{-12}	2086-4623	1.77×10^{12}	3.72×10^{11}	2995-1351
50	7.2×10^{-13}	1.71×10^{-12}	2880-1299	1.39×10^{12}	5.84×10^{11}	2880-1299
100	1.2×10^{-13}	5.46×10^{-13}	2445-5418	8.73×10^{12}	1.83×10^{12}	2556-1153
150	8.9×10^{-14}	4.24×10^{-13}	2295-1035	1.12×10^{13}	2.36×10^{12}	2295-1035
200	3.1×10^{-14}	1.50×10^{-13}	2973-6588	3.19×10^{13}	6.69×10^{12}	2102-948

Adsorpsiyonun hızlı olduğu varsayıldığında ve k_{ads} değeri ihmal edildiğinde bulunan D_i , k_f , $1/D_i$ ve $5/k_f R_p$ değerleri Çizelge C.11’de sunulmuştur.

C.2 SWCNT Örnekleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonuna Ait Hesaplamalar

Deneylerde kullanılmış olan adsorbent ve özellikleri Çizelge C.12’de sunulmuştur.

Çizelge C.12 Kullanılan adsorbent ve özellikleri.

Adsorbent	SWCNT
Adsorbent miktarı	0.44 g
ρ_{MWCNT}	0.94 g/cm ³
ϵ_b	0.79
R	0.7-1.2 nm
L	2-20 μ m

Her bir sıcaklık için ρ değerleri ve Reynolds sayıları hesaplanmış Çizelge C.13’de sunulmuştur.

Çizelge C.13 Reynolds sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
Akış hızı (ml/dk)	Re				
10	7.93 x10 ⁻⁸	7.29x10 ⁻⁸	5.60 x10 ⁻⁸	4.52 x10 ⁻⁸	3.74 x10 ⁻⁸
15	1.19 x10 ⁻⁷	1.09x10 ⁻⁷	8.40 x10 ⁻⁸	6.79 x10 ⁻⁸	5.60 x10 ⁻⁸
20	1.59 x10 ⁻⁷	1.464x10 ⁻⁷	1.12 x10 ⁻⁷	9.05 x10 ⁻⁸	7.47 x10 ⁻⁸
25	1.98 x10 ⁻⁷	1.82x10 ⁻⁷	1.40 x10 ⁻⁷	1.13 x10 ⁻⁷	9.34 x10 ⁻⁸
30	2.38 x10 ⁻⁷	2.19x10 ⁻⁷	1.68 x10 ⁻⁷	1.36 x10 ⁻⁷	1.12 x10 ⁻⁷
35	2.78 x10 ⁻⁷	2.55x10 ⁻⁷	1.96 x10 ⁻⁷	1.58 x10 ⁻⁷	1.31 x10 ⁻⁷
40	3.17 x10 ⁻⁷	2.92x10 ⁻⁷	2.24 x10 ⁻⁷	1.81 x10 ⁻⁷	1.49 x10 ⁻⁷
45	3.57 x10 ⁻⁷	3.28x10 ⁻⁷	2.52 x10 ⁻⁷	2.04 x10 ⁻⁷	1.68 x10 ⁻⁷
50	3.97 x10 ⁻⁷	3.65x10 ⁻⁷	2.80 x10 ⁻⁷	2.26 x10 ⁻⁷	1.87 x10 ⁻⁷

Dış kütle transfer katsayısının hesaplanması için her bir sıcaklık ve akış hızı için j_D (Eş.C.7) değerleri bulunması için Sc sayıları hesaplanmış, J_D ve St_d sayıları Çizelge C.14 ve C.15’de sunulmuştur.

Çizelge C.14 J_D sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	J_D				
Akış hızı (ml/dk)					
10	31469.79	33029.26	38455.89	43461.45	48527.99
15	24925.36	26160.52	30458.63	34423.24	38436.15
20	21125.24	22172.09	25814.91	29175.07	32576.17
25	18581.4	19502.19	22706.35	25661.89	28653.44
30	16732.05	17561.2	20446.46	23107.85	25801.66
35	15312.81	16071.62	18712.15	21147.79	23613.11
40	14181.08	14883.82	17329.19	19584.82	21867.94
45	13252.47	13909.19	16194.43	18302.36	20435.96
50	12473.44	13091.55	15242.46	17226.48	19234.66

Çizelge C.15 St_d sayıları.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	St				
Akış hızı (ml/dk)					
10	39174.69	41002.16	47132.22	53170.97	59050.21
15	31027.95	32475.38	37330.64	42113.57	46770.17
20	26297.43	27524.18	31639.21	35692.94	39639.6
25	23130.77	24209.8	27829.3	31394.9	34866.31
30	20828.64	21800.28	25059.54	28270.26	31396.18
35	19061.91	19951.13	22933.94	25872.32	28733.09
40	17653.1	18476.61	21238.97	23960.18	26609.52
45	16497.13	17266.71	19848.18	22391.2	24867.05
50	15527.37	16251.71	18681.43	21074.96	23405.27

Her bir sıcaklık ve akış hızı için (k_f) değerleri hesaplanmış ve Çizelge C.16’da sunulmuştur.

Çizelge C.16 Hesaplanan k_f değerleri.

(Sıcaklık C°)	35	50	100	150	200
	k_f (cm/sn)				
Akış hızı (ml/dk)					
10	51094	53454	61345	69139	76719
15	60703	63507	72881	82141	91147
20	68598	71766	82360	92824	103000
25	75422	78905	90553	102060	113250
30	81499	85262	97848	110280	122370
35	87017	91035	104470	117750	130660
40	92098	96351	110570	124620	138290
45	96825	101300	116250	131020	145390
50	101260	105940	121570	137020	152040

Bulunan k_f değerleri Eş.(C.1)’de (k_f) yerine konulmuş gözenek içerisinde adsorpsiyon olmadığı düşünülmüş, $(\frac{1}{D_i})$ ifadesi ihmal edilerek eşitlik çözülmüş, k_{ads} farklı iki ϵ_p değerleri için hesaplanmış ve Çizelge C.17’de sunulmuştur.

Çizelge C.17 SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_E) ve adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) değerleri.

Sıcaklık (°C)	K_E (cm ³ /g) ($\epsilon_p=0.1$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.1$)	K_E (cm ³ /g) ($\epsilon_p=0.25$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.25$)
35	0.00086	0.014	0.00070	0.009
50	0.00079	0.012	0.00063	0.008
100	0.00074	0.013	0.00058	0.008
150	0.00059	0.009	0.00044	0.005
200	0.00046	0.006	0.00030	0.003

C.2.1 $1/D_i$ İfadesi İhmal Edilmeden Yapılan Hesaplamalar

Her bir sıcaklık için D_{KA} değerleri Eş.(C.13) (C.14) ve (C.15) ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamada Çizelge C.3'deki D_{AB} değerleri kullanılmıştır. MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait değerlerin hesaplanmasında $a=8 \times 10^{-7}$, ve $\tau=3$ olarak alınmıştır. Bulunan D_{KA} , D_T ve D_i değerleri Çizelge C.18'de sunulmuştur.

Çizelge C.18 MWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait D_{KA} , D_T ve D_i değerleri.

T (°C)	D_{KA}	D_T	D_i	$1/D_i$
35	0.012	0.0012	3.16×10^{-4}	3161.03
50	0.00123	0.00123	3.24×10^{-4}	3086.62
100	0.00132	0.00132	3.48×10^{-4}	2871.95
150	0.00141	0.0014	3.71×10^{-4}	2696.64
200	0.00149	0.00149	3.92×10^{-4}	2549.97

Bulunan $1/D_i$ değerleri Eş.(C.1)'de yerine konulmuş (k_{ads}) değerleri hesaplanarak bir önceki yöntemle hesaplanan (k_{ads}) değerleri ile Çizelge C.19'da karşılaştırılmıştır. sunulmuştur.

Çizelge C.19 SWCNT örnekleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlardan $1/D_i$ ifadesi ve ihmal edilmesi ile hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) değerlerinin karşılaştırması.

Sıcaklık (°C)	1/D _i ifadesi ihmal edildiğinde		1/ D _i ifadesi hesaplandığında	
	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.1$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.25$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.1$)	k_{ads} (cm ³ /g.s) ($\epsilon_p=0.25$)
35	0.014	0.009	0.014	0.009
50	0.012	0.008	0.012	0.008
100	0.013	0.008	0.013	0.008
150	0.009	0.005	0.009	0.005
200	0.006	0.003	0.006	0.003

Çizelge C.20'den de anlaşılacağı gibi her iki yöntemle elde edilen k_{ads} değerlerinin karşılaştırıldığında $1/D_i$ ifadesi ihmal edildiğinde bulunan değerlerle ihmal edilmediğinde

bulunan değerler aynı çıkmıştır. Bu duruma Eş.(C.1)'deki $\left[\frac{r_0^2 \epsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$ ifadesi yol açmaktadır. Kullanılan maddenin çapının çok küçük olması bu değeri oldukça küçük çıkarmakta ve Eş.(C.1)'deki $\left[\frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{K_E^2}{k_{ads}} \right]$ ifadesinin hesaplamalardan elde edile değeri yanında hiçbir etki göstermediği bulunmuştur.

SWCNT örneklerinde yapılan hesaplamalara benzer şekilde $1/D_i$ ifadesinin ihmal edilmesi bulunması k_{ads} değerlerine herhangi bir etkide bulunmamıştır.

Çizelge C.20 SWCNT örnekleri için karşılaştırma.

$$\delta_l = \left[(1 - \epsilon_b) \epsilon_p / \epsilon_b \right] \left[\frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{K_E^2}{k_a} + \frac{r_0^2 \epsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$$

	T,C ^o	k _f		
$\epsilon_p=0.1$	35	51094-101260	2.40	9.9x10 ⁻¹³ -5.9x10 ⁻¹³
	50	53454-105940	0.99	8.1x10 ⁻¹³ -4.8 x10 ⁻¹³
	100	61345-121570	0.88	6.3 x10 ⁻¹³ - 3.8x10 ⁻¹³
	150	69139-137020	3.60	3.4 x10 ⁻¹³ - 2.0 x10 ⁻¹³
	200	76719-152040	5.80	1.8x10 ⁻¹³ -1.1x10 ⁻¹³
$\epsilon_p=0.25$	35	51094-101260	0.95	7.9x10 ⁻¹³ - 4.7 x10 ⁻¹³
	50	53454-105940	1.47	6.7x10 ⁻¹³ -4.0x10 ⁻¹³
	100	61345-121570	0.35	5.38x10 ⁻¹³ -3.22x10 ⁻¹³
	150	69139-137020	1.45	3.5x10 ⁻¹³ -2.08x10 ⁻¹³
	200	76719-152040	2.31	2.29x10 ⁻¹³ -1.39x10 ⁻¹³

Çizelge C.20'de verilen karşılaştırmaya göre $\left[\frac{r_0^2 \epsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$ ihmal

edilebilecek kadar küçük görünmektedir.

C.2.2 Reynolds Sayıları ile Hesaplanan (k_f) Değerleri

Carberry (1976) faydalanılarak hesaplanmış olan Reynolds sayılarına karşılık gelen (j) değerleri belirlenmiş, Eş.(C.3)'den (k) çekilmiş ve Eş.(C.2)'de yerine (k_f) konularak hesaplamalar yapılmıştır. Eşitlik çözümlendiğinde her bir sıcaklık için değerleri elde $\left(\frac{1}{D_i}\right)$ edilmiştir.

$1/D_i$ ile $5/k_f r_0$ değerleri karşılaştırılmış ve Çizelge C.21'de verilmiştir. Adsorpsiyon hızlı kabul edildiğinde Eş.(C.1)'deki k_{ads} terimi sıfır olarak alınmıştır

Çizelge C.21 D_i ve k_f değerleri.

$$\delta_1 = \left[(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p / \varepsilon_b \right] \left[\frac{\rho_p K_E^2}{\varepsilon_p k_a} + \frac{r_0^2 \varepsilon_p}{10} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_E \right)^2 \left(\frac{1}{D_i} + \frac{5}{k_f r_0} \right) \right]$$

T, C°	D_i		k_f	$1/D_i$		$5/k_f r_0$
	($\varepsilon_p=0.1$)	($\varepsilon_p=0.25$)		($\varepsilon_p=0.1$)	($\varepsilon_p=0.25$)	
35	2.4×10^{-17}	4.7×10^{-17}	5572-12348	4.23×10^{16}	2.14×10^{16}	8.9×10^4 - 4.05×10^4
50	1.3×10^{-17}	2.7×10^{-17}	5795-12843	7.78×10^{16}	3.77×10^{16}	8.6×10^4 - 3.89×10^4
100	4.7×10^{-17}	1.0×10^{-17}	6529-14471	2.11×10^{16}	9.84×10^{16}	7.7×10^4 - 3.46×10^4
150	6.9×10^{-18}	1.8×10^{-17}	7271-16114	1.45×10^{17}	5.65×10^{16}	6.9×10^4 - 3.1×10^4
200	2.6×10^{-18}	8.1×10^{-18}	7940-17595	3.92×10^{17}	1.23×10^{17}	6.3×10^4 - 2.8×10^4

Bulunan $1/D_i$ ifadesi $5/k_f r_0$ ifadesinden oldukça büyüktür. Bu durumda $5/k_f r_0$ kontrol edicidir.

ÖZGEÇMİŞ

Sefa KOCABAŞ, 1971 yılında Karabük’te doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini TED Karabük Koleji’nde tamamladı; 1994 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu; 2000 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisansını tamamladı; aynı yıl Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda doktora yapmaya hak kazandı; 1996 yılından beri Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Uzman olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
67100, ZONGULDAK

Tel: (372) 257 4010
Faks: (372) 257 4181
E-posta: sefakocabas@gmail.com