

**GÖZENEKLİ BAZI NANO MALZEMELERİN AKIŞKAN
(GAZ/SIVI) DEPOLAMA POTANSİYELLERİ ÜZERİNE
AR-GE ÇALIŞMALARI**

**R&D STUDIES ON FLUID (GAS/LIQUID) STORAGE
POTENTIAL OF SOME POROUS NANOMATERIALS**

GÖZDE BAYAZİT SEKİTMEN

PROF. DR SEMRA İDE

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Kızım Peren Ayşe'ye ithaf ediyorum.

ÖZET

GÖZENEKLİ BAZI NANO MALZEMELERİN AKIŞKAN (GAZ/SIVI) DEPOLAMA POTANSİYELLERİ ÜZERİNE AR-GE ÇALIŞMALARI

Gözde BAYAZİT SEKİTMEN

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semra İDE

Haziran 2023, 118 sayfa

Bu tez çalışmasında, günümüzün önemli ihtiyaçlarından biri olan enerji depolamaya ve çevre kirliliği sorunlarına çözüm olma potansiyeline sahip, gözenekli doğal ve yapay nano malzemelerde akışkanların depolanması konusu çalışılmıştır. Kazakistan Maitobinsky bölgesinden çıkarılan doğal zeolit çeşitleri, ülkemizde yetişen tavuk, deve kuşu ve güvercin yumurtalarının kabukları ile, 410-450-500 °C sıcaklıklarda kimyasal yollarla sentezlenen, mikro ve nano ölçekli büyüklüklere sahip gözenekli metal oksit malzemeler (SiO₂, TiO₂, MnO₂ ve CeO₂) bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Sentez sıcaklığı farklılıklarının metal oksit nano yapılar üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Örneklerin, ilk aşamada nano morfolojileri belirlenmiş, ardından akışkan depolama için uygun morfolojilere sahip olanların, H₂, CO₂, N₂ ve H₂O tutma potansiyelleri incelenmiştir. Analizler sonucunda, incelenen malzemelerin, 1-3B basit morfolojilerinin yanında; çekirdek-kabuk, fraktal, eliptik silindir gibi karmaşık yapı modellerine sahip olabildikleri gösterilmiştir. Bu çalışmalar, odaklanılan gözenekli malzemelerin; küresel ısınmanın baş nedenlerinden olan metanı, çevre kirliliğinde önemli rol oynayan karbon temelli gazları, içme sularında karşılaşılan toksik kimyasalları (arsenik, cıva, krom,

kurşun, siyanür, nikel vb.), tutma ve depolama özelliklerine sahip olabileceklerine işaret etmektedir. Ayrıca, bu malzemelerin enerji depolama amaçlı olarak da kullanılabilirleri ve hidrojen depolama özelliklerinin var olduğu bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir. Bu bağlamda çalışılan malzemelerin akışkan tutma özellikleri, literatürde ilk kez elektron yoğunluğu farkına kadar hassas yapısal bulgular barındıracak şekilde, X-Işını saçılma (SAXS: Küçük Açık X-Işını Saçılması ve WAXS: Geniş Açık X-Işını Saçılması) yöntemleri ile ağırlıklı olarak belirlenmiştir. Gözenekli yapılarda depolanan akışkan miktarları, gözenek elektron yoğunluğu farkı-yüzey alanı değişimleri ile ilişkilendirilmiş ve üç boyutlu olarak *ab-initio* yöntemler ile görselleştirilmiştir. SAXS yöntemi ile, literatürde ilk kez bu çalışmada malzemelerin akışkan depolama potansiyelleri, jirasyon yarıçapları mertebesinde belirlenmiştir. Buna göre, klinoptilolit yapıda olduğu belirlenen doğal zeolitinin hacimce en fazla % 17,2 azot, %7,1 hidrojen ve %20,7 su tutma potansiyeli olduğu sonucunda varılmıştır. Yumurta kabukları da benzer şekilde incelendiğinde, tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtası kabuklarının sırasıyla hacimce en fazla hidrojen tutma potansiyellerinin % 24,0 % 20,3 ve % 16,9 olduğu anlaşılmıştır. Metal oksitlerden 410-500°C 'de sentezlenen TiO₂'lere odaklanılmış ve CO₂, H₂, su buharı depolama potansiyelleri olduğu sonucuna varılmıştır. Hidrojen depolama potansiyeli en fazla bulunan örnek ise hacimce % 24,9 ile 410°C 'de sentezlenen TiO₂ olmuştur. Bu bulgular Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı (FTIR) spektrometresi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri ile de moleküler ve mikroskobik ölçekte desteklenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, SAXS ve WAXS yöntemleri kullanılarak eş zamanlı incelen örneklerin endüstriyel uygulamalar için yapısal yoğunluk dalgalanmaları takip edilebilmiştir. Ayrıca bu yöntemle, malzemelerin üretiminde ve kullanım öncesinde standardizasyon ve kalite çalışmalarının da yapılabileceği vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gaz depolama, hidrojen depolama, SAXS-WAXS, nanoskopik analizler, metal oksit mikroküreler, zeolitler, yumurta kabukları.

ABSTRACT

R&D STUDIES ON FLUID (GAS/LIQUID) STORAGE POTENTIAL OF SOME POROUS NANOMATERIALS

Gözde BAYAZİT SEKİTMEN

Doctor of Philosophy, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Semra İDE

June 2023, 118 pages

In this thesis, the storage of fluids in porous natural and artificial nanomaterials, which have the potential to be a solution to energy storage and environmental pollution problems, which is one of the essential needs of today, is examined. Varieties of natural zeolite extracted from the Maitobinsky region of Kazakhstan, the shells of chicken, ostrich, and pigeon eggs are grown in our country, and porous metal oxide materials (SiO_2 , TiO_2 , MnO_2 ve CeO_2) with micro and nano-scale sizes, which are chemically synthesized at temperatures of 410-450-500 °C, were investigated within the scope of this thesis. The effects of synthesis temperature differences on metal oxide nanostructures were determined. In the first stage, the nano morphologies of the samples which have suitable morphologies for fluid storage were determined, then the H_2 , CO_2 , N_2 , and H_2O sorption potentials of these samples were examined. As a result of the analyses, besides the 1-3D simple morphologies of the examined materials; it has been shown that they can have complex structure models such as a core-shell, fractal, and elliptical cylinder. It

indicates that, the porous materials focused on these studies; can have the properties of sorbing and storing methane, which is one of the main causes of global warming, carbon-based gases that play an important role in environmental pollution, and toxic chemicals (arsenic, mercury, chromium, lead, cyanide, nickel, etc.) which are found in drinking water. In addition, it has been shown by the studies carried out within the scope of this thesis that these materials can be used for energy storage and have hydrogen storage properties. In this context, the fluid-holding properties of the studied materials have been determined for the first time in the literature by X-Ray scattering (SAXS: Small Angle X-Ray Scattering and WAXS: Wide Angle X-Ray Scattering) methods, including sensitive structural findings up to the electron density difference. The amount of stored fluid in the porous structures was associated with the difference between pore and electron density, surface area changes, and visualized in three dimensions by *ab-initio* methods. For the first time in the literature, the fluid storage potentials of the materials were determined in the range of their radius of gyration (R_g), with the SAXS method. Accordingly, it was concluded that the natural zeolite, which was determined to be in clinoptilolite structure, had a maximum of 17.2% nitrogen, 7.1% hydrogen, and 20.7% water holding potential by volume. When the egg shells were examined similarly, it was understood that the chicken, pigeon, and ostrich egg shells had respectively 24.0 % 20,3 % and 16.9 % max. hydrogen storage potentials by volume. Focused on TiO_2 synthesized at 410-500°C and was concluded that they have CO_2 , H_2 , and water vapor storage potential. The highest hydrogen storage potential was determined TiO_2 sample with 24.9% by volume, which was synthesized at 410°C. These findings were supported by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometry and scanning electron microscopy (SEM) measurements at molecular and microscopic scales. As a result of these studies, structural density fluctuations for industrial applications of simultaneously examined samples could be traced with SAXS and WAXS methods. Furthermore, it was emphasized that standardization and quality studies could be carried out with this method in the production of materials and before use.

Keywords: Gas storage, hydrogen storage SAXS, WAXS, nanoscopic analyses, Metal oxide microspheres, Zeolites, Eggshells.

TEŞEKKÜR

Beni SWAXS grubuna kabul eden, çalışmalarım boyunca yönlendiren, bilgi birikimlerini benimle paylaşan ve bana her zaman maddi manevi destek olan, idolüm, biricik hocam Prof. Dr. Semra İDE'ye,

Tez izleme komitelerimde bilgi ve tavsiyeleriyle bana destek olan, tezimde kullandığım metal oksitlerin, kendi araştırma grubu tarafından sentezlenmesini sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL'e ve doktora öğrencisi Rukiye BABACAN TOSUN'a,

Tez izleme komitelerimde, bilgi ve tavsiyeleriyle bana destek olan ve yüreklendiren kıymetli hocam Prof. Dr. İlkey ERDOĞAN ORHAN'a,

Tez savunmamdaki katkı ve destekleri için değerli jüri üyesi hocalarım Prof. Dr. Necati HANÇERLİOĞLU'na ve Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN'a

Tezde kullandığım deve kuşu yumurta kabuklarını temin eden Dr. Öğr. Üy. Gözde KOŞARSOY AĞÇELİ'ye,

Zeolit örneklerinin temini için Zhansugurov Üniversitesi'nden Prof. Dr. Erkin TOKPANOV'a, Prof. Dr. Yerlan ANDESBAYEV'e, analizlere katkıları için Dr. Ezgi ÖĞÜN ve Prof. Dr. Selim SANİN'e,

Tezdeki gaz depolama çalışmalarına yardımlarından dolayı kıymetli hocam Prof. Dr. Akın BACIOĞLU'na,

Tezdeki FTIR ölçümlerine yardımlarından dolayı kıymetli hocam Prof. Dr. Sevgi BAYIRLI'ya,

Temiz Tükenmez Enerjiler ABD'da yüksek lisansa kabulüm ile başlayan bu yolda, benden desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Aynur ERAY'a,

Doktora eğitimimin ilk dönemlerinde, bana kattığı deneysel tecrübeler için Hacettepe Üni. Fizik Müh Bölümü SNTG laboratuvarındaki hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Yardımları ve arkadaşlıkları için SWAXS Araştırma grubundaki Dr. Ahmet Bayırlı, Onurcan Bülbül ve diğer tüm ekip arkadaşlarıma,

Tez projemi bir iş fikrine dönüştürmemde eğitimleriyle destek olan ve tezimden çıkan projeyi, düzenledikleri ulusal proje yarışmasında birinciliğe layık gören **Ankara Kalkınma Ajansı**'na,

Doktora eğitimim sırasında, 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Bursu ve 1001 Araştırma Projesi Bursu desteklerini sağlayan **TÜBİTAK**'a ve 100/2000 YÖK Doktora Bursu desteği sağlayan **YÖK**'e,

Hayatım boyunca yanımda olan, başarımlarım ve mutluluğum için her türlü imkânı sağlayan, doktora süresince kızımın bakımında desteklerini esirgemeyen aileme (**anneme, babama**, kardeşime ve eşime)... *yürekten teşekkürlerimi sunarım.*

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Nanoteknoloji ve Akışkan Depolama.....	3
2.2. Enerji Depolama ve Nanoteknolojinin Enerji Depolamadaki Yeri.....	7
2.3. Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Depolama Yöntemleri.....	9
2.4. Zeolitler ve Akışkan Depolama.....	16
2.5. Yumurta Kabukları ve Akışkan Depolama.....	18
2.6. Metal Oksitlerin (SiO ₂ , TiO ₂ , MnO ₂ ve CeO ₂) Kullanım Alanları ve Enerji Depolamadaki Yerleri.....	20
3. KULLANILAN YÖNTEMLERLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ	22
3.1. Küçük-Geniş Açılı X-Işını Saçılma (SAXS-WAXS) Yöntemi.....	22
3.1.1. X-Işınları Oluşumu ve Kaynakları.....	23
3.1.2. Küçük Açılı X-Işını Saçılma (SAXS) Yöntemi.....	24
3.1.3. Geniş Açılı X-Işını Saçılması (WAXS) Yöntemi.....	26
3.1.4. SAXS Grafiğinin İncelenmesi.....	27
3.1.5. Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (PDDF)	27
3.1.6. Form ve Yapı Faktörü	28

3.1.7. Küçük, Orta ve Büyük q Bölgeleri	29
3.1.8. Saçılmada Kontrast	32
3.1.9. Elektron Yoğunluğu Dağılımı	32
3.1.10. Diğer X-Işını Saçılma Yöntemleri ve Sinkrotron Sinkrotron Işın SAXS Demet Hatları.....	33
3.2. Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı (FTIR) Spektroskopisi	34
3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS)	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1.Yapısal X-Işınları Saçılma (SAXS-WAXS) İncelemeler	37
4.1.1. X-Işını Tüpü	38
4.1.2.Kolimasyon sistemi.....	39
4.1.3.Örnek tutucular	40
4.1.4.Vakum sistemi	41
4.1.5. Dedektörler	41
4.1.6. Demet Durdurucu ve Filtreler	42
4.1.7. SWAXS Sisteminin Arayüzü ve Yazılımı	43
4.1.8. Analiz için Kullanılan Programlar	44
4.2. Spektroskopik İncelemeler (FTIR)	51
4.3. Mikroskopik İncelemeler	37
4.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu-SEM ve Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi-EDS	52
4.3.2. Optik Mikroskop.....	53
4.4. Pelet Hazırlama	53
4.5. Akışkan Depolama Deney Düzeneği.....	54

4.6. Zeolitlerin İncelenmesi	55
4.7. Yumurta Kabuklarının İncelenmesi.....	56
4.8. Metal Oksitlerin Sentezlenmesi ve İncelenmesi	57
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	588
5.1. Zeolitlerle İlgili Bulgular	58
5.1.1. Zeolitlerin SAXS Analizleri.....	58
5.1.2. Zeolitlerin Elektron Yoğunluğu Haritaları.....	62
5.1.3. ZeolitlerinWAXS Analizleri	63
5.1.4.Zeolitlerin Farklı Ölçeklerdeki Bulgularının Değerlendirilmesi.....	67
5.2. Yumurta Kabuklarıyla İlgili Bulgular	68
5.2.1. Yumurta Kabuklarının SAXS Analizleri	68
5.2.2. Yumurta Kabuklarının Elektron Yoğunluğu Haritaları.....	70
5.2.3. Yumurta Kabuklarının WAXS Analizleri.....	71
5.2.4. Yumurta Kabuklarının Farklı Ölçeklerdeki Yapısal, Spektroskopik ve Mikroskobik Bulgularının Değerlendirilmesi	72
5.3. Metal Oksitlerle İlgili Bulgular	74
5.3.1. Metal Oksitlerin SAXS Analizleri	74
5.3.2. Metal Oksitlerin Gaz Depolama Potansiyelleri.....	81
5.3.3. Metal Oksitlerin WAXS Analizleri	83
5.3.4. Metal Oksitlerin Farklı Ölçeklerdeki Yapısal,Spektroskopik ve Mikroskobik Bulgularının Değerlendirilmesi	84
6. YORUM.....	91
7. KAYNAKLAR	98
EKLER	111
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar.....	111
EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler	111

EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	115
ÖZGEÇMİŞ	118

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Absorbsiyon ve Adsorbsiyon.	4
Şekil 2.2. CO ₂ yakalama-tutma yöntemleri.	5
Şekil 2.3. Nano boyuta indikçe artan yüzey alanının şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4. IUPAC'a göre gözenekli malzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.5. Enerji depolama yöntemlerinin sınıflandırılması	7
Şekil 2. 6. Hidrojen üretim yöntemleri ve bunları temsil eden renkler	10
Şekil 2.7. Hidrojen depolama yöntemleri.....	11
Şekil 2.8. Hidrojen depolama yöntemleri ve DOE hedeflerindeki yerleri	13
Şekil 2.9. Hidrojenin küçük gözeneklerde depolanmasının teorik olarak gösterimi	15
Şekil 2.10. Zeolitlerin temel uygulamaları	16
Şekil 2.11. (a) Zeoliti oluşturma Al ve Si için bağ durumları, (b) zeolitin birim bloğunu oluşturan Si-O yapısı, (c) ikincil yapı birimi ve (d) zeolitin kafes yapısı.	17
Şekil 2.12. En yaygın kullanılan zeolitlerin temel yapıları	17
Şekil 2.13. Yumurta kabuğu yapısının şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.1. X-ışını tüpünün şematik gösterimi	24
Şekil 3.2. SAXS-WAXS Yöntemiyle incelenebilen örnek boyutları.....	25
Şekil 3.3. SWAXS deneyi çalışma prensibi	27
Şekil 3.4. SAXS Eğrisinin Fourier Dönüşümü ile Elde Edilen Yapısal Bilgiler.....	28
Şekil 3.5. Form ve yapı faktörlerinin toplam saçılmaya etkisi	29
Şekil 3.6. Örnek bir SAXS grafiği ve farklı q bölgeleri için elde edilebilecek bulgular.	31
Şekil 3.7. Babinet prensibi ve kontrastın çekirdek-kabuk modele etkisi	32
Şekil 3.8. Tayland'daki Sinkrotron Işını Araştırma Enstitüsü'nde (Synchrotron Light Research Institute-SLRI) kurulu bir demet hattı görünümü.....	34
Şekil 3.9. SAXS demet hattının şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.10. CO ₂ 'nin simetrik ve asimetrik titreşim hareketleri.....	35
Şekil 3.11. Moleküllerin eğilme hareketleri	35
Şekil 3.12. SEM ve EDS'nin temel şematik gösterimi	36
Şekil 4.1. Hacettepe Üniversitesi, Fizik Müh. Bölümü, X-Işınları Laboratuvarı'ndaki HECUS tipi SWAXS sistemi	37
Şekil 4.2. HECUS kamera bloğunun temel bileşenleri	38

Şekil 4.3. Çizgi kolimasyon sistemi ve yayılma etkisi.....	39
Şekil 4.4. Örnek tutucular(orta) ve tutucuların yerleştirildiği hazne (sağ-sol)	40
Şekil 4.5. Kapiler tüplerde örnek hazırlama yöntemi.....	40
Şekil 4.6. Vakum ve dedektör sistemleri	41
Şekil 4.7. Demet durdurucu ve filtre konumlarını ayarlamak için kullanılan arayüz	42
Şekil 4.8. Ölçümler sırasında sistem arayüzü ve SAXS-WAXS eğrileri.....	43
Şekil 4.9. EasySWAXS programının arayüzü ve jirasyon yarıçapı hesabı	44
Şekil 4.10. IGOR Pro. Programında şekillenimlerin belirlenmesi adımları	45
Şekil 4.11.IGOR Pro. Programında uzaklık dağılım fonksiyonunun belirlenmesi adımları.....	46
Şekil 4.12. DAMMIN Programının arayüzü ve analiz adımları	47
Şekil 4.13. RAW Programının arayüzü ve analiz adımları.....	48
Şekil 4.14. DENSS Programı ile elektron yoğunluğu haritalamanın temelleri	49
Şekil 4.15. DENSS Programının arayüzü (üst) ve online sunulan analiz sonuçları (alt).....	50
Şekil 4.16. Kullanılan FTIR cihazları (HÜNİTEK'teki (a), Kızılötesi Laboratuvarı'ndaki (b)) ve ATR çalışma prensibi (c)	51
Şekil 4.17. HÜNİTEK'te bulunan Tescan marka GAIA3 model SEM ve Oxford XMax 150 model EDS.....	52
Şekil 4.18. Optik mikroskop	53
Şekil 4.19. Pres makinesi ve pelet hazırlama aşamaları	54
Şekil 4. 20. Peletin SAXS örnek tutucusuna yerleştirilmiş hali.....	54
Şekil 4. 21. Gaz depolama sistemi.....	55
Şekil 4.22. Kazakistan'ın Maitobinsky bölgesinden çıkarılan (a) ve Taza Su Firması'na getirilen (b) doğal zeolitler	55
Şekil 4.23. Zeolit örnekler ve SAXS ölçümleri için hazırlanmış halleri.....	56
Şekil 4.24. İncelenen yumurta kabukları (Kuş -yumurta görselleri temsilidir)	57
Şekil 5. 1. Doğal zeolitlerin işlem görmeden önceki hallerine ait SAXS eğrileri.....	58
Şekil 5.2. Dört farklı zeolit grubunun kendi aralarında işlemsiz, sulu, azotlu ve pelet halleri için karşılaştırmalı SAXS eğrileri	59
Şekil 5.3. Z1 kodlu zeolitinin toz ve sulu hallerinin uzaklık dağılım fonksiyonları- PDDs (a,b) ile gözenek morfolojileri (c,d).....	60
Şekil 5.4. Z1 kodlu zeolitinin hidrojenli, azotlu ve pelet hallerinin SAXS eğrileri	60

Şekil 5.5. Z1 kodlu zeolitin toz (a), sulu (b), pelet (c), azotlu (d) ve hidrojenli (e) hallerinin uzaklık dağılım fonksiyonları (PDDF) ile 3B morfolojileri (mor topçuklar) ..61	61
Şekil 5.6. Z1 kodlu zeolitin toz, sulu, pelet, azotlu ve hidrojenli hallerinin nano boyuttaki şekillenimlerine ait uyum grafikleri.....62	62
Şekil 5.7. Z1 kodlu zeolitin toz, pelet, hidrojenli, azotlu ve sulu hallerinin farklı yönlerden elde edilmiş 3B elektron yoğunluğu haritaları63	63
Şekil 5.8. Z1 zeolitin pelet ve gaz depolanmış halleri için WAXS eğrileri (Klinoptilolite ait pikler indislenmiştir)64	64
Şekil 5.9. Zeolitlerin pelet ve azot depolanmış halleri için WAXS eğrileri (sol: Z1,Z3,Z4; sağ: Z2) (Klinoptilolite ait pikler indislenmiştir)64	64
Şekil 5.10. Zeolitlerin yüzeylerine ait optik mikroskop görüntüleri.....66	66
Şekil 5.11. Zeolitlere ait SEM görüntüleri.....66	66
Şekil 5.12. Zeolitlerin EDX ile elde edilen, kütlece elementel içerik yüzdeleri.....67	67
Şekil 5.13. Zeolit örneklerinin elementel olarak haritalanmış hali67	67
Şekil 5.14. Tavuk yumurtasının kabuklarının zarlarına, zarlarından ayrılan kabuklara ve kabukların hidrojenlenmiş hallerine ait SAXS eğrileri (a:TYK, b:GYK, c:DYK).....68	68
Şekil 5.15. Kabukların hidrojenlenmeden önceki ve sonraki hallerine ait uzaklık dağılım fonksiyonları (PDDF), jirasyon yarıçapları ve 3B <i>ab-initio</i> modelleri.....69	69
Şekil 5. 16. Yumurta kabuklarının ve hidrojenli hallerinin elektron yoğunluğu haritaları.....70	70
Şekil 5. 17. Yumurta kabuklarının ve hidrojenli hallerinin 3B <i>ab-initio</i> modelleri71	71
Şekil 5.18. Güvercin yumurtası kabuğu ve hidrojenlenmiş hali için WAXS eğrileri.....72	72
Şekil 5.19 Yumurta kabuklarının SEM fotoğrafları (10µm ve 5µm'lik büyütme oranlarında).....73	73
Şekil 5. 20. Yumurta kabuklarına ait FTIR eğrileri (pik değerleri ile).....73	73
Şekil 5. 21. Yumurta kabuklarına ait FTIR eğrileri (analizleri ile).....74	74
Şekil 5. 22. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin SAXS eğrileri ..75	75
Şekil 5. 23. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen CeO ₂ 'lerin PDDF'leri, 3B <i>ab-initio</i> modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları.....76	76
Şekil 5. 24. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen SiO ₂ 'lerin PDDF'leri, 3B <i>ab-initio</i> modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları.....76	76
Şekil 5. 25. Yumurta kabuklarına ait FTIR eğrileri (analizleri ile).....77	77

Şekil 5.26. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen TiO ₂ 'lerin PDDF'leri, 3B <i>ab-initio</i> modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları.....	78
Şekil 5.27. Metal oksitlerin farklı sentez sıcaklıkları için jirasyon yarıçapları değişimi	78
Şekil 5.28. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin Porod-Debye eğrileri	80
Şekil 5. 29. 410°C'deki TiO ₂ 'nin toz hali, pelet hali ve bu peletlere CO ₂ , H ₂ ve su buharı depolanan halleri için elektron yoğunlukları haritaları, 3B <i>ab-initio</i> modelleri ve jirasyon yarıçapları	81
Şekil 5. 30. 500°C'deki TiO ₂ 'nin toz hali, pelet hali ve bu peletlere CO ₂ , H ₂ ve su buharı depolanan halleri için elektron yoğunlukları haritaları, 3B <i>ab-initio</i> modelleri ve jirasyon yarıçapları	82
Şekil 5. 31. Metal oksitlerin WAXS eğrileri (MnO ₂ -450°C ; SiO ₂ , TiO ₂ ve CeO ₂ 500°C için)	83
Şekil 5. 32. 410-450-500 °C'de sentezlenen TiO ₂ 'lerin FTIR eğrileri.....	84
Şekil 5. 33. 410-450-500 °C'de sentezlenen CeO ₂ 'lerin FTIR eğrileri.....	85
Şekil 5. 34. 410-450-500 °C'de sentezlenen SiO ₂ 'lerin FTIR eğrileri.....	87
Şekil 5. 35. 410-450-500 °C'de sentezlenen MnO ₂ 'lerin FTIR eğrileri.....	88
Şekil 5. 36. Farklı büyütme için tüm metal oksitlere ait SEM görüntüleri.....	90
Şekil 6.1. Hacimce hidrojen depolama potansiyelleri	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı gözenekli yapılar, hidrürler ve hidrojen depolama özellikleri.....	14
Çizelge 2.2. Metal oksitlerin genel fizikokimyasal özellikleri ve kristal yapı modelleri	20
Çizelge 3.1. Şekillenişleri belirlemek için kullanılan formüller ve yapı faktörleri.....	30
Çizelge 5.1. Z1 pelet-azotlu-hidrojenli örneklerin WAXS piklerinin konumları ve düzlemler arası mesafeler	65
Çizelge 5.2. TiO ₂ 'ler için FTIR piklerinin dalga sayıları	85
Çizelge 5.3. CeO ₂ 'ler için FTIR piklerinin dalga sayıları	86
Çizelge 5.4. SiO ₂ 'ler için FTIR piklerinin dalga sayıları	87
Çizelge 5.5. MnO ₂ 'ler için FTIR piklerinin dalga sayıları	88
Çizelge 6.1. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen tüm metal oksit örnekleri için şekillenimler	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

R_g	Jirasyon yarıçapı
E_0	Sıfır noktasındaki enerji
ε	Derinlik
ε_{fs}	Düz yüzeyin derinliği
d	Giriş gözenek yarıçapı
σ	Moleküler kinetik yarıçapı
λ	de Broglie dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ΔH°	Adsorpsiyon entalpisi
r	Yarıçap
σ	Moleküler boyut
q	Saçılma vektörü
$I(q)$	Saçılma şiddeti
$P(q)$	Form faktörü
$S(q)$	Yapı faktörü
$\rho(r)$	Radyal elektron yoğunluk dağılımı
2θ	Bragg yansıma açısı
Z	Atom numarası

Kısaltmalar

2B	2 Boyutlu
3B	3 Boyutlu
ASA	Genlik Spektrum Analizi
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
CCS	Karbon yakalama ve depolama
COG	Gravite merkezi
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	Doğru Akım
DENSS	Density from Solution Scattering (Çözelti Saçılmasından Gelen Yoğunluk)
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DOE	Amerika Enerji Enstitüsü
DNA	Deokisribo Nükleik Asit
DYK	Devekuşu Yumurtası Kabuğu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX)
FES	Volan enerji depolama
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GYK	Güvercin Yumurtası Kabuğu
IUCR	Uluslararası Kristalografi Birliği
IUPAC	Uluslararası Kimya Birliği
LOHC	Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcıları
MCM	Maddenin mobil bileşimi
MOF	Metal-Organik Yapı
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PDDF	Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (Pair Distance Distribution Function)
PSD	Konum duyarlı dedektör

RNA	Ribo Nükleik Asit
RT	Oda Sıcaklığı
SAS	Küçük Açık Saçılması
SAXS	Küçük Açık X-Işını Saçılması
SBA	Santa Barbara Amorfları
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SLRI	Sinkrotron Işını Araştırma Enstitüsü
SR	Sinkrotron
TPF	Şeffaf Birincil Işın Durdurucu
TYK	Tavuk Yumurtası Kabuğu
WAXS	Geniş Açık X-Işını Saçılması
XRD	X-Işınları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Artan enerji ihtiyaçlarına, çevre kirliliği ve küresel ısınma problemlerine çözüm olabilecek temiz ve tükenmez enerji kaynaklarının kullanımı günümüzde giderek yaygınlaşmaktadır. Güneş, rüzgâr gibi kaynaklarda üretilen temiz enerjilerin ulaşım araçlarında yakıt olarak kullanılmasındaki zorluklar ve bu sistemlerde üretilen enerjinin depolanmasındaki problemler de hidrojen gibi alternatif akışkanları depolamanın önemini giderek arttırmaktadır. Yenilenebilir enerji sistemlerinin depolamasında kullanılan akülerin maliyetleri ve hacimleri oldukça fazla olduğundan hidrojeni küçük hacimlerde depolamak ya da atık ısıyı uzun süre tutabilen sıvılar ile ısıl depolama yaparak bu sistemlerde güneşli günlerde fazlaca üretilen enerjiyi depolamak için kullanmak alternatif bir çözüm olmuştur.

Enerji ihtiyacının giderek arttığı günümüzde, yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi ve depolanması uygulamaları gelecek vadeden çözümlerdir. Bilimsel ve teknolojik açıdan ön görüldüğü üzere, küresel ısınmaya karşı, fosil yakıtların tüketiminin azaltılması için elektrikli araba kullanımı Avrupa başta olmak üzere bir çok ülkede zorunlu hale gelecektir (Rietman, Hüger ve Lieven, 2020; Blumberg, Broll ve Weber, 2022). Ülkemizde de yaygınlaşması planlanan elektrikli arabalar için de enerji depolama durumu, kritik bir durum olarak dikkat çekmektedir. Elektrikli arabalar başta olmak üzere, elektriğe kablosuz ihtiyaç duyan tüm sistemler için kullanım zorunluluğu olan bataryalar ve yakıt pilleri ayrıca önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında odaklanılan, hidrojen depolama ve kullanma ilkesine göre çalışan hidrojen yakıt pillerinin yaygınlaşma potansiyeli de oldukça yüksektir.

Tüm bu sebeplerle azalan petrol ve kömür yakıtlarının yerine geçebilecek çözümlerden biri de hidrojendir. Çünkü hidrojen; bilinen en hafif gazdır ve iyi bir enerji taşıyıcısıdır. Yeşil hidrojen üretimi olarak tanımlanan yöntemlerle üretildiğinde çevreye zararı yoktur. En yaygın kullanılan yakıtlar ile kıyaslandığında birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Örneğin 1 kg hidrojen yaklaşık 2 kg doğal gaz veya 3 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir (Uzunoğlu M.,2018). Yakılarak enerji kaynağı olarak kullanılabilirdiği gibi yakıt pillerinde enerji taşıyıcısı olarak da kullanılabilir. Bütün bunların uygulanabilmesi için de Amerikan Enerji Enstitüsü'nün (DOE) belirlediği -40 -

+60 °C sıcaklık ve 5-12 bar H₂ basıncı aralıklarındaki değerlerde depolanabilmesi gerekmektedir (US DOE, 2017; Boateng E. ve Chen A., 2019; Ali N.A., Ismail M., 2021)

Bu tez kapsamında elektrikli araçlarda kullanımı başta olmak üzere çeşitli enerji depolama ve çevre uygulamaları için gelecek vadeden akışkan depolama malzemelerine odaklanılmıştır. Hidrojen depolayabilecek yapıları belirlemek için hem doğal gözenekli yapılar (zeolit ve yumurta kabukları) hem de özgün bir yöntemle sentezlenen metal oksitlere (SiO₂, TiO₂, MnO₂ ve CeO₂) odaklanılmıştır.

Doğal gözenekli yapılardan zeolitlerin akışkan depolama için seçilmesinin sebebi zeolitlerin üstün seçici geçirgen özelliğe sahip yapıda olmaları ve ülkemizde çokça bulunmalarıdır. Bu tez kapsamında Kazakistan'ın Almata şehrindeki Maitobinsky bölgesinden getirilen ve hali hazırda üstün özellikleri ile kullanımda olan bu zeolitlerin, su, hidrojen ve azot tutma potansiyelleri bu tez kapsamında incelenmiştir. Benzer şekilde güvercin, deve kuşu ve tavuk yumurtalarının kabukları da içindeki canlının dışarda gelişimine olanak sağlayacak şekilde gaz geçirme potansiyellerine sahip olduklarından, onların da akışkan-hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtası örnekleri literatürde ilk kez küçük açılı saçılma (SAXS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Turkevich yöntemiyle farklı sıcaklıklarla sentezlenen (Salimi ve ark.,2017; Hamaloğlu ve ark.,2019; Tosun ve ark., 2019; Yıldırım ve ark., 2021, Tosun ve ark.,2022) eş dağılımlı metal oksit mikrokürelerin (SiO₂, TiO₂, MnO₂ ve CeO₂) uzaklık dağılım fonksiyonları, şekillenişleri, arayüzey alanları belirlenmiş, su buharı, CO₂ ve H₂ gazları depolama potansiyelleri incelenmiştir.

Literatürde ilk kez, SAXS yöntemiyle, seçilen malzemelerin elektron yoğunlukları, 2018 yılında yayınlanan, açık kaynak kodlu DENSS programı (Grant T.D., 2018; Grant T.D., 2021) ile üç boyutta haritalandırılarak görselleştirilmiş ve hesaplanmıştır. Akışkan depolama mekanizmaları ve potansiyelleri bu haritalar kullanılarak kıyaslanmıştır.

X-Işınları kullanılarak incelen tüm örnekler mikroskopik ve spektroskopik yöntemlerle de desteklenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji ve Akışkan Depolama

Ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 1959 yılında yaptığı "There is Plenty of Room at the Bottom. -Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmada ilgi uyandırdığı metrenin milyarda birinin ölçeği olan, Yunanca'da cüce anlamına gelen nano kelimesi ilk kez Norio Taniguchi tarafından 1974'te kullanılmıştır. Nanoteknoloji ise 1-100 nanometre (nm) ölçeğinde yapılan çalışmaların tümüdür. 80'li yıllarda yaygınlaşmaya başlayan nanoteknoloji uygulamaları günümüzde tüm mühendislik dalları, enerji, sağlık, çevre gibi çeşitli alanlarda kendine yer edinmiştir.

Nano malzeme sentezleme yöntemleri yukarıdan aşağıya (mikrodan nanoya) ve aşağıdan yukarıya (atomik birimden nanoya) olmak üzere iki ana grupta incelenir. Yukarıdan aşağıya sentez yöntemleri, büyük ölçeklerden nano boyuta indirme temeline dayanır. Bunlar da kendi aralarında fiziksel, kimyasal ve biyolojik nano malzeme sentezleme yöntemleri olarak gruplandırılabilir. Yukarıdan aşağıya yöntemler: mekanik öğütme, kazıma (etching), elektro eğirme (electrospinning), püskürtme (sputtering), litografi... olarak; aşağıdan yukarıya yöntemler: kimyasal buhar biriktirme (CVD), solvotermal ve hidrotermal yöntemler, sol-jel yöntemi, yumuşak ve sert şablonlama, (Soft and hard templating), ters misel yöntemi, lazer piroliz, kimyasal indirgenme, yeşil sentez yöntemleri olarak sıralanabilir. (Baig N., Kammakam I. ve Falathabe W., 2021) Tüm bu yöntemler kullanılarak hem nano malzemelerin sentezlenmesi hem de bu nano malzemelerde akışkanların depolanması gerçekleştirilebilir.

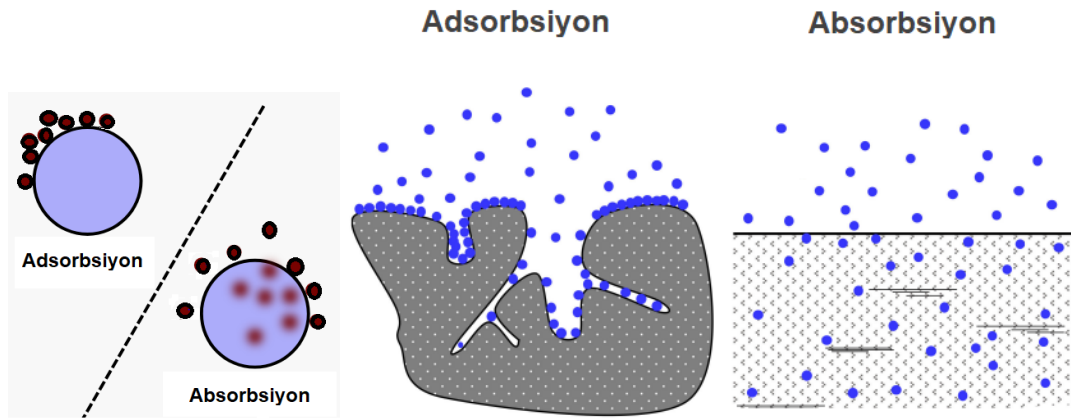
Akışkanların depolanması için çeşitli yöntemler vardır. Akışkanları gaz ve sıvılar olarak ayırdığımızda gazları; iç içe geçmiş silindirlerde oluşan ve tavan bölmeleri hareketli gazometrelerde, başka bir sıvı içerisinde çözerek, basınçlı tanklarda, boru hatlarında, 65°C'nin altındaki sıcaklıklarda yoğunlaştırarak (sıvılaştırarak), sıvıların depolanmasını ise; üstleri açık, sabit-yüzer tavalı tanklarda, basınçlı kaplarda ya da yer altında depolamak gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Nanoteknolojik yöntemlerle akışkanları depolamada ise *Adsorpsiyon*, *Absorpsiyon*, *Desorpsiyon*, *Sorpsiyon*, gibi kavramlar kullanılır.

Adsorbsiyon akışkanların bir yüzeyde tutulması kavramıdır. Yüzeyde tutulma zayıf van der Waals bağları ile fiziksel bir tutuma olabileceği gibi (fizyosorbsiyon), yüzey ile kimyasal etkileşimler (kemisorpsiyon) ile de gerçekleşebilir. Fizyosorbsiyonda bağlanma

enerjileri 10-100 meV aralığındadır. Oda sıcaklığında termal enerji yaklaşık 25 meV olduğundan fizyosorpsiyon oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gözlenebilir.

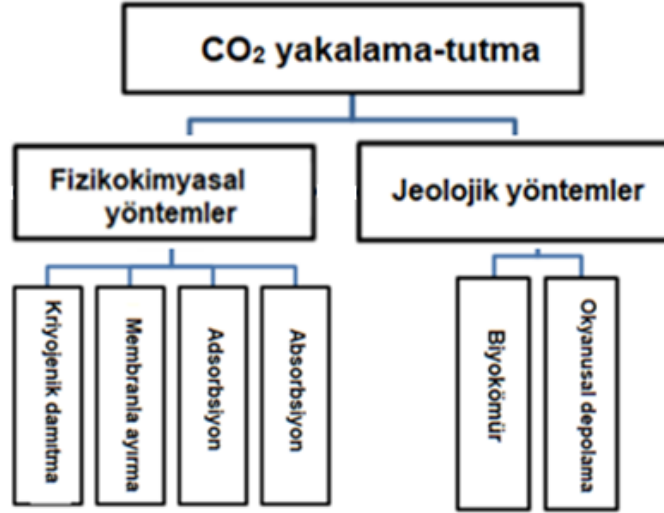
Absorbsiyonda ise hem fiziksel tutunma hem de kimyasal bağ yapma ile akışkanlar bir hacim içerisinde tutulurlar. Burada kemisorpsiyon daha baskındır. Kimyasal bağlanma enerjisi 1-10 eV aralığındadır (Martiez J.G., 2013). Bu nedenle de aktivasyon bariyeri vardır, yani depolama işlemi için yüksek sıcaklıklar gerekebilir. Sıcaklık artışı ile de kemisorpsiyon belirli bir noktaya kadar hızlanır. Kimyasal depolama işlemi geri dönüşümsüz olabilir. Absorbsiyonda sadece yüzeyde tutunma yoktur, akışkanlar aynı zamanda hacim içerisine dağılırlar. Bu nedenle akışkanların depolanma kapasiteleri daha fazla olur.

Absorbsiyon ve adsorbsiyon gibi depolama kavramlarının tamamına ise sorpsiyon denir. Absorbsiyon ve adsorbsiyon kavramları Şekil 2.1’de görülmektedir. Tutulan akışkanın geri bırakılmasına da desorpsiyon denir.



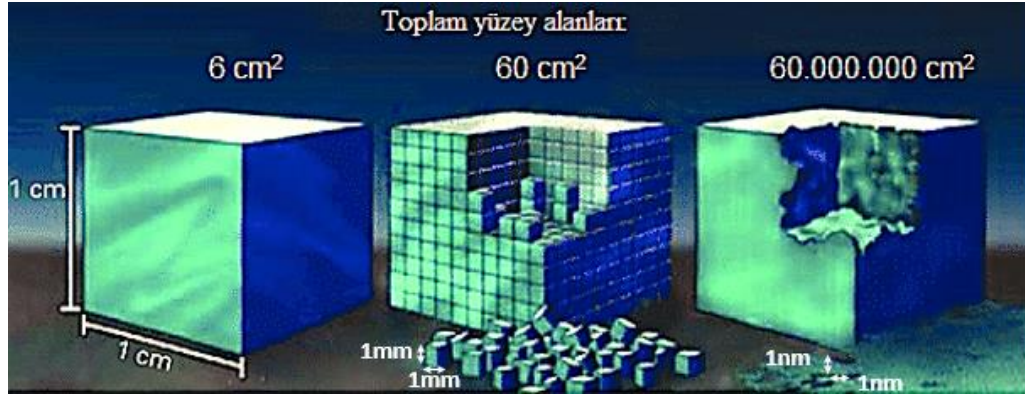
Şekil 2.1. Adsorbsiyon ve Absorbsiyon (Zbair, M., Bennici, S., 2021)

Akışkanların depolanması sağlık, sanayi, enerji ve çevre gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin çevre açısından, küresel ısınmaya katkı sağlayan karbon dioksitin depolanması ve havaya salınmasının önlenmesi için çalışmalar yapılmaktadır. CO₂ sorpsiyon (yakalama-tutma) yöntemleri Şekil 2’de listelenmektedir. Bu tez çalışmasının bir bölümünde seçilen nano boyutlu arayüzey alanlarına sahip metal oksitlerin CO₂ sorpsiyon özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.2. CO₂ yakalama-tutma yöntemleri (Joseph E., Khandare C., Patil C., 2022)

Akışkanların depolamasında adsorbsiyon önemli bir yer tutar. Adsorbsiyon yüzeyde tutunma durumu olduğu için, yüzey alanının geniş olması bu tutunum için avantaj sağlar. Bu durumda, nano malzemelerin doğal kullanım avantajları devreye girer. Öyle ki, nano boyuta indikçe, parçacıkların artan yüzey alanlarından faydalanılır. Şekil 2.3 ile, nano boyut ile makro boyutun yüzey alanlarına olan etkisi vurgulanmaktadır.



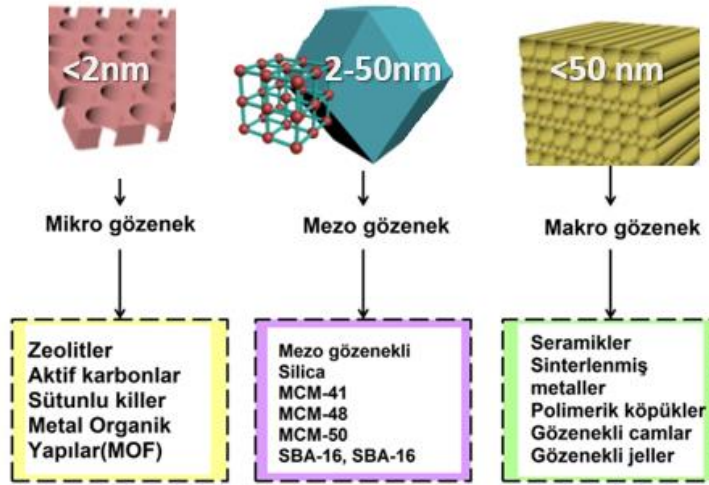
Şekil 2.3. Nano boyuta indikçe artan yüzey alanının şematik gösterimi (Su E.P., 2018)

Akışkanların depolanmasında yüzey alanının yanında gözenekli yapılar ve gözeneklerin özellikleri de önem arz eder. Gözenekli malzemeler, gözenek boyutlarına göre, IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından belirlenen üç temel gruba ayrılmıştır. Bu gruplar Şekil 2.4'te özetlenmektedir.

Mezo gözenekli malzemeler (Süper-Nano gözenekli): 2 ile 50 nm arasında çaplara sahip gözenekler içerirler. Karbon tabanlı malzemeler çoğunlukla mezo gözenekli yapılara sahiptirler. Oktomer yapılar ve MCM-48 (kübik), MCM-41 (altıgen), MCM-50 (lamelarkatmanlı) yapılar da mezo gözenekli yapılardandır. Santa Barbara Amorf (SBA-15 ve SBA-16) kodlu malzemeler de bu grupta yer alan sentetik silika yapılarıdır. Elek amacıyla da kullanılan bu yapılar, çift gözenekli sistemleri nedeniyle ilaç taşınmasını iyileştirmek için de umut vadeci niteliktedirler.

Mikro ve Nano Gözenekli Malzemeler: Çapı 2 nm'den küçük gözeneklere sahip nano gözenekler içerirler. Zeolitler ve metal-organik yapılar bu grupta yer alır. Ancak mikro gözenek tanımı nano gözenekler arasında böyle iken, gözenekli agregasyonların ifadesinde, mikro gözenekler, boyutları 30 µm'den küçük olan boşluklar olarak tanımlanır.

Makro Gözenekli Malzemeler: Çapı 50 nm'den büyük gözenekler içerirler. Seramikler, sinterlenmiş bazı metaller, polimerik köpükler vb. gibi örnekleri vardır.

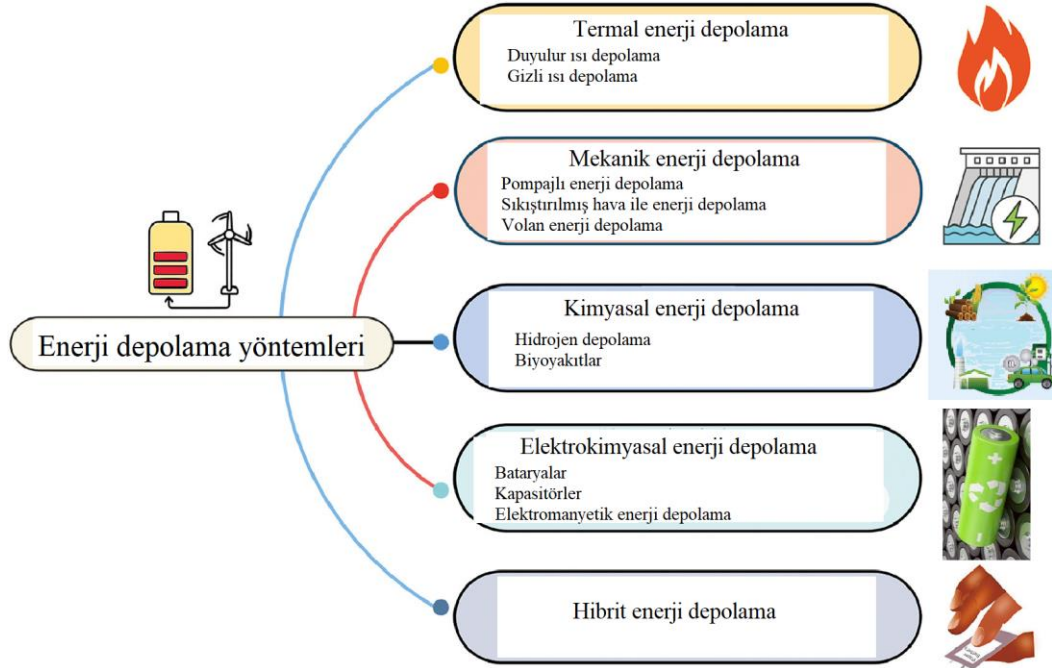


Şekil 2.4 IUPAC'a göre gözenekli malzemelerin sınıflandırılması (Liu, T., Liu, G.,2020; Barhoum A. ve ark., 2022)

Gözenekli yapılarda akışkanların depolanması çevre açısından da önem arz eder. Suyun arıtılması ve temizlenmesi ile içme suyunda yaşanması öngörülen su kıtlığı için de çözüm yine bu gözenekli malzemelerin kullanımı ile oluşturulabilecektir. Gözenek boyutlarının ayarlanabilmesi ile seçici geçirgen özellikteki yapıların kullanımları ve böylece de önemleri artacaktır.

2.2. Enerji Depolama ve Nanoteknolojinin Enerji Depolamadaki Yeri

Enerji depolama kimyasal, elektrokimyasal, termal ya da mekanik depolama olarak dört ana başlıkta incelenebilir. Enerji depolama yöntemlerinin sınıflandırılması Şekil 2.5'te örnekleriyle birlikte gösterilmiştir. Bunlar arasından hangisinin öngörüsü de, bu yöntemlerin kullanım sıklığı, süresi, kapasitesi, cinsi, maliyeti gibi parametrelere bağlıdır.



Şekil 2.5. Enerji depolama yöntemlerinin sınıflandırılması (Olabi A.G. ve ark., 2021)

Termal enerji depolama yöntemleri ısı depolamayı temel alan duyulur-gizli ısıyı katı ve sıvılarda depolama yöntemleridir. Eriyik tuzlarda atık ısıyı depolamak bunlardan birisidir. Bunların yanında Akifer, kuyu yöntemi gibi yeraltı suları ve kayaların ısısından faydalanarak enerjiyi depolama yöntemleri de bu grupta yer almaktadır.

Mekanik enerji depolama sistemleri mekanik enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi esasına dayanır. Bunlar pompalanan hidro enerji depolama, yerçekimi enerji depolama, basınçlı hava enerji depolama ve volan enerji depolama yöntemleri olarak listelenebilir.

Kimyasal enerji depolama, malzemelerin atomları ve molekülleri arasındaki kimyasal bağlarda depolanan kimyasal enerjinin, kimyasal reaksiyonlar sırasında açığa çıkması temeline dayanır (Revankar S., Bindra H., Revankar S., 2019). Kömür, doğal gaz, petrol türevleri, propan, bütan, etanol ve hidrojen bilinen bazı kimyasal yakıtlardır. Bunların

depolanması ve gerektiğinde ilk olarak mekanik sonrasında da elektrik enerjisine çevrilmesi ile enerji elde edilir (Wagner L., 2007).

Elektrokimyasal enerji depolama yöntemleri sırasıyla iyonizasyon, yüklerin taşınması ve rekombinasyonu temeline dayanır. En yaygın kullanılan depolama yöntemidir. Bataryalar ve akış hücreleri olmak üzere iki temel grupta incelenir. Kurşun-asit, Li-iyon, Ni-Cd, NaS, metal-hava , katı hal bataryalar gibi çeşitli uygulamaları vardır.

Elektriksel enerji depolama yöntemleri de kapasitörler ve manyetik enerji depolama yöntemleri olarak incelenir.

Kapasitörlerde, karşılıklı bulunan metal plakalar bulunur. Bunlara gerilim uygulandığında, bir plaka elektrikle yüklenirken, diğer plakayı indüklenir. Bu sayede, iletken plakalar arasındaki boyut ve mesafe ile değişen kapasitelerde elektrik enerjisi depolanır. Süperkapasitörler ise enerji, ince bir yalıtkan veya dielektrik malzeme tabakasıyla ayrılmış iki elektrot arasına uygulanan DC akım ile oluşturulan elektrostatik alan şeklinde depolanır.

Hibrit enerji depolama sistemleri ise yüksek güçlü ve yüksek enerji yoğunluklu depolama sistemleri olarak ayrılır. Birden fazla yöntemin bir arada kullanılmasının mantığına dayanır.

Bu enerji depolama yöntemlerinin bir çok yerinde nanomalzemeler kullanılır. Örneğin:

- Nanomalzemeler kısa difüzyon mesafelerine olanak verir. Bu da pillerin daha hızlı şarj edilmesini veya kısa sürede yüksek akım çekilmesini sağlar.
- Mikropartiküllerin bozulmasına ve kısa çevrim ömürlerine sebep olan genişlemeler nano boyutlarda telafi edilebilir, daha uzun döngüler için nano malzemeler kullanılırsa pil ömrü de artar.
- Çok değerlikli iyonların yığın yapılarda taşınması yavaştır. Nanomalzemelerin kullanılması ile Li-ion pillerden çok daha fazla enerji depolayabilen Mg-iyon, Al-iyon gibi pillerin kullanımı yaygınlaşabilir ve bu sayede maliyetler de düşer.
- Elektrot olarak kullanılan malzemelerin yeni nesil nanomalzemelerle tasarımı sayesinde elektrokimyasal depolamada teorik limitler yakalanabilir. (Gogotsi Y., 2014)
- Malzemelerin nano düzenlenişleri ile yüklerin ve iyonların taşınması daha verimli hale gelir.

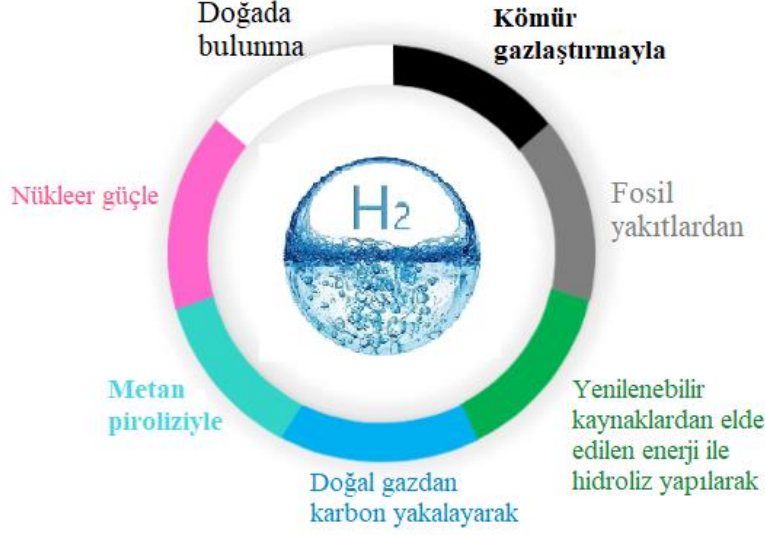
- Nano malzemelerin kullanılması ile gelecekte bataryalar esnek, giyilebilir, yazdırılabilir, suya dayanıklı ve tamamen organik yapılar haline gelebilir.

Akışkanları depolayan ve seçici geçirgen özellikteki gözenekli nano malzemeler batarya ve yakıt pillerinde, membran malzemelerinde ve yukarıda bahsi geçen çeşitli enerji depolama uygulamalarında kullanılmakta ve artan verimlilikleri ile gelecek vadetmektedirler. Benzer şekilde, hidrojenin nano gözenekli yapılarda ya da doğrudan nanomalzemelerde depolanması da enerji depolama çözümleri arasında önemli bir yer tutar.

2.3. Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Depolama Yöntemleri

Hidrojen adını su anlamına gelen *hydro* kelimesinden alan, 1500'lü yıllarda keşfedilen, evrenin en çok bulunan ve en basit elementidir. Renksiz, kokusuz ve havadan 14,4 kat hafiftir. Zehirli değildir, bu nedenle sağlığa zarar vermez. Birim kütlesi başına düşen enerjisi (120 MJ/kg) oldukça yüksektir (Gujral H.S. ve ark.,2022). Depolanma işlemi katı, sıvı veya gaz formlarında olmak üzere üç farklı şekilde olabilir. Katılarda depolandığında tehlikesi yok denecek kadar azdır, hatta doğal gaz petrol, kömür ve nükleer yakıt gibi yakıtların geniş alanlarda kullanımı nedeniyle ortaya çıkan kazalarla kıyaslandığında hidrojen oldukça güvenlidir. Temizdir; diğer yakıtlar gibi kullanıldığında CO₂ gibi çevreyi kirleten bir ürün çıkarmayıp su buharı çıkarır. Bunlar da hidrojenin temiz ve tükenmez bir enerji taşıyıcısı olduğunun göstergeleridir. Küresel ısınma ve iklim değişikliğiyle mücadelede, hidrojen tabanlı proton (H⁺) değişim membranlı yakıt hücrelerinin (PEMFC), elektrikli araçlar için kullanımlarının yaygınlaşacağı öngörülmektedir (Liu, S., 2021).

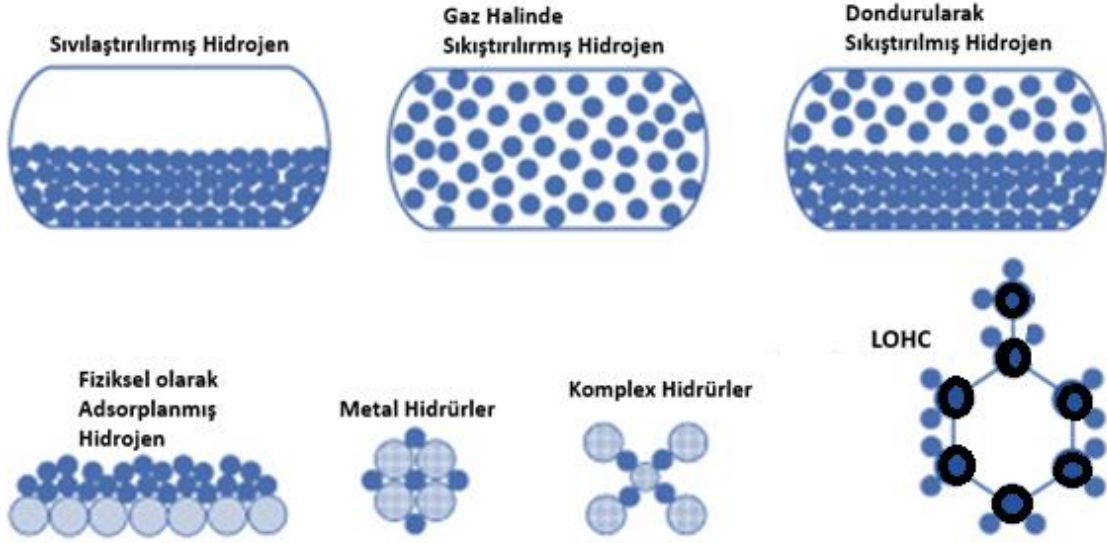
Hidrojenin üretim yöntemleri, üretim sonucunda doğaya salınan zararlı gazların durumuna göre renklere ayrılmıştır. Yeşil (yenilenebilir enerjiye dayalı), mavi (kömür gazlaştırma, doğal gaz ve karbon yakalama ve depolama (CCS) hidrojen üretim sistemlerine dayalı) ve gri (geleneksel fosil yakıtlara dayalı) olmak üzere üç temel gruba ayrılmıştır (Dash, S.K. Chakraborty, S. Elangovan, D. A, 2023). Sonradan bunlara diğer renkler de eklenerek yöntemler detaylandırılmıştır. Bu hidrojen üretim yöntemlerinin özeti Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Hidrojen üretim yöntemleri ve bunları temsil eden renkler

Hidrojen temelde suyun elektrolizi ile elde edilebilir. Ancak bu elektroliz işlemi için gereken enerji temiz kaynaklardan üretildiğinde yeşil hidrojen (sıfır emisyonlu) üretilmiş olur. Hidrojen üretimi için fosil yakıtlar kullanılabilir. Doğal gaz reformasyonu, kömür gazlaştırma gibi yöntemlerle üretilebilir. Bu süreçlerin sonunda karbon yakalama teknolojileri ile doğaya CO₂ salınımı engellenebilir. Bu şekilde üretilen hidrojen mavi hidrojen dir ve bu da karbon nötr olarak kategorize edilir. Ancak fosil yakıtlardan elde edilen hidrojen için mavi üretimdeki gibi bir işlem olmadan doğaya karbon salınımı gerçekleşiyorsa burada gri hidrojen üretilmiş olur. Kömür çok daha fazla kirletici olduğundan kömürden elde edilen hidrojen kömürden rengini alır, siyah hidrojen dir. Pembe hidrojen, bir nükleer santralden elde edilen elektriğin suyun elektrolizinde kullanılması ile üretilir. Beyaz hidrojen terimi ise, doğada kendiliğinden bulunan hidrojen için kullanılır.

Hidrojen doğrudan enerji kaynağı olarak kullanılabilirdiği gibi yakıt pillerinde de enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir. Bütün bunların gerçekleşebilmesi için de depolanması gerekmektedir. Depolama işlemi; gaz halindeki hidrojenin sıkıştırılarak depolanması, sıvılaştırılmış halde depolama, dondurularak sıkıştırılmış depolama, boşluklu katılarda fiziksel olarak adsorbe edilerek depolama, metal hidrürlerde absorbe edilerek depolama, karmaşık hidrürlerde sorbsiyon ile depolama, sıvı organik hidrojen taşıyıcılar (LOHC) veya sıvı organik hidrürler şekilde sınıflandırılabilir (Usman M.R., 2022). Bu yöntemler Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Hidrojen depolama yöntemleri

Gaz halinde depolama işleminde tanklar kullanılır. Tankların basıncı 200-300 bar civarındadır. Fakat bazı tanklarda depolama basıncı 600-700 bar'a kadar çıkabilmektedir. Bu yöntemde ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanmaktadır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı harcanır. 400 km yol gidecek yakıt pilli bir otomobil için yaklaşık 4 kg hidrojene ihtiyaç vardır ve gaz olarak depolandığında 43 m³ hacim kaplar (bu hacmin kapladığı yer 4.4m çapında bir balonu kapladığı yer gibi düşünülebilir) (Kunowsky M. ve ark., 2013). Elektrikli araçlarda, yüksek basınçta gaz halinde depolanmış hidrojen tankı ile seyahat fazlaca tehlikeli olduğundan hidrojeni sıvılaştırarak, sıvı organik yapılarda, ya da katılarda depolama çalışmalarına yönelim artmıştır.

Sıvı halde depolama; tank ve izolasyon dahil, ağırlıkça %16 hidrojen depolanabilir. Yöntemin en büyük problemi hidrojenin sıvılaştırma işlemidir. Çünkü hidrojen -253 °C (20K) gibi çok düşük sıcaklıklarda sıvılaşmaktadır. Bu işlemler de maliyetli olmaktadır.

Katı halde depolama; bu yöntem diğer yöntemlere göre daha düşük basınçlarda çalışıldığı için daha güvenlidir ve birim hacimde ağırlıkça daha fazla hidrojen depolanabilir. Taşıma kolaylığı ve maliyet açısından da daha uygundur. Katılarda hidrojen depolama fiziksel ve kimyasal depolama yöntemleri olarak iki ana başlıkta incelenebilir. Fiziksel yöntemlerde hidrojen depolanacak yapıya van der Waals kuvvetleri ile tutunur. Kimyasal yöntemde ise hidrojenin yapıya difüzyonu ve kimyasal bağ oluşturması ile depolanır. Her iki depolama yöntemini de içeren kompleks sistemler de mevcuttur. Geçiş metalleri ile

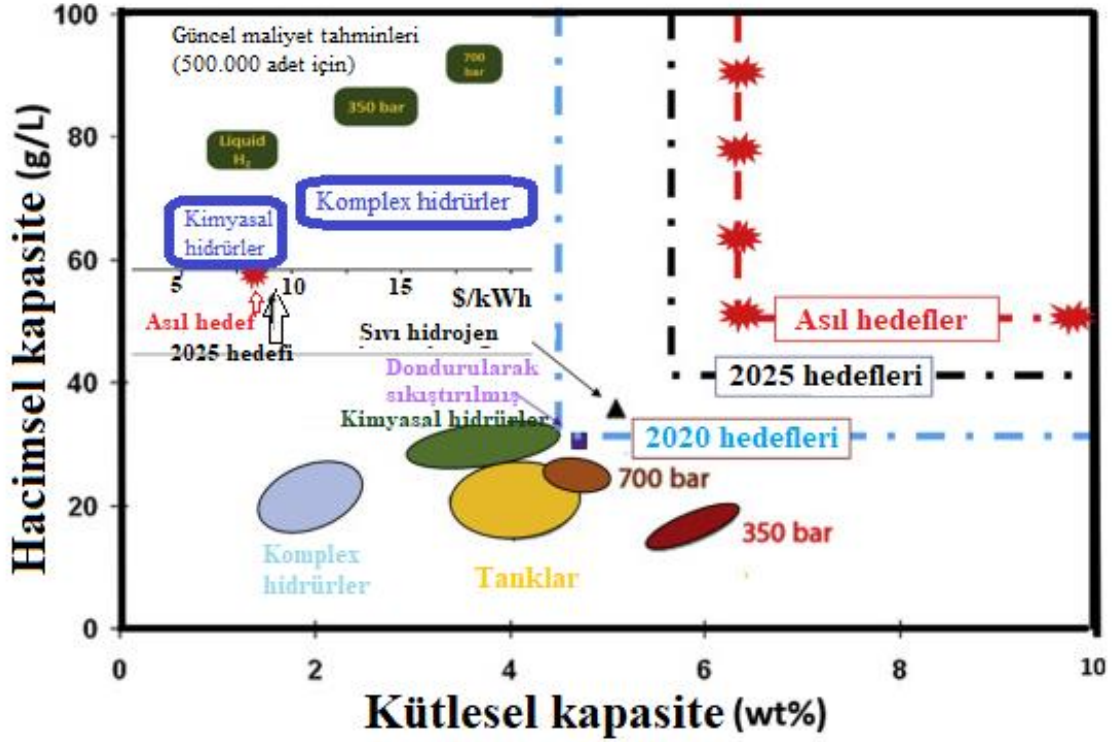
hidrojen molekülleri arasındaki Kubas etkileşimleri ile de hidrojen depolanabilir. Bu etkileşimler, hidrojen molekülleri arasındaki bağın uzaması ve geçiş metallerindeki boş d orbitalleri ile sigma ve pi-arka bağları yapmaları sonucunda oluşan moleküler düzeydeki hidrojen bağlanması olarak bilinir. Örneğin hidrojen Mg'a dipol etkileşimleri ile bağlanırken, Ni ile arasında Kubas etkileşimleri görülür. Bu etkileşimler, hidrojen bağ uzunluklarının spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi sonucunda ortaya çıkar. Serbest hidrojen molekülündeki hidrojen bağları arasındaki uzunluk 0,74 Å iken, Kubas etkileşimlerinde bağ uzunluğu 1,6 Å'a kadar çıkabilir (Skipper C.V.J., 2012).

Depolanan hidrojen ısı işlem ve basınç ile malzemedan koparılıp enerji taşıyıcısı olarak kullanılır. Bu işlemlerde kullanılacak malzemelerin hidrojeni depolayabilmesi kadar geri salması da önemli bir parametredir. Bu nedenle de çalışılacak malzemenin hidrojen depolama-salma özelliği olmalı yani tersinir reaksiyon gözlenmelidir.

Hidrojenin fiziksel ve kimyasal olarak depolanması çeşitli yöntemlerle olabilir. Karbon nanotüpler, aktifleştirilmiş karbonlar, zeolitler, metal-organik yapılar (MOFs), polianilin nanofiberler, grafit nanofiberler gibi yüksek gözenekliliğe sahip yapılar hidrojen molekülünün gözeneklerine zayıf van der Waals kuvvetleri ile tutunması yoluyla hidrojeni depoladıklarından dolayı fiziksel depolama yöntemi içerisinde yer alırlar. Hidrürler ise hidrojen ile kimyasal bağ oluşturarak yapılarında hidrojeni depoladıklarından dolayı kimyasal yöntemle hidrojen depolamaya örnek teşkil ederler. Hidrürler, depolama malzemesinin örgüsü içindeki yapılar ile hidrojen atomlarının yaptıkları bağların türlerine göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflar; iyonik hidrürler, kovalent hidrürler, metalik hidrürler ve kompleks hidrürler olarak adlandırılırlar. Hidrürlerin oda koşullarında (sıcaklık ve basınç) çalışabilmeleri kullanım alanlarının yaygınlaşması açısından önemli bir parametredir.

Amerikan Enerji Enstitüsü'nün (DOE) 2025 yılı için belirlediği hidrojen depolama hedefler özetle: hafif araç platformlarını yakalamak için gereken nihai hedef kütlece % 5.5 (kg H₂/kg sistem) veya litre başına 40 g hidrojen olarak belirtilmiştir. (Kouzins K. ve Zhang R., 2019) "Hidrojenle güçlendirilmiş bir araç, rekabet gücüne sahip olmak için 500 mil (804,7 km) menzile sahip olmalıdır" ifadesi eklenmiştir. (Murcia Á.B., Lozar J.P.M., Amorós D.C.,2018) Bu malzemelerin; çalışma sıcaklıkları -40°C ile 60°C arasında, en az 1500 döngü yapabilecek ve 3 dakikada 5 kg hidrojeni soğurabilecek

seviyede olması gerekliliği de vurgulamıştır. Bu kapasite ve hedefler Şekil 2.8’de özetlenmiştir.



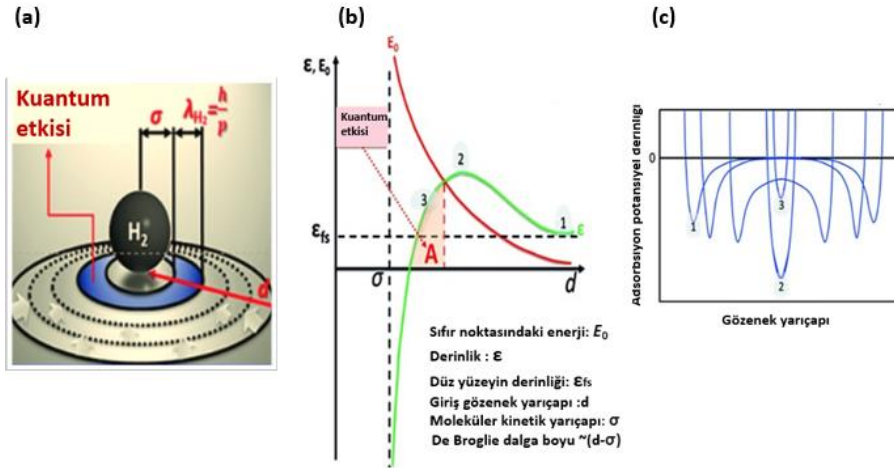
Şekil 2.8. Hidrojen depolama yöntemleri ve DOE hedeflerindeki yerleri (Boateng E. ve Chen A., 2020)

DOE'nin hedeflediği koşullarını sağlayacak güvenilir ve ucuz malzemelerin bulunması aşaması oldukça meşakkatlidir. Bu hedeflere uyacak bazı malzemeler teorikte keşfedilmiş ancak zor bulunan ve pahalı malzemeler olduklarından uygulamada tercih edilmemişlerdir. Oda sıcaklığı mertebelerinde hidrojeni depolayabilen teorik ve uygulamalı çalışmalara dair bazı örnekler Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1: Bazı gözenekli yapılar, hidrürler ve oda sıcaklığı mertebelerinde hidrojen depolama özellikleri (RT: oda sıcaklığı)

Malzeme	Kütlece % H ₂ depolama kapasitesi		Basınç (bar)		Sıcaklık (°C)	Ref.
LaNi ₅	0,8		100		22	(Zadorozhny, V. Ve ark.,2017)
MgNiPd	0,86		100		32	(Edalati K.ve ark.,2018)
TiFe	1,4		20		RT	(Vegaa L.E.R. ve ark.,2018)
La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.05} C _{0.2} Al _{0.05} Mo _{0.2}	1,58		20-50		30	(Yuan J., ve ark,2017)
(Zr _{0.5} Ti _{0.5}) _{1.05} Fe _{0.95} MnV _{0.05}	1,64		6,91		25	(Qin, C. ve ark.,2020)
Zeolitler	2,2		340		30	(Nishihara H.ve ark., 2009)
CeO ₂	2,25		---		20	(Ehteshamnia H.ve ark.,2023)
PdCo-NG	4,20		30		RT	(Samantaray S.S. ve ark. 2018)
MgNi-NG (N-B katkılı grafen)	5,4		30		25	(Samantaray S.S. ve ark. 2021)
PAF (elmas benzeri organik yapılar) *teorik	6,53		100		25	(Lan J. ve ark, 2010)
Amorf kusurlu fulleren (C _{60-x})	6,8 (64.9 kg /m ³)		100		RT	(Lee H. ve ark, 2023)
Ti ₂ CT _x (T:fonksiyonel gruplar)	8,8	4,0	60	1	RT	(Liu S. ve ark.,2021)

Hidrojeni oda sıcaklığı mertebesinde fizyosorbsiyon-adsorbsiyon ile gözenekli katılarda depolamak için adsorbsiyon entalpisinin (ΔH°) artırılması gerekmektedir. Örneğin hidrokarbonlar için oluşum entalpisi 114,4 K sıcaklıkta $\Delta H^\circ = -5,6$ kJ/mol'dür. 77K sıcaklıkta kütlece % 8 hidrojen tutabilen bu yapılar oda sıcaklığında kütlece % 1'den düşük mertebelerde hidrojen tutabilmektedir. Adsorbsiyon entalpisinin (ΔH°) artırılmasının bu duruma çözüm olabileceği ile ilgili teorik çalışmalar mevcuttur. Burada da düşük gözenek boyutlarının çözüm olabileceği ön görülmektedir. Örneğin katmanları arasındaki mesafe 0.6 nm olan grafitlerin 10 kJ/mol entalpi değeri ile uygulanabilir olduğu ön görülmektedir (Wang, Q., Johnson, J.K.,1990). Bir boyutta çubuk, 2B silindirik ($r \approx 2,0$ Å) ve 3B küresel ($r \approx 3,8$ Å) yarıçaplı gözeneklere sahip yapılar aynı temel ilke ile hidrojeni depolansalar da küresel gözenekler maksimum adsorpsiyon yeteneklerine sahiptir (Cabria, I.; Lopez, M.J.; Alonso, J.A.,2012). Bunun sebebi; H_2 moleküllerinin oda sıcaklığı mertebelerinde klasik davranış gösterse de çok düşük gözenek boyutlarında, kuantum eleme yoluyla kuantum sınırlama davranışı göstermesidir. (Cousins, K.; Zhang, R.,2019). Kuantum eleme etkisinin gözenek boyutuna karşı davranışı Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Burada hidrojenin de Broglie dalga boyu mertebesinde en uygun gözenek çapının, gözeneğin her iki tarafının emilen molekül ile etkileşime girdiği noktaya karşılık geldiği gösterilmektedir.



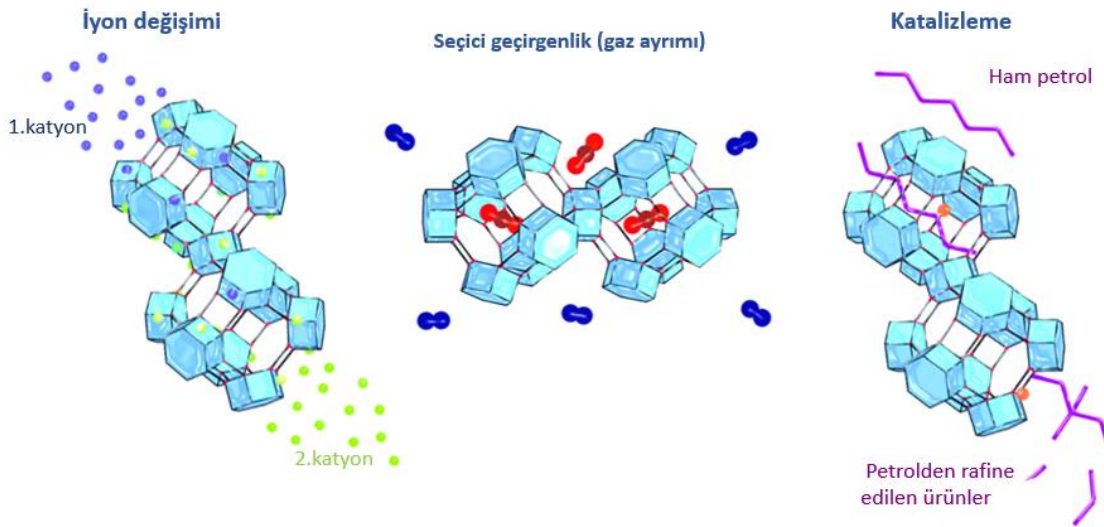
Şekil 2.9. Hidrojenin küçük gözeneklerde depolanmasının teorik olarak gösterimi
 (a) Kuantum sınırlama etkisinin şematik gösterimi (gözenek boyutu: d , moleküler boyut: σ , moleküller belirli bir alanda enine hareketlerinde kısıtlandığında moleküllerin de Broglie dalga boyu: λ). (b) Kanal çapının bir fonksiyonu olarak kuyu derinliğinin (ϵ) ve sıfır noktası enerjisinin (E_0) davranışı. (c) Gözenek çapına göre değişen adsorpsiyon potansiyel derinliği (Hyunchul O., Michael H., 2016).

Şekil 2.9'dan da anlaşılacağı üzere, moleküler kinetik yarı çap, bu küçük gözeneklerde gazın depolanabilmesi için kritik bir büyüklük olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.4 Zeolitler ve Akışkan Depolama

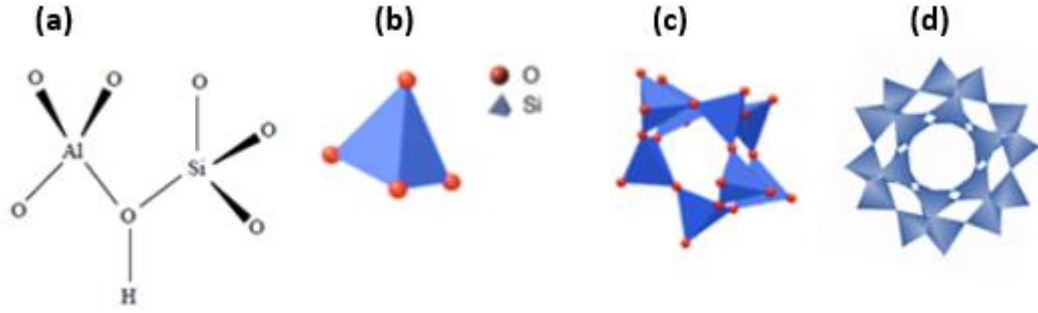
Zeolit kelimesi Yunanca zeo-kaynamak ve lithos-taş kelimelerinin birleşmesi ile oluşmuştur, (ısıtıldığında içine hapsettiği suyun buharlaşması sonucu kaynar gibi gözüktüğünden) *kaynayan taş* anlamına gelmektedir (Breck D.W.,1973). Zeolit kavramını ilk kez 1756 yılında, İsveçli mineralog Axel Fredrik Cronstedt kullanmıştır (Cronstedt AF.,1756; Margeta K and Farkaš A ,2020).

Kristal yapıdaki alümina silikatlardan (oksitli Al ve Silikonun oksijen üzerinden dört bağ yapmasıyla - tetrahedral bağ ile) oluşan zeolitler, mikro gözenekli yapıları sayesinde adsorban olarak kullanılırlar. Zeolitlerin Şekil 10'da görülen, iyon değiştirme, gaz ayırma ve katalizleme gibi temel özellikleri vardır. Bu özellikleri sayesinde kullanım alanları geniştir. Enerji, metalurji, tarım, inşaat, mikro elektronik, manyetizma, sağlık, nükleer gibi çok farklı alanda kendine yer edinmiştir. Gözenekleri moleküler düzeyde seçici geçirgendir. Bu sayede filtrasyon işlevi de görür.

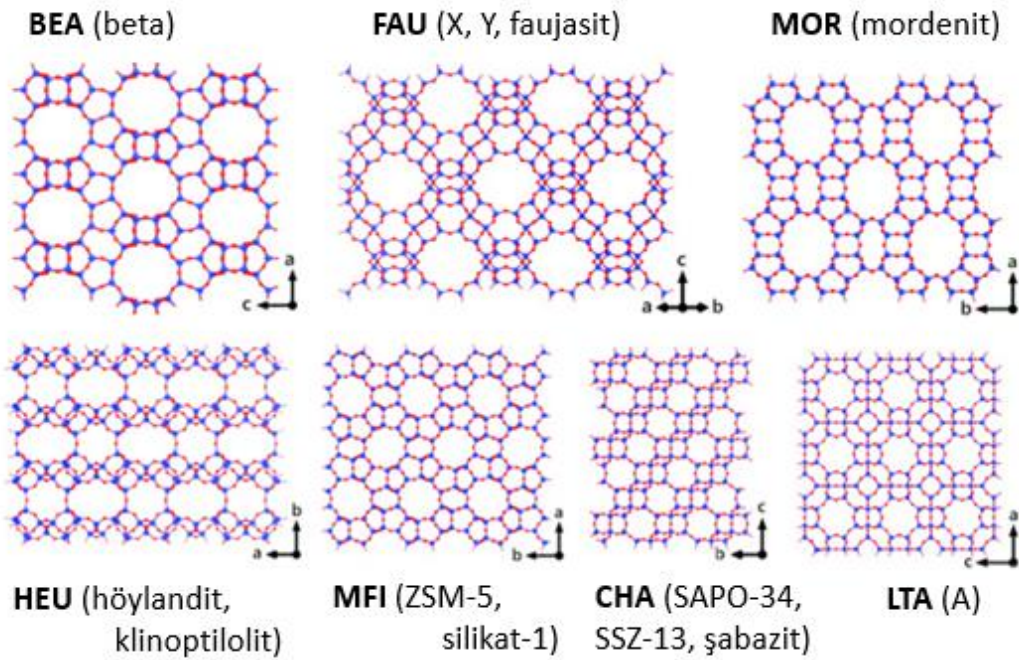


Şekil 2.10. Zeolitlerin temel uygulamaları (Speybroeck V.V. ve ark.,2015)

Zeolitlerin kimyasal yapısı " $M_n / x(Al_nSi_mO_2 (n + m)) \cdot yH_2O$ " formülündeki gibidir. Formüldeki M: Dengeleyici katyon tipi (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba), x: M'nin değeri, n: Al atomu sayısı, m: Si atomu sayısı ve y:su molekülü sayısıdır. Si ve Al atomları, oksijen atomları tarafından tetrahedral olarak koordine edilir ve zeolitin T-atomları olarak adlandırılır. Şekil 2.11'de bir zeolitin birim bloğunu oluşturan Si-O ve Al-O bağlarının tetrahedral düzenlenmesi görülmektedir.



Şekil 2.11. (a) Zeoliti oluşturan Al ve Si için bağ durumları, (b) zeolitin birim bloğunu oluşturan Si-O yapısı, (c) ikincil yapı birimi ve (d) zeolitin kafes yapısı. (Moshoeshoe M. ve ark.,2017)



Şekil 2.12. En yaygın kullanılan zeolitlerin temel yapıları (Li Y., Li L., Yu J., 2017)

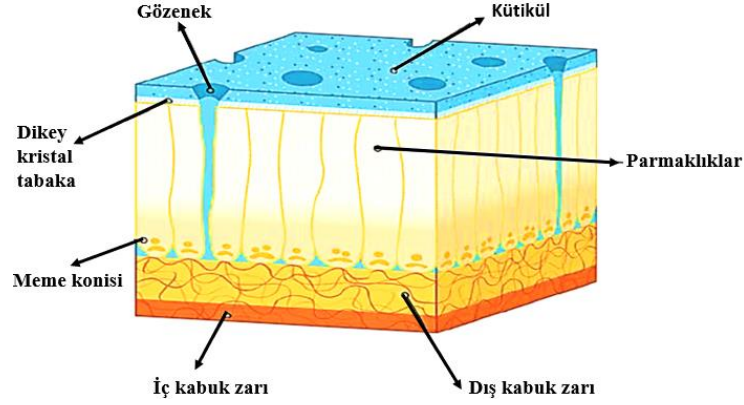
Zeolitleri doğada bulunan ve sentezlenen yapılar olarak ikiye ayırabiliriz. Doğal zeolitler hem volkanik hem de tortul kayalardan oluşabilir. Dünyada Bilinen yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit vardır. En çok bilinenleri, Şekil 2.12’de gösterilen, klinoptilolit, şabazit, stilbit, mordenit,, höylandit, eriyonit, ve fillipsittir. Dünya zeolit üretimi sıralamasında ABD, Çin ve Küba ilk üçte olsa da Türkiye de bu listeye 12. sıradan dahil olmuştur (USGG, 2022). Türkiye’de doğal zeolit rezervlerin çok daha fazla olduğu öngörülmektedir. Türkiye’de bilinen en yaygın zeolit rezervleri Manisa (Gördes), Ankara (Gölbaşı, Polatlı, Ayaş, Nallıhan, Beypazarı), Kütahya (Şaphane), Manisa, İzmir (Urla), Balıkesir (Bigadiç), Kırşehir ve Nevşehir’de (Kapadokya) bulunmaktadır (Soylu M., Gökkuş Ö., 2017,).

Akışkan depolamada da zeolitler gelecek vadeden yapılardır. Özellikle mikro gözenek yapıları ile gaz ve sıvıları depolamada uygulamaları mevcuttur. Mordenit, klinoptiloid, şabazit gibi doğal zeolitler nemli gaz ortamlarında kurutucu olarak kullanılabilir. Örneğin zeolit su buharı adsorpsiyonu ile bir şeker fabrikasında küspe kurutmanın termal enerji depolaması üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada, zeolit tabanlı ısı depolama sistemi tasarlanmış ve bu sayede kurutma verimi 1,6 kat artmıştır (Fujii, S ve ark., 2022). Atık su temizleme uygulaması olarak, Kazakistan'ın doğal zeolitleri ve sentezlenen yapay zeolitlerin karşılaştırıldığı çalışmada, mangan, çinko ve berilyum gibi elementlerin içme suyundan uzaklaştırıldığı gösterilmiştir (Meiramkulova K. ve ark., 2023). Doğal İran zeolitleri/CeO₂ nanokompozitinin hidrojen depolama potansiyellerinin incelendiği bir çalışmada, CeO₂ ile zeolit yüzey alanları ve boşluk hacimlerindeki artış ile hidrojen depolama kapasitesinin artırıldığı gösterilmiştir (Ehteshamnia H., Koohestani H., Sobhani M., 2023). Yakın zamanda yapılan başka bir çalışmada kitosan ile çözelti ortamında birleştirilen zeolit-Y ve ZSM-5 in kalsinasyonu sonucunda elde edilen gözenekli biyokompozitlerin H₂ ve CO₂ depolaması incelenmiştir. Kristal yapıdaki ve mikro gözenekli biyokompozitlerin endüstriyel uygulamalar için gelecek vadede H₂ ve CO₂ depolama malzemeleri olduğu vurgulanmıştır (Kumar S. Ve ark.,2020). Isıl enerji depolamada, azot depolama yetileri ile tarım uygulamalarında da zeolitlerin potansiyelleri yüksektir (Martos I.M., 2020; Feng C. ve ark., 2021). Üstün katalitik, adsorpsiyon ve ayırma yeteneklerinden dolayı, yakıt pillerinde de gaz seçme ve ayırmada membran malzemelerinde; hidrojen, metanol gibi yakıtların verimli üretimi için katalizörler olarak ve hücre bileşenlerinde (örneğin elektrot olarak) kullanılabilirler (Li Y. ve ark., 2017).

2.5. Yumurta Kabukları ve Akışkan Depolama

Dünya yumurta üretimi 2018 verilerine göre 78 milyon tona ulaşmıştır ve günümüze kadar da artmaya devam etmektedir. Bunun yaklaşık 8,58 milyon tonunu ise yumurta kabukları oluşturmaktadır (Waheed M. ve ark., 2020). Yumurta kabukları bir yumurtanın toplam ağırlığının yüzde 9-12'si kadardır ve yaklaşık 27 mikro element içerir. Kabuklar en çok kalsiyum karbonat (%94), kalsiyum fosfat (%1), magnezyum karbonat (%1) ve organik maddeler (%4) içerir (Kumar N. Ve ark.,2022). Bunlardan daha az miktarlarda da olsa sodyum, mangan, potasyum, demir, çinko, bakır, kükürt, protein, su, yağ, alanin, arjinin, aspartik asit, sistin, histidin, lösin, lizin, izolösin, tirozin, valin içerebilirler. Kabuklar yumurta içindeki canlıya hava sağlamak ve onu zararlı etkenlerden korumak

için seçici geçirgen özellikte gözeneklere sahiptirler. Örnek bir yumurta kabuğu yapısı Şekil 2.13'te gösterilmektedir. Farklı canlıların yumurtaları için bu içerikler değişse de temelde şekildeki yapıları içermektedir.



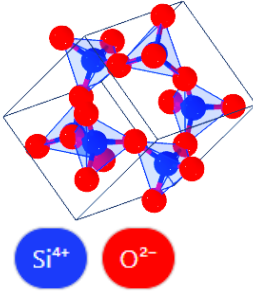
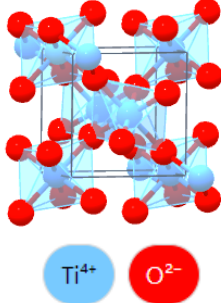
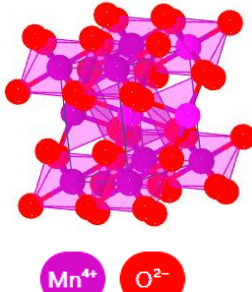
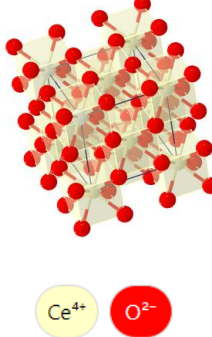
Şekil 2.13. Yumurta kabuğu yapısının şematik gösterimi (Hincke M.T., ve ark.2012)

Gözenekli yapılarından dolayı adsorban olarak kullanılabilirler ve akışkan depolamada rol alırlar. Örneğin CO₂ gazı yakalama yetenekleri ile mavi hidrojen üretimine katkı sağlarlar (Shakirudeen A. S. ve ark, 2020). Gözenekleri sayesinde enerji depolamada; süperkapasitörler ve Li bataryalar için anot malzemesi olarak (Minakshi M. ve ark 2018;2019), yüksek performanslı lityum kükürt bataryalar için şablon malzemelerinde (Zhang W. ve ark., 2018), katalizör olarak (Guo Y. ve ark.2020); atık su temizleme ve bol miktarda CaCO₃ içerdiğinden dolayı, tarımdan ilaç sanayisine, cam endüstrisinden, sağlığa kadar bir çok alanda uygulamaları bulunmaktadır (Hugo R.F. ve ark 2013; Kumar N. ve ark.,2022; Shi, C. ve ark.2022;). Yumurta kabuğu tozu ile takviye edilmiş süt tabletlerinde, laktoz intoleransı olan bireyler için laktozsuz süt hazırlanmasında, kalsiyum takviyesi olarak, nano tabakaları ile kemik grefti ikamesi olarak, dişçilikte, protez bazlı biyo-kompozit akrilik reçine üzerine dolgu maddesi olarak, kurşun, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin arıtımında, kirlenmiş toprakta kurşun ve kadmiyumun bloklamasında, kromun sudan ayrılmasında, asitli maden drenajından ağır metallerin uzaklaştırılmasında, kısmi çimento değişiminde, biyodizel uygulamalarında, boyalarda, CO₂ sorbsiyonunda, sert poliüretan köpük kompozitlerin geliştirilmesinde, düşük yoğunluklu polietilen üretiminde, polipropilen kompozitler için biyo-dolgu maddesi olarak, mikroalg türlerinin hasadında, bitki besinlerinde, hayvan yemlerinde de kullanılma potansiyelleri vardır (Waheed M. ve ark., 2020).

2.6. Metal Oksitlerin (SiO_2 , TiO_2 , MnO_2 ve CeO_2) Kullanım Alanları ve Enerji Depolamadaki Yerleri

SiO_2 , TiO_2 , MnO_2 ve CeO_2 gibi metal oksitler enerji depolama uygulamalarının bir çok yerinde (Tabassum H.,2018), katalizör olarak, süperkapasitörlerde elektrolizör malzemeleri olarak (Zu L.H.,2020), elektrokimyasal biyosensör olarak, sağlıkta, manyetizmada, cam ve kimya endüstrisinde sıkça kullanılırlar (Xiao, M.,2022). Enzim benzeri özellik gösteren nano gözenekli metal oksitler yüksek katalitik aktivite, yapısal kararlılık, kolaylık ve düşük maliyetlilik gibi önemli avantajlara sahiptirler (PeixiaW. ve ark, 2020). Odaklanılan metal oksitlerin genel fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Metal oksitlerin genel fizikokimyasal özellikleri ve kristal yapı modelleri

SiO_2	TiO_2	MnO_2	CeO_2
Trigonal, Hezagonal (Polimorf)	Tetragonal	Tetragonal, Ortorombik	Kübik
2.48 ve 2.37 g/cm ³	4.13 g/cm ³	(Polimorf) 4.94 and 4.58 g/cm ³	6.99 g/cm ³
Gözenekli yapı, yüksek yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon özellikleri vardır.	Yüzey alanı/hacim oranı büyüktür. Fotoprotektif, UV engelleme özellikleri vardır.	Ucuz, kararlı, biyoyumlu ve çevre dostu özellikleri vardır.	Toksik olmayan, biyoyumlu, antioksidan ve prooksidatif özellikleri vardır.
			

(The Materials Project,2020)

Silikon yeryüzünde en bol bulunan elementler arasındadır. Bu nedenle, Li-ion piller, anot malzemeleri veya termal enerji depolama için ucuz bir çözüm olabilir ve nano boyutlu SiO₂, artan yüzey alanı ile enerji depolama potansiyelini artırabilir (Favors Z. ve ark., 2014; Kumar M.P. ve ark., 2020). SO₂ CO₂'nin metanlaşmasında hidrojeni depolayabilmektedir (Li S. ve ark., 2019). SiO₂ sadece enerji uygulamalarında değil, güneşin zararlı etkilerinden cildi korumada (Hernández A. ve ark., 2019), RNA ve DNA izolasyonu gibi medikal uygulamalarda da kullanılmaktadır (Öğüt E. ve ark., 2019). Monodispers-gözenekli silika mikroküreler, başlangıç materyali olarak boronat afinite sorbentinin sentezi için kullanılabilir ve *cis-diol* taşıyan biyomolekülleri izole edebilirler. Silis kürelerinin boyutu ve dağılımı, diol taşıyan molekülleri izole etmek için önemli parametrelerdir. Fe₂O₄, Fe₃O₂ gibi bazı manyetik nanoparçacıklar, tek sarmallı DNA (ssDNA) oligomerlerini ve diğer sarmallı formları algılamak için silika mikro gözeneklerine eklenebilirler (Kip Ç. ve ark., 2019). Bunların yanı sıra yüksek kapasiteli antimikrobiyal maddeler olarak da kullanılırlar (Roy ve ark., 2019).

TiO₂ günümüzde kozmetikte, güneş koruyucu ürünlerde, ilaç-yiyecek-plastik renklendiricilerde, boyalarda, enerji üretimi ve depolamada kullanılmaktadır. Yakın gelecek için ilaç taşımada, bitki ıslahında, boya duyarlı güneş pillerinde, fotodinamik antimikrobiyal kemoterapide, kendini temizleyen yüzeylerde, bataryalarda kullanımı öngörülmektedir (Ziental, D. ve ark., 2020). Yeni nesil sıvı hidrojen taşıyıcıları da dahil olmak üzere, hidrojen depolama uygulamalarında çoğunlukla katalizör olarak yer alan TiO₂, yakıtlarda CO₂'in indirgenmesinde foto katalizör olarak kullanılır (Nguyen T.P. ve ark., 2020; Chen X. ve ark., 2021). Son yıllarda yapıla teorik çalışmalar ve DFT (yoğunluk fonksiyonu teorisi) hesaplamaları ile de TiO₂'nin H₂, CO ve CO₂ adsorpsiyon yeteneğine vurgu yapılmıştır (Hernandez A. ve ark., 2022).

Mangan oksitler termal enerji depolamada, termokimyasal reaksiyonlarla, ısı absorpsiyonu ve ardından ısı salımı için çeşitli kimyasal reaksiyonlar (örn. tuz hidratların veya metal hidratların dehidrasyonu, metal karbonatların dekarboksilasyonu) ile, kullanılırken yüksek miktarlarda termal enerji depolanabilir. Uygun reaksiyon sıcaklıkları, reaksiyon entalpileri, çevrim kararlılıkları sayesinde kullanılabilir ve maliyetleri düşürebilirler (Block T. ve ark., 2016). MnO₂ nanopartiküller, biyoyakıt üretiminde katalizör olarak; enerji üretimi, depolama ve hasadı uygulamalarında da kullanılabilirler (Tosun, R.B. ve ark., 2019; Stegarescu A. ve ark., 2020; Nie G. ve ark., 2021). Örneğin, çift katmanlı kapasitörlerde anyonlar ve katyonlar elektrot/elektrolit

arayüzünde adsorbe edilir ve bu şekilde kapasitans üretilir. Şarj ve deşarj işlemi elektronun negatif elektrottan pozitif elektrota geçmesine bağlıdır (Huang M. ve ark., 2015). Elektrolit iyonlarına erişmek için de yüzey alanı ve şekli oldukça önemlidir. Gözenekli yapıları, yüksek yüzey alanları ve elektriksel iletkenlikleri nedeniyle karbon bazlı nanoyapılar kullanılmaktadır. Ancak enerji yoğunlukları düşüktür ve enerji depolamak için yeterli değildir. Bu nedenle, MnO₂ gibi gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip bazı nano boyutlu metal oksitler gelecek vadelerdir. Kristal, yapı, morfoloji ve iletkenlik de bu malzemeler için anahtar faktörlerdir. MnO₂ nanoparçacıklarının diğer önemli uygulaması da biyosensörlerdir. Nano boyutlu MnO₂; glikoz, askorbik asit, H₂O₂ vb. biyomoleküllerin tayini için kullanılır. Farklı sentez yöntemleri boyut dağılımını ve morfolojiyi etkiler. MnO₂ partikülleri nano boyutta ve düzgün dağılımlıysa biyosensör özellikleri artar.

CeO₂ boşluklu nano küreler Li-iyon piller için anot ve katot malzemeleri olarak kullanılabilir potansiyeline sahiptirler. Özellikle nano boyutta sentezlendiklerinde, piller ve süper kapasitörler için katalizör ve anot malzemesi olarak pil kapasitelerini, hız performanslarını ve kapasite korumasını artırabilirler (Sasidharan M. ve ark., 2012). CeO₂, içi boş küre yapısında iken, Li iyonunu yerleştirme ve ayırma kinetiğini hızlandırmaya yardımcı olabilir. Yüksek yüzey alanına sahip küresel nanopartiküller iyi mekanik dayanıma sahiptirler. Yakıt hücrelerinde, katalizör dönüştürücülerde, yakıt katkı maddelerinde ve kendi kendini yenileyen antioksidanlarda katı elektrolit olarak kullanımları vardır (Lamara, F. ve ark., 2022). Nano boyutta, reaktif oksijen türlerini etkisiz hale getirme, serbest radikalleri temizleme ve elektromanyetik radyasyonla etkileşime girme yeteneğine sahiptirler (Siposova ve ark., 2022).

3. KULLANILAN YÖNTEMLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ

3.1. Küçük-Geniş Açılı X-Işını Saçılma (SAXS-WAXS) Yöntemi

Küçük-Geniş Açılı X-Işını Saçılma (SAXS-WAXS) Yöntemi, bir malzeme (örnek) üzerine düşen X-ışınlarının örnekten saçılması ve saçılan X-ışınlarının bir dedektör yardımıyla tespiti temeline dayanır. Bu yöntem ilk kez Andre Guinier tarafından 1930'lu yıllarda ortaya çıkmış, 1938-1950 yılları arasında Peter Debye, Otto Kratky ve Günther Porod tarafından temelleri geliştirilmiştir. İlk deneyler ise proteinler üzerinde 1950

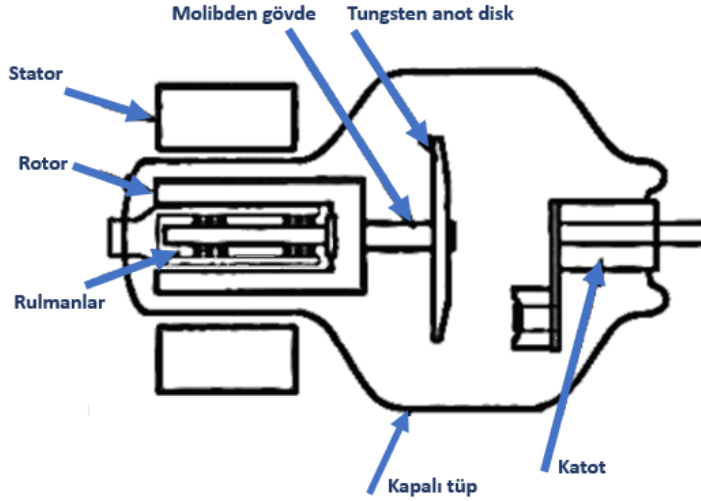
yılında yapılmıştır. 1990'lı yıllarda, sistemin demet hattına entegrasyonu ile Küçük Açık Saçılması (SAS) çalışmaları hızla artmıştır.

Bu tez kapsamında kullanılan malzemelerin yapısal karakterizasyonunda öncelikli olarak SAXS ve WAXS yöntemleri kullanılmıştır. Bu bölümde bu saçılma yöntemlerinin temel prensipleri ve ilgili hesaplamalardan bahsedilecektir.

3.1.1. X-Işınları Oluşumu ve Kaynakları

X-ışınları, bir atomdan, elektronlarının yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçerken yayınlanan, yüksek enerjili elektromanyetik dalgalarıdır. X-ışınlarının, dalga boyları 0,1-10 nm, enerjileri 0,125-125 keV aralığındadır. Bu özellikleri ile X-ışınları, elektromanyetik dalga spektrumunda, gama ışınlarından daha uzun dalga boylarına ve daha düşük enerjiye sahip bir bölgede yer alırlar. Yüksek enerjili oldukları için bir malzeme içine giricilikleri yüksek olup, içinde ilerledikleri malzeme bileşenleri ile farklı fiziksel olaylar gerçekleştirerek etkileştiklerinden, o malzemenin yapısı ile ilgili bilgiler elde edinmede kullanılırlar. Enerjileri çekirdek içi protonlar ile etkileşmeye yeterli olmadığından, malzeme içinde etkileşebilecekleri bileşenler atom altı temel parçacıklar olan elektronlardır. Bu özellikleri nedeni ile, günümüzde, malzemelerin yapılarını inceleme amacı ile, sağlık sektöründen, teknolojik ve endüstriyel uygulamalara kadar, pek çok farklı alanda kullanımları oldukça yaygındır.

X-ışınları, sürekli ve karakteristik X-ışınları olarak tanımlanan iki temel gruba ayrılır. İlk grupta bahsedilen “sürekli X-ışınları”, yüklü bir taneciğin ağır bir çekirdeğe sahip atomla etkileşmesi sonucunda ivmelenmesi ve fazla enerjinin X-ışınına dönüşmesi veya yüksek enerji yüklü bir parçacığın bir metal hedefe çarpması sonucunda enerjisini bir kısmını ısıya bir kısmını da X-ışınlarına dönüştürmesi ile ortaya çıkar. Bu ışımının literatürde, Bremsstrahlung ışınması, frenleme ışınımı veya beyaz ışımaya diye adlandırıldıkları da bilinmektedir. Yüksek enerjili hedef atomun K veya L (çekirdeğe en yakın yüksek enerjili) yörüngelerindeki elektronların koparılması ile, üst yörüngelerdeki elektronların bu boşlukları doldurması sonucunda oluşan (ikinci grupta tanımlanan) X-ışınları ise, “karakteristik X-ışınları” olarak bilinir. Karakteristik X-ışınları, Şekil 3.1’de genel bir şeması görülen X-ışını tüpünde üretilir.



Şekil 3.1. X-ışını tüpünün şematik gösterimi (Prabhu S. ve ark., 2020)

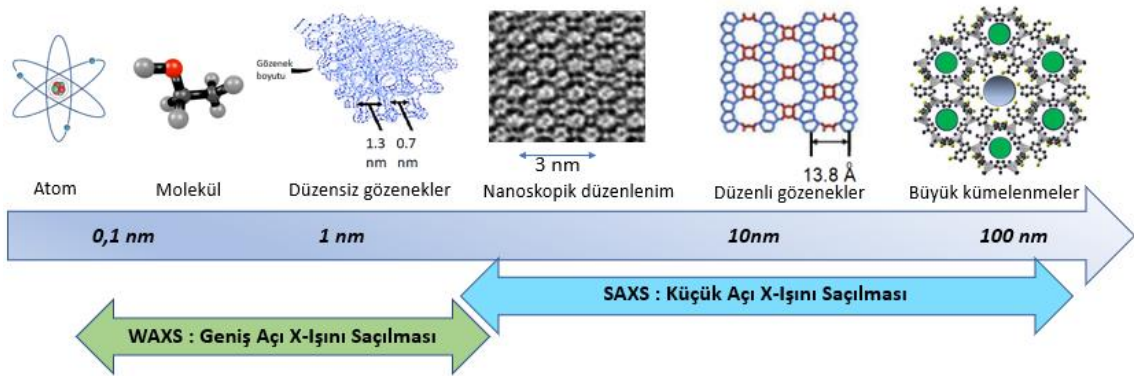
Tungsten filaman akkor hale gelinceye kadar ısıtılır. Burada gerçekleşen termo-iyonik emisyon ile flamanndan elektronlar koparılır. Koparılan elektronlar filaman ile anot arasına uygulanan yüksek gerilim sayesinde hızlandırılır. Bakır, tungsten, molibden gibi hedef malzemeler bu hızlandırılmış elektronlar ile dövülür. Hedefin yüzeyi, elektron demetine göre belli bir açıyla eğimli durur. Böylece, hedefle yüksek enerjili elektronların çarpışması sonucunda oluşan X-ışınları, vakum altında tutulan bu tüpü belli bir yönelim açısı ile terk edebilir. Daha önce de bahsedildiği gibi, yüksek hızlı enerjik elektronlar hedefe çarptıklarında hem sürekli spektrum hem de karakteristik X-ışınları oluşur. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda ve benzer yapı analizlerinde, sadece karakteristik X-ışınları kullanılır. Hatta K ve L yörüngelerindeki elektron boşluklarının dolması ile oluşan karakteristik X-ışınlarından, diğerlerine kıyasla daha şiddetli ve daha monokromatik olmaları nedeni ile K_{α} , karakteristik X-ışınlarının kullanımı tercih edilir. Çünkü, monokromatik olmaları ile koherent saçılmalar ve kırınım deneyleri yapılabilirken, şiddetli olmaları nedeni ile de bu tür fiziksel etkileşmelerin olma olasılığı artırılabilir. Ayrıca, yüksek şiddetleri ile, iyi kalitede veri toplanabilmesine de olanak sağlanmaktadır.

3.1.2. Küçük Açılı X-ışını Saçılması (SAXS) Yöntemi

Küçük Açılı X-ışını Saçılma (SAXS) yöntemi, malzemelerin nano boyutlardaki yapısal özelliklerini ayrıntılı olarak incelemede kullanılan deneysel bir yöntemdir. Elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu gibi mikroskobik inceleme yöntemlerinin yanı sıra NMR, FTIR vb. spektroskopik yöntemleri de tamamlayıcı niteliktedir. Mikroskobik yöntemlerde malzemenin ölçüme odaklanılan çok küçük bölümleri incelenirken (ve bu

yüzden bulgular geneli kapsayamazken) saçılma tekniklerinde ışınlanan örneğin tamamı incelenerek çok daha genel yapısal sonuçlar elde edilebilir. Bu yöntem, örnek üzerine düşürülen X-ışınlarının saçılması temeline dayalı çalıştığı için örneğin tamamı yani, üç boyutlu (3B) tüm yapısı hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Bu sayede, mikroskopik yüzey görüntüleme yöntemlerinden üstün olarak, iç yapıyı daha ayrıntılı (3B) inceleyebilme olanağı sağlanır. Ayrıca 3B yapı analizlerinde, ters uzaya ait saçılma verileri yardımı ile gerçek uzaydaki elektron yoğunluklarının da Fourier analizleri ile belirlenebilmesi, bu yöntemi mikroskopik yöntemlerden üstün kılar. İçeriğinde, elektron yoğunluk farkları fazla olan nano oluşumlar bulunan malzemelerin incelenmesinde, bu yöntem çok daha etkindir. Çünkü X-ışınları, incelenecek malzemenin elektronları ile etkileştiklerinden elektron farkı büyük olan oluşumlara ait saçılma verileri çok daha şiddetli yani daha iyi kaydedilebilir değerlerde olacaktır.

Nano boyuttan mikro boyuta kadar farklı boyutlardaki örneklerin yapı bilgilerine ulaşma imkânı sağlayan bu yöntem ile katı, sıvı, jel ya da gaz formundaki malzemeleri incelemek mümkündür. Kısaca bu yöntemin kullanımı, organik malzemeler, kimyasallar, polimerler, kolloidler, nanokompozitler, mineraller, gıda maddeleri, kozmetik ürünler ve tıbbi malzemeler gibi çok farklı alanlarda kullanılan malzemelerin yapısal analizlerini yapma ve karşılaştırma imkânı sunar. Şekil 3.2’de SAXS-WAXS Yöntemiyle incelenebilen örnek boyutları gösterilmektedir.



Şekil 3.2.SAXS-WAXS Yöntemiyle incelenebilen örnek boyutları

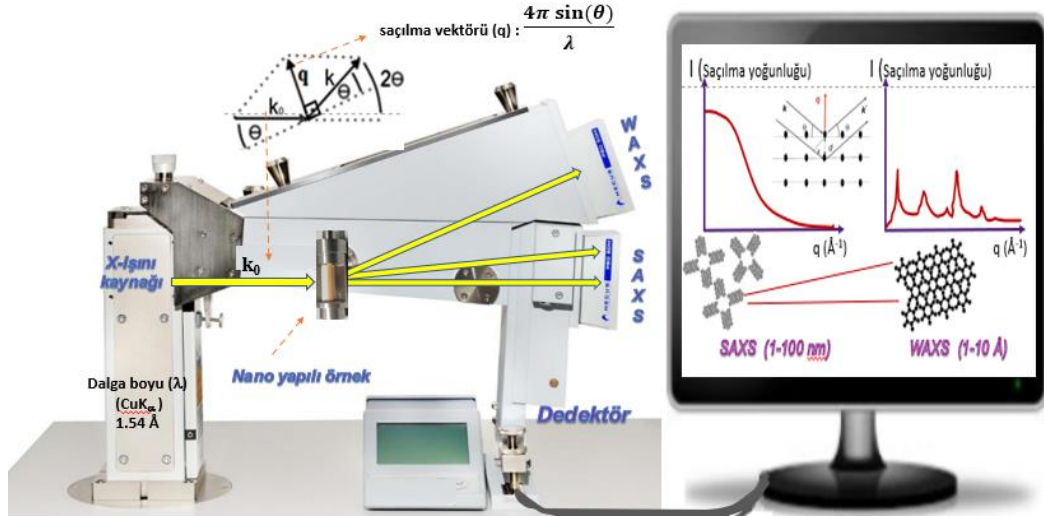
Bu yöntem, örnek üzerine gönderilen X-ışınlarının örnekte yol açtığı koherent saçılma şiddetlerinin ve saçılma açılarının dedektör yardımıyla belirlenmesi temeli ile çalışır. Saçılma deneylerinde, ölçülen saçılma şiddet verilerinin, saçılma açısının bir fonksiyonu

olarak değişimi elde edilir. Elde edilen veriler, incelenen örneklerden küçük açılarda (yaklaşık 6° den başlayan açılarda) saçılma vektörünün (q'nun) büyüklüğüne bağlı saçılan X-ışını şiddeti [I(q)-q] değerlerini içerir.

Bu tez kapsamında, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SWAXS Laboratuvarındaki, $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ dalga boylu X-ışını kaynaklı sistem kullanılmıştır. Şekil 3.3'te SWAXS deneyi çalışma prensibi ile ilgili bir görsel bulunmaktadır. Burada I: saçılma şiddetini, q: saçılma vektörü büyüklüğünü, k_0 gelen ışını, k ise saçılan ışının dalga vektörlerini ifade eder. Dedektörler 1024 kanallı çizgi kolimasyon gaz dedektörleridir.

3.1.3. Geniş Açı X-İşını Saçılması (WAXS) Yöntemi

Geniş Açı X-İşını Saçılmasında örnekten SAXS'a göre daha geniş açılarda (10°'ye kadar) olan saçılmalar incelenir. Bir örneğin parçacık boyutu ne kadar büyükse, saçılma açısı o kadar küçük olur. WAXS'da atomik ve moleküler ölçekteki kristalin düzenlenimler, Bragg tepe noktaları ile tanımlanan saçılmalar kullanılarak incelenir. X-İşını difraksiyonu (XRD) analizine benzer şekilde bir eğri elde edilerek, yine benzer şekilde kristalit yapılar yorumlanır. XRD'de geniş bir aralıkta ölçüm yapılırken, burada dedektörün konumuna bağlı olarak (saçılma açısı, 2θ) daha dar bir aralıkta elde edilir. WAXS'ın, XRD'ye göre avantajı, sıvı ve jel fazlarında örnekleri de inceleyebilme olanağıdır. Buna rağmen WAXS analizi ile amaç atomik ve moleküler ölçekteki yapıyı XRD analizinde olduğu gibi ayrıntılı incelemek değildir. Bu yöntemi kullanılmadaki temel amaç nano boyutlu yapıyı SAXS ile incelerken, nano yapının içinde bulunan veya dışında mevcut matris yapıda bulunan kristalin düzenlenimlerde bir değişim olup olmadığının belirlenmesi yönündedir. Bu nedenle WAXS yöntemi SAXS yönteminden bağımsız olmayıp tamamlayıcı bilgilere ulaşılmasını sağlar. Şekil 3.3'te görülen WAXS ve SAXS ölçümleri SWAXS sisteminde aynı anda (eş zamanlı) gerçekleştirilir. Ancak sonuçlar ayrı ayrı değerlendirilir.



Şekil 3.3. SWAXS deneyi çalışma prensibi

I: SAXS-WAXS deneylerinde ölçülen saçılma şiddeti, dedektörde q vektörünün ucuna denk gelen noktadaki şiddet olup, dedektördeki konumu ise, q (saçılma vektörü) bilgisi ile elde edilir. k_0 gelen ışını, k ise saçılan ışının dalga vektörlerini ifade eder.

3.1.4. SAXS Grafiğinin İncelenmesi

SWAXS deneyi sonucunda elde edilen $I(q)$ ve q saçılma verileri doğrudan veya logaritmik eğrilere dönüştürülerek yapı analizleri yapılır. Saçılma desenlerinden elde edilen veriler, matematiksel olarak örneğin ters uzayına ait olduğu için Fourier analizleri adı altında yapılan bir dizi hesaplama ile gerçek uzaya geçirilir. Böylece, gerçek uzaya ait ulaşılmak istenen yapısal bilgiler (3B şekillenişler, uzaklık dağılımları, ara yüzey alanları, gözeneklilikler, yapıdaki kusurlar ve elektron yoğunlukları gibi çeşitli bilgiler) elde edilir. Eğrilerin farklı bölgelerinden farklı bilgiler elde edilir. Bu nedenle de eğrilerin her bölgesi anlamlıdır.

3.1.5. Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (PDDF)

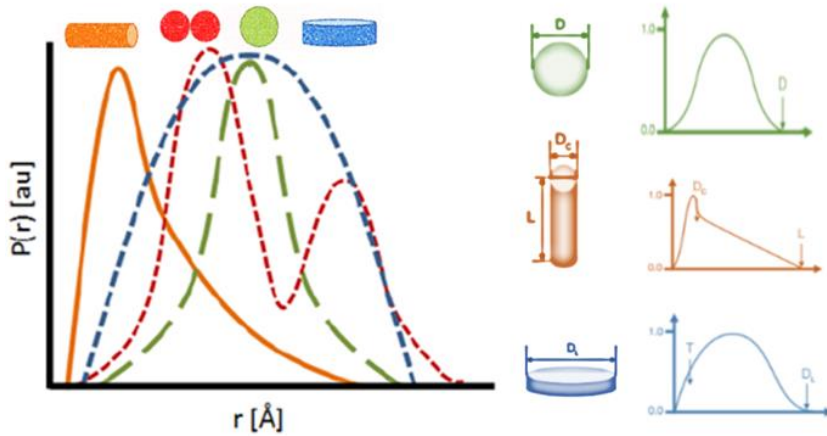
İncelenen bir hacimdeki çiftlerinin birbirlerine göre dağılım durumları Çift Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (PDDF) ile belirlenir. Düzgün olmayan yoğunluk dağılımı durumu da dahil olmak üzere, bir parçacık içindeki öğeleri birleştiren mesafeler kümesi de diyebileceğimiz PDDF, ters uzayda elde edilen verileri Fourier dönüşümleriyle gerçek

uzaya geçirilmesi sonucunda elde edilir. Eşitlik 3.1 ve 3.2 yardımıyla elde edilen q (saçılma vektörü) verileri için; I saçılma şiddeti; $P(r)$ uzaklık dağılımı fonksiyonu ve PDDF (Liu H. ve Zwart P. H., 2012).

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.1)$$

$$PDD(r) = \frac{1}{2\pi r} \int_0^{\infty} qI(q)\sin(qr)dq \quad (3.2)$$

Parçacığın şekli ve en geniş mesafesi (D_{max}) bilgileri de bu fonksiyon ve elde edilen eğriler yardımıyla belirlenir. Şekil 3.4'te örnek PDDF'ler ve şekillenimler gösterilmektedir.



Şekil 3.4. SAXS Eğrisinin Fourier Dönüşümü ile Elde Edilen Yapısal Bilgiler

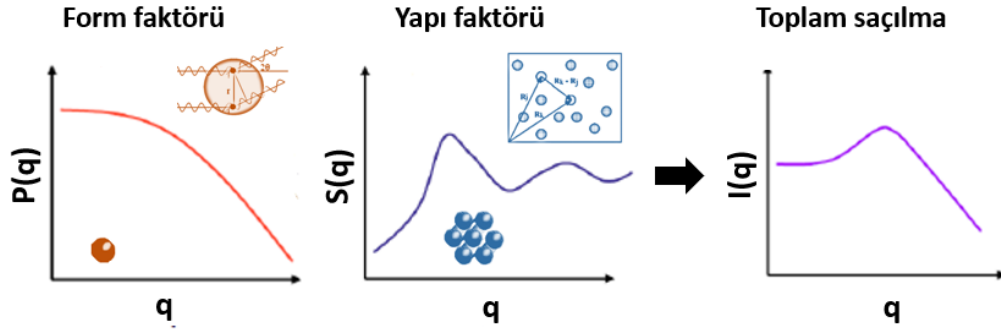
(May N., Lauren M., 2015)

Gerçekte bu yapısal bulgular nanoskopik malzemeler için mükemmellik taşımaz. Yani SAXS profilinden doğrudan bu yapısal bulgulara ulaşmak ilgili fit (uyum) analizleri ile mümkün olabilmektedir.

3.1.6. Form ve Yapı Faktörü

Saçılma vektörünün büyüklüğüne bağlı olarak tek bir parçacığın şekli ve boyutları hakkında elde edile bilgiye form faktörü $P(q)$, birden çok parçacığın birbirlerine göre durumları, düzenlenimleri ve birbirleri ile etkileşimleri hakkında elde edile bilgiye yapı faktörü $S(q)$ denir. Saçılma şiddeti ifadesi de eşitlik 3.3'teki gibi bu iki faktörden oluşur. Şekil 3.5'te form ve yapı faktörlerinin toplam saçılmaya etkisi gösterilmektedir.

$$N |P(q)|^2 S(q) = I(q) \quad (3.3)$$



Şekil 3.5. Form ve yapı faktörlerinin toplam saçılmaya etkisi

Form ve yapı faktörlerinin birleşimi ise toplam saçılma vektörünü verir. SAXS saçılma eğrilerinden ayrı ayrı form ve yapı faktörleri bilgisi elde edilebilmektedir. Yani, toplam saçılma profili içeriğinde nano malzemelerin hem parçacık morfoloji bilgileri hem de malzeme içinde dağılım bilgileri barınmaktadır. Yine, bu yapısal bulgulara ulaşabilmek için morfoloji, boyut ve dağılım modellemelerinin yapılması ve deneysel veriler ile, model kurulumu sonucu hesaplanan saçılma bilgilerinin fit (uyum) analizlerinin yapılması da zorunludur.

3.1.7. Küçük, Orta ve Büyük q Bölgeleri

Küçük q Bölgesi: SAXS eğrisinin q Bölgesi üç bölüme ayrıldığında 0 'a en yakın kısmı (küçük q bölgesi) Guinier bölgesi olarak adlandırılır. Adını André Guinier' den alan yasaya göre (Guinier A., Fournet G., 1955) örnek üzerine düşürülen X-ışınlarının etkisi ile gerçekleşen eş fazlı saçılmaların dedekte edilmesi ve küçük açıda olanların saçılma şiddeti ve vektörlerine bağlı olarak değerlendirilmesi söz konusudur. Saçılma şiddeti ve vektörüne bağlı olarak örneğin boyutları ve molekül ağırlıkları hakkında da bilgiler elde edilir. Saçılma mesafesindeki yoğunluğun, nano oluşumun kendi yoğunluk merkezine uzaklığının ortalama karekökü olarak hesaplanan, cisim ile aynı eylemsizlik momentinde olan sanal halkanın yarıçapı olarak bilinen Jirasyon yarıçapı (R_g) bu bölgedeki verilerden hesaplanır. (Kikhney A.G., Svergun D.I., 2015) R_g 'yi elde etme işlemi iki temel adımda oluşur; ilk adımda, parçacık içinde bir " r " vektörünün bulunabileceği tüm olası konumların ortalaması alınır. İkinci adımda, parçacıktaki gelişigüzel bir başlangıç noktasından rastgele yönlendirilmiş bir " r " vektörünün parçacığa denk gelme olasılığı belirlenir. Bu $p(r)$ olasılığı: r parçacık boyutlarında, grafiksel olarak, olasılık yoğunluğunun merkezinin bulunduğu yerde, parçacığın bütün olası konumlarının toplamını oluşturan bir Gauss eğrisi ile ifade edilir. (Beaucage, G., 1995) Guinier Yasası'nı herhangi bir modele uyarlamadan, temel halde, matematiksel olarak özetlemek







gerekirse: Küçük bölgedeki q (saçılma vektörü) verileri için; I : saçılma şiddeti ve R_g : jirasyon yarıçapı eşitlik 3.4 ve 3.5 yardımıyla elde edilir.

$$I(q) = (\rho v)^2 \exp(-qR_g)^{2/3} \quad (3.4)$$

$$\ln(q) = \ln(\rho v)^2 - (R_g^{2/3})q^2 \quad (3.5)$$

Orta q bölgesi: Örneklerin parçacık şekli ve gözenek boyutlarının incelendiği bölümdür. Saçılan elektron yoğunluklarının şekil ve boyut bilgileri form faktörünü, bu yoğunlukların malzeme içinde birbirlerine göre dağılım durumları da yapı faktörünü oluşturur. Yapı faktörünün belirlenebilmesi için, deneysel verileri bir dizi hesap yapmak ve bu hesaplar doğrultusunda uygun olan şekillenışı seçmek gerekir. Bu hesaplamalara kaynak olan bazı formüller Çizelge 3.1’de listelenmiştir.

Çizelge 3.1. Şekillenışleri belirlemek için kullanılan formüller ve yapı faktörleri (Feigin, L.A., Svergun, D.I, 1987)

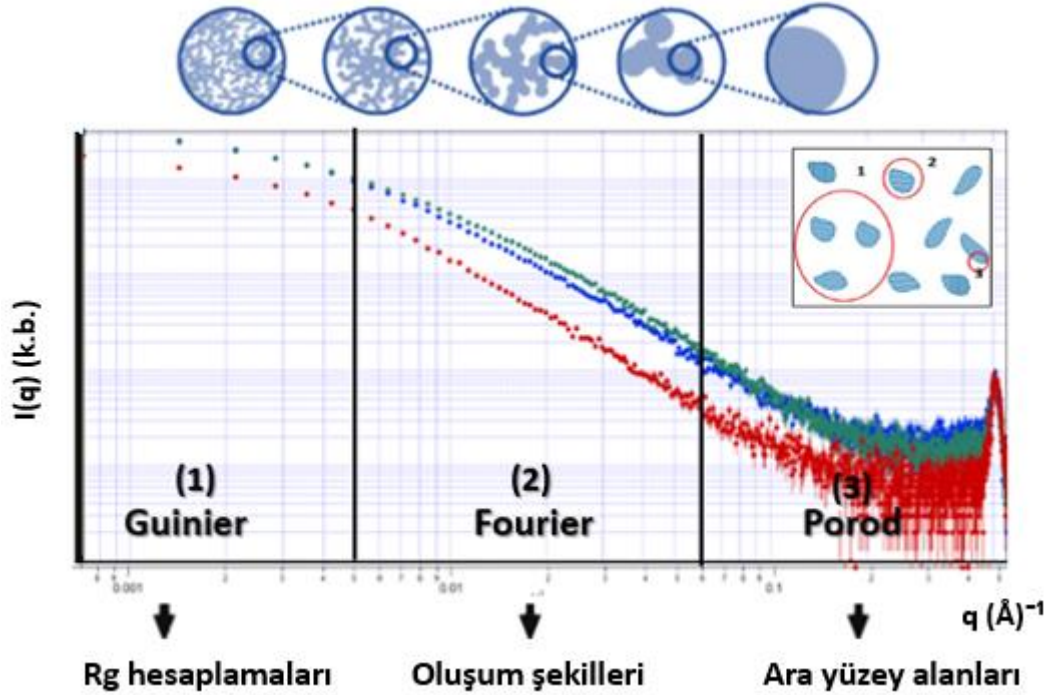
Morfolojiler	Morfolojileri Tanımlayan Form Faktörleri
Küre 	$\frac{9}{(qR)^6} [\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)]^2 = A_{sph}^2(qR)$
Küresel kabuk 	$\frac{[R_1^3 \cdot A_{sph}(qR_1) - R_2^3 \cdot A_{sph}(qR_2)]^2}{(R_1^3 - R_2^3)^2}$
Üç eksenli elipsoit 	$\int_0^1 \int_0^1 A_{sph}^2[q \sqrt{a^2 \cos^2(\pi x/2) + b^2 \sin^2(\pi x/2)(1-y^2) + c^2 y^2}] dx dy$
Silindir 	$4 \int_0^1 \frac{J_1^2[qR \sqrt{1-x^2}]}{[qR \sqrt{1-x^2}]^2} \frac{\sin^2(qLx/2)}{(qLx/2)^2} dx$
İnce disk 	$L = 0 \quad \frac{2 - J_1(2qR)/qR}{q^2 R^2}$
Uzun çubuk 	$R = 0 \quad \frac{2}{qL} \int_0^{qL} \frac{\sin(t)}{t} dt - \frac{\sin^2(qL/2)}{(qL/2)^2}$
(R: yarıçap; R_1 : dış yarıçap; R_2 : iç yarıçap; L: uzunluk ; a, b, c: yarı eksenler; $J_1(x)$: 1. dereceden birinci tip Bessel fonksiyonu)	

Büyük q bölgesi: Bu bölgede ise saçıcılar ve ortamları arasındaki arayüzey alanları, arayüzey morfolojileri ve porozite incelenir. O nedenle bu bölgeye porod bölge denir. İncelenen örneğin arayüzeyleri arasında belirgin bir elektron yoğunluğu farkı olduğunda Porod Yasası olarak adlandırılan yasa ile, eşitlik 3.6'dan yararlanılarak parçacıkların arayüzeyleri hesaplanabilir.

$$I(q) = Aq^4 + B \quad (3.6)$$

Burada A ve B değerleri $I(q) \cdot q^4$ 'ün q 'ya karşı çizilen grafiğinden elde edilen sabitlerdir. Bu grafikte $I(q) \cdot q^4$ 'ün sabit kalmaya başladığı noktada arayüzey alanları belirlenir.

Temel SAXS grafiğinin farklı q bölgeleri için yapılan analiz ve elde edilebilecek bulgular, Şekil 3.6'da özetlenmiştir.

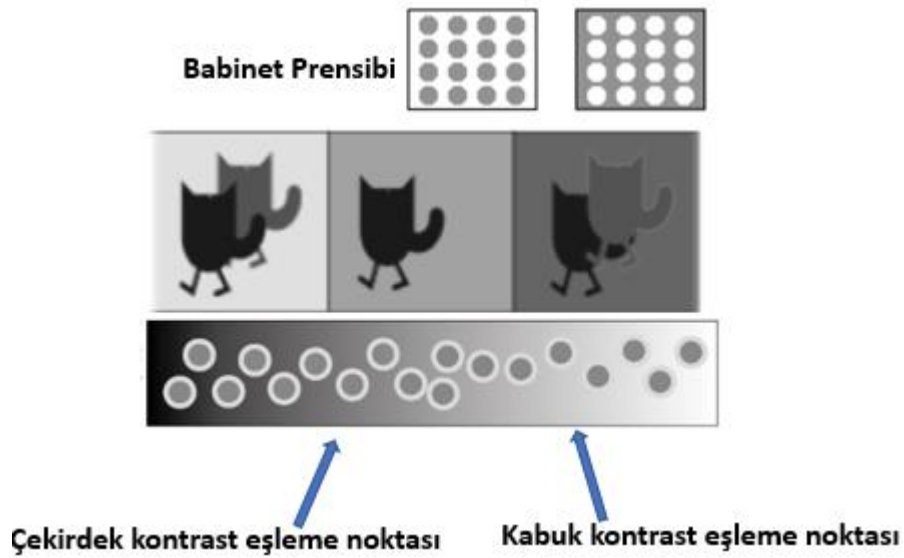


Şekil 3.6. Örnek bir SAXS grafiği ve farklı q bölgeleri için elde edilebilecek bulgular.

Özetle 1. Bölge Guinier bölgesi olarak bilinir ve örneğin jirasyon yarıçapı bilgisi buradan elde edilir. 2. Bölge Fourier bölgesidir ve örneğin şekillenimleri hakkında bilgi buradan elde edilir. 3. Bölge ise Porod bölgesidir ve örneğin ara yüzey alanları ile gözenek özellikleri bu bölgeden elde edilir.

3.1.8 Saçılmada Kontrast

Saçılma deseninin analizinde önemli noktalarda birisi de kontrasttır. Babinet Prensibi'nde saydam bir cisimden yansıyan ışınlar ile cisimdeki aynı boyut ve şekildeki boşluklarından (yarık ve şerit gibi iki tamamlayıcı geometrik nesnenin) aynı kırınım yoğunlukları ürettiği belirtilir. X-ışınları saçılma analizlerinde de Babinet Prensibi etkisi görülebilir, kontrast görecelidir ve aynı elektron yoğunluğuna sahip benzer yapılar aynı saçılmayı verebilir. Bu durum Şekil 3.7'de açıkça görülmektedir (Gang O.,2015).



Şekil 3.7. Babinet prensibi ve kontrastın çekirdek-kabuk modele etkisi

Çözüm olarak, verilerden birinin $|\Delta \rho|^2$ 'sini değiştirirken diğer verileri sabit tutarak inceleme yapılabilir. Şekil 3.6'da kontrastın çekirdek-kabuk modele etkisi de görülmektedir (Diez R.G. ve ark., 2014). Buna çözüm olarak, yapı modelleri değerlendirilirken bir veri sabit tutulur, diğerleri değiştirilerek kıyaslama yapılır.

3.1.9. Elektron Yoğunluğu Dağılımı

Atomlardaki elektron bulutları radyal yoğunluk dağılımına ($\rho(r)$) sahiptir ve elektron yoğunluğu dağılımı bir hacim içerisindeki doluluğun ifadesi olarak elektronların bulunma olasılığını ifade eder (Saravanan M., Rani R., 2012). Elektron yoğunlukları $\rho(r)$, form faktörünün Fourier dönüşümleri ile bulunur. Bu dönüşümler Eşitlik 3.7 ve 3.8'deki gibi

yapılır. (Bayırlı A.,2016). Birbirlerinden r kadar uzaklıkta bulunan kümelenmeler için, bir V hacmi içindeki elektronların yoğunlukları:

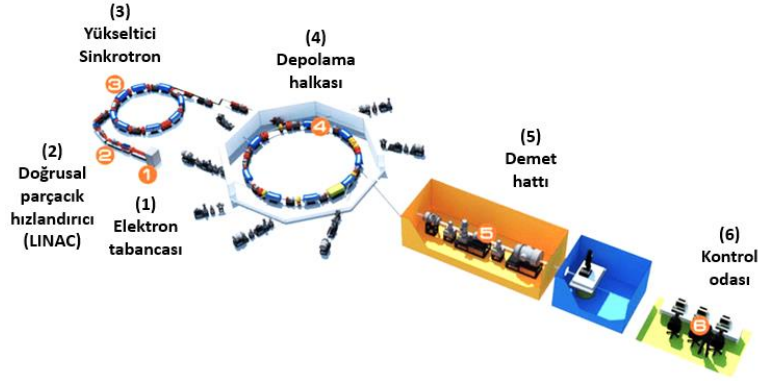
$$F(q) = \iiint \rho(r) e^{-iqr} dv \quad (3.7)$$

$$P(q) = FF^* = \iiint \iiint \rho(r_1) \rho(r_2) e^{-iq(r_1-r_2)} dV_1-dV_2 \quad (3.8)$$

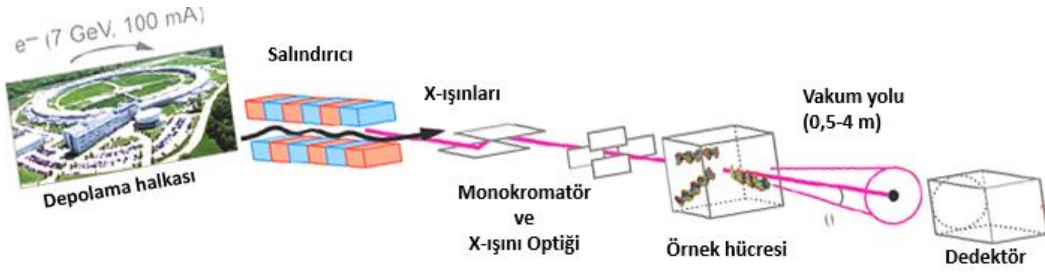
3.1.10. Diğer X-Işını Saçılma Yöntemleri ve Sinkrotron Sinkrotron Işın SAXS Demet Hatları

X-Işını Saçılma Yöntemlerinden SAXS ve WAXS en temel laboratuvar tipi yöntemlerdir. Bunların yanı sıra, daha ayrıntılı ve özel analizler için Yüzey Taramalı Küçük Açık X-Işını Saçılması (GSAXS) ve Çok Küçük Açık X ışını Saçılması (USAX) gibi yöntemler vardır. Tüm bu saçılma yöntemleri Sinkrotron (SR) ışın merkezlerindeki demet hatları kullanılarak yapıldığında, erişilebilen ışın kaynağının akısı $\sim 10^{13}$ foton/s mertebelerinde iken, laboratuvar tipi saçılma deneylerinde ise ışın kaynağının akısı $\sim 10^8$ foton/s ile sınırlıdır. SR'deki yüksek akı sayesinde, kısa sürede örnekteki dinamik değişimleri ve faz geçişleri incelenebilir, zaman çözünürlüklü deneyler yapılabilir. SR'nin diğer avantajları da sürekli spektruma sahip, yüksek şiddette, yönelimin iyi, kayıpların az, zaman aralıklı yapıda ve doğal kutuplanmaya sahip olmasıdır.

Elektron tabancası, doğrusal parçacık hızlandırıcı, yükseltici sinkrotron ve depolama halkası SR tabanlı sistemlerin temelini oluşturur. Elektron tabancası tarafından üretilen elektronlar yüksek gerilim altında parçacık hızlandırıcısına yönlendirilir. Doğrusal parçacık hızlandırıcı (LINAC) tarafından 40MeV a kadar hızlandırılan elektronlar sinkrotronda dairesel harekete zorlanır ve hızları ışık hızına yaklaştırılır (~ 1200 MeV). Depolama halkasında elektronun enerjisi 1200 MeV'tan 1,2 GeV'a yükseltilir. Manyetik alan altında hızlandırılan bu elektronlar sayesinde de Sinkrotron ışını elde edilir. Örnek olarak Şekil 3.8'de Tayland'daki Sinkrotron Işını Araştırma Enstitüsü'nde (Synchrotron Light Research Institute-SLRI) kurulu bir demet hattı gösterilmektedir. Şekil 3.9'da örnek bir SAXS demet hattı şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Tayland'daki Sinkrotron Işını Araştırma Enstitüsü'nde (Synchrotron Light Research Institute-SLRI) kurulu bir demet hattı görünümü (Sobri S. ve ark., 2020)



Şekil 3.9. SAXS demet hattının şematik gösterimi (Lipfert J., Doniach S., 2007)

Günümüzde Türkiye'de böyle bir SR demet hattı bulunmadığı için işbirliği içinde olduğumuz Tayvan NSRRC laboratuvarı ve üyesi olduğumuz Ürdün SESAME gibi SR merkezlerinde deneysel çalışmalar yapmak mümkündür. Bunların yanı sıra Avrupa'da 20'den fazla, Dünya'da ise 70'e yakın ışın merkezi bulunmaktadır. (Lightsources, 2023)

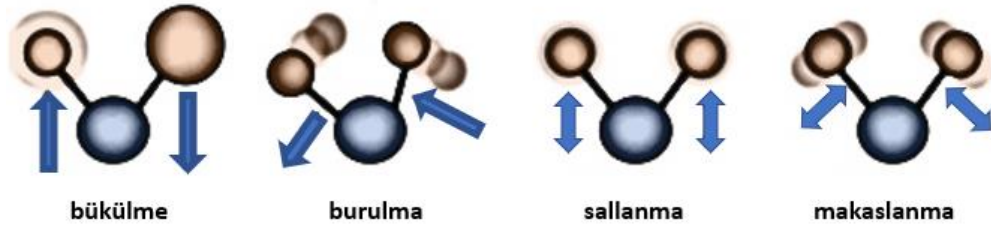
3.2. Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı (FTIR) Spektroskopisi

Elektromanyetik (EM) spektrumun kırmızı altı (IR) bölgedeki enerjisi (1.7 eV – 1.24 meV), moleküllerin titreşim ve salınım ya da dönme hareketi yapmasına sebep olur. EM spektrumun kırmızı altı bölgedeki dalga boyu $\sim 14000-10 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır ve dalga boyuna göre yakın IR $\sim 4000-14000 \text{ cm}^{-1}$, orta IR $\sim 400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ve uzak IR $\sim 4-400 \text{ cm}^{-1}$ olacak şekilde üç temel bölgeden oluşmaktadır. Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı (FTIR) Spektroskopisinde bir örnek üzerine gönderilen kırmızı altı ışınların enerjisi moleküllerin bağlarını koparabilecek seviyede değildir. Bu ışınların bir kısmı örnek tarafından soğrulur

bir kısmı da aynen geçer. Malzeme tarafından soğurulmadan geçen bu ışınların dedektör yardımıyla algılanması ile soğurulan ışının dalga boyunu içeren bir soğurulma deseni (spektrumu) elde edilir. Bu desen, kırmızı altı ışınların enerjisinin örnek tarafından soğurulması ve bunun sonucunda atomlar-moleküller arasındaki bağların hareketine sebep olduğundan, bu bağlar hakkında bilgi elde edilir. Elde edilen spektrum deseni ışığın IR bölgedeki yoğunluğuna bağlı olarak dalga boyu bilgisini içerir. Bu nedenle elde edilecek spektrum desenleri, örneklerin dalga boylarına, atomların kütlelerine, geometrilerine ve bağ kuvvetlerine bağlıdır. İncelenen her malzeme, bağ durumlarına göre kendine özgü bir desen vereceğinden, IR spektrumları malzemeler içi ayırt edicidir. Moleküllerin titreşim hareketleri gerilme ve eğilme hareketleri olarak iki temel gruba ayrılır. Eğilme hareketleri; makaslama, bükülme, sallanma ve burulma; gerilme hareketleri de asimetrik ve simetrik gerilme hareketleri olarak gruplara ayrılır (Cameron J.M. ve ark.,2020). Gerilme hareketlerine örnek olarak Şekil 3.10'da CO₂'nin simetrik ve asimetrik titreşim hareketleri, Şekil 3.11'de ise bazı moleküllerin eğilme hareketlerine örnekler görülmektedir.



Şekil 3.10. CO₂'nin simetrik ve asimetrik titreşim hareketleri

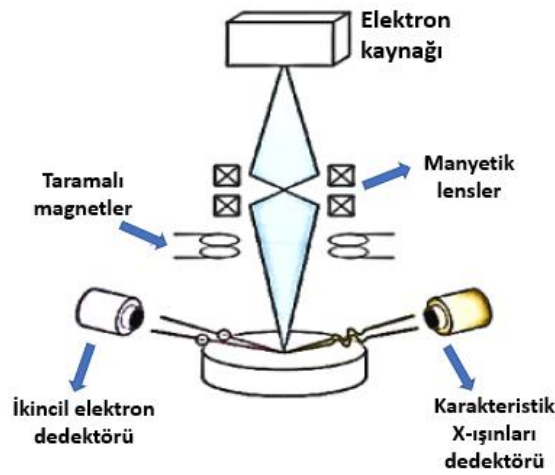


Şekil 3.11. Moleküllerin eğilme hareketleri

Hidrojen bağlarını da FTIR ile incelemek ve tespit etmek mümkündür. Hem molekül içi hem de moleküller arasında hidrojen bağları olabilir. Bu bağların IR ışın etkisi ile gerilme ve eğilme titreşimlerindeki frekanslar değişir. Bu sayede hidrojen bağları tespit edilebilir.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), örneklerin yüzeylerinden ve kesitlerinden 500.000 büyütme kadar görüntü almaya yarayan alettir. Yüksek hızda vakum altındaki elektronların, incelenecek örnek üzerine odaklanması ve örnekten saçılan ikincil elektronların dedektörler yardımıyla toplanması, ardından da görüntüye dönüştürülmesi mantığına dayanır. Sekil 3.12’de SEM ve EDS’in temel şematik gösterimi bulunmaktadır.



Sekil 3.12. SEM ve EDS'nin temel şematik gösterimi

Örnek üzerine gönderilen birincil elektronlar, örneğin atomları ile esnek olmaya elastik çarpışma yaparak, örneğin topografik yapısının elde edilebileceği düşük enerjili ikincil elektronları üretir. Yüzeyin yaklaşık 10 nm derinliklerinden gelen bu elektronlar dedektörler ve foto çoğaltıcı tüp sayesinde toplanır ve görüntülere dönüştürülür. Ancak birincil elektronlar, yüksek atom numarasına (Z) sahip örneklerden geri saçılabilirler. 300 nm kadar olan derinliklerden saçılan bu geri saçılma elektroları da katı hal dedektörleri yardımıyla yakalanır. Çok daha derinlerde (~1000 nm) iyonize olan atomlar, X-ışını yayar veya Auger elektronları fırlatabilirler. Yayılan X-ışınları, incelenen örnekteki elementler için karakteristiktir ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS veya EDX) tarafından ölçülür. Bu sayede incelenen örnekte bulunan elementleri, bulunma yüzdelerine kadar karşılaştırmalı analiz yapma olanağı elde edilir. Ancak bu yöntem, yapısal incelemelerde pek çok deneysel bulgu için gerçek örgü uzayında çok faydalı bilgiler vermesine karşın, incelenecek malzemenin sadece çok küçük bir bölümünü gösterdiği için tek başına kullanımları anlam ifade etmez. Bu nedenle diğer yöntemler ile bir birini tamamlayıcı yapısal bulgulara ulaşma amacı ile değerlendirilir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

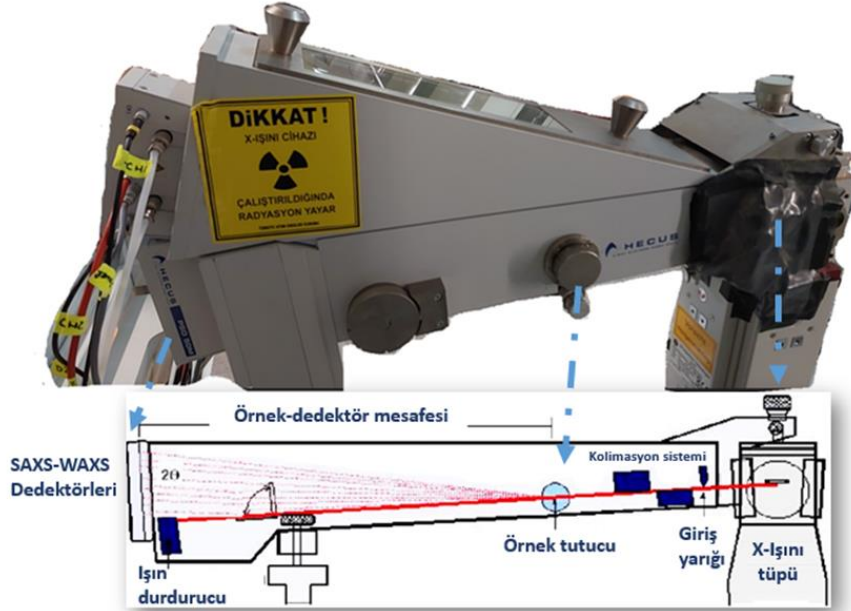
4.1.Yapısal X-Işınları Saçılma (SAXS-WAXS) Yöntemleri ile Yapılan İncelemeler

Tez kapsamında incelenen örneklerin yapısal karakterizasyonlarında ve akışkan depolama potansiyellerini belirlemede, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Müh. Bölümü, X-Işınları Laboratuvarındaki HECUS marka, Sistem 3 Model SWAXS deney sistemi kullanılmıştır. Teknik bilgileri bir önceki bölümde verilen sistemin genel görünüşü Şekil 4.1'deki gibidir. Sistemin çözünürlüğü 0,0005 nm, sistemin saçılma vektörü (q) nün kaydedilme aralığı 0,005-0,5 nm⁻¹'dir. Tek seferde en fazla 30 dakika süreli bir ölçüm yapılabilir. Mevcut sistem, - 120 °C'den + 250 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda çalışma imkanı sunar. X-ışını optiği Kratky geometrisine sahiptir (çizgi kolimasyonludur). Sistemde deneysel destek aparatları olarak, katı, sıvı, gaz, jel gibi farklı fazlardaki örnekleri incelemek için özel kapiler tüpler ve örnek tutucular kullanılabilir. İki adet PSD (Position Sensitive Detectors: konum duyarlı dedektör) ile SAXS ve WAXS verileri eş zamanlı kaydedilebilmektedir. Bu dedektörler ile saçılma verilerinin kaydedilebildiği sistemde, verilerin analizler için kullanılabilir hale getirilebildiği ve işlenebildiği LabView arayüzlü ASA 3 Yazılımı kullanılmaktadır. SAXS ve WAXS dedektörleri ile eş zamanlı ölçüm yaparak hem nano yapı hem de atomik ve kristalografik değişikliklerin takibini yapmak mümkün olabilmektedir.



Şekil 4.1. Hacettepe Üniversitesi, Fizik Müh. Bölümü, X-Işınları Laboratuvarı'ndaki HECUS tipi SWAXS sistemi

Tez kapsamında kullanılan bu deney sisteminin ana kamera yapısı Şekil 4.2’de temel elemanlarını gösterecek şekilde şematize edilmiştir.



Şekil 4.2. HECUS kamera bloğunun temel bileşenleri

SAXS-WAXS kamera sistemi temel olarak: bir X-ışını tüpü, çizgi kolimatör, örnek haznesi, vakum sistemi, örnek tutucu, iki dedektör sistemi, demet durdurucu ve filtre, elemanlarından oluşmaktadır. Sistemin işletimi ve analizler için kullanılan paket programlar da ayrıca yazılımsal-donanımsal olarak mevcuttur.

4.1.1. X-İşını Tüpü

İşin olmadan deney yapılamayacağı için X-ışını tüpü, SWAXS deney sisteminin olmazsa olmazıdır. Ölçüm için gereken X-ışınları (dalga boyu $1,54 \text{ \AA}$ olan CuK_α karakteristik X-ışınları) bu tüpün içinde üretilir. Yüksek gerilimde ışın üretimi yapıldığı için, güvenlik gerekçesiyle kapalı vakum sistemi halinde tasarlanan tüp, deney sisteminin Şekil 4.2’de belirtilen bölümünde bulunmaktadır. Uygun çalışma koşullarına göre, tüp akımı $\sim 20\text{-}40 \text{ mA}$ aralığında tutulmalıdır. Tüp içinde X-ışınları oluşturulurken daha önce de bahsedildiği üzere enerjik elektronlar ile bombardıman edilen anot civarında, yüksek miktarda ısı ortaya çıkar. Bu ısının hedef metale zarar vermesini önlemek için, ayrıca, metal hedefin arkasından soğuk su dolaşımını sağlayan, soğutucu sisteme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda, laboratuvar tipi X-ışını üreten sistemlerin akısı yaklaşık 10^8

foton/saniye/mm² ile sınırlı kalmakta ve X-ışınını saçma gücü zayıf olan örnekler için yeterli kalitede saçılma verisinin elde edilememesine yol açılmaktadır. Bu gibi durumlarda, incelenecek özel örnekler için, SR merkezlerinin SAXS demet hatlarında deneylerin yapılması gerekmektedir.

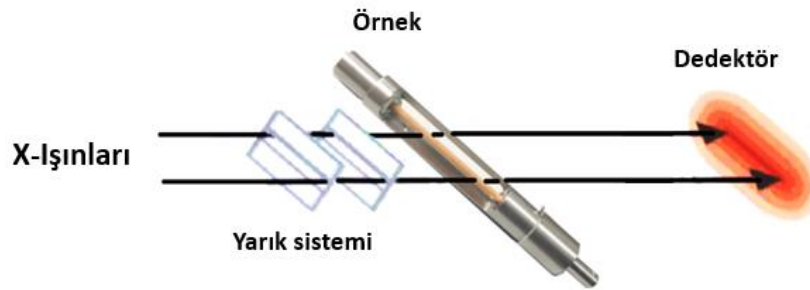
4.1.2. Kolimasyon sistemi

SAXS'ta saçılma açıları küçük olduğundan ve saçılan ışınının yoğunluğu gelen ışının şiddeti gelen ışının şiddetinden her zaman daha küçük olduğundan bu ışınları ayırt etmek çok zordur (Negahbani N., 2016). X-ışını kaynağında üretilen ışınlar karakteristik olmakla birlikte yakın dalga boylarında ışınlar da içerdiğinden farklı yönlerde saçılmalar da gerçekleşebilir. Ayrıca, kullanılan çizgi kolimasyon nedeni ile de demet şekillendirici ve yönlendiricilerin etkisi ile meydana gelen ışın yayılımı olayı “Smearing Etkisi” olarak tanımlanır. Bu etkiyi en aza indirmek ve SAXS analizleri için önemi olan (olabildiğince küçük saçılma açılı) ışınlarını kaydedebilmek için, tüp çıkışında monokromatör, veri toplandıktan sonra ise yayılma etkisini düzeltmek için yazılımlar kullanılır. Monokromatör ile otomatik olarak, tek dalga boylu X-ışınları eşitlik 4.1'deki Bragg Yasası'na uyacak şekilde seçilir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

(λ : dalga boyu, d: kristalografik düzlemler arası mesafe, 2θ : saçılma açısını ifade eder.)

Laboratuvar tipi SAXS sistemlerinde, nokta ve çizgi kolimasyon olmak üzere iki çeşit kolimasyon sistemi vardır. Bu tez kapsamında kullanılan HECUS Sistem 3 kapsamında çizgi kolimasyonu kullanılmaktadır. Şekil 4.3'te SAXS sisteminin optiğinde kullanılan çizgi kolimasyon sistemi ve oluşan yayılma (smearing) etkisi görselleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Çizgi kolimasyon sistemi ve yayılma etkisi

Kolimatör X-ışını tüpünde üretilen ışınların çaplarını ve şekillerini sınırlayarak hedefe en yüksek verimle yönlendirilmesini sağlamayan yapıdır. Saçılma sonunda elde edilen desenlerin çözünürlüğü de kolimatöre bağlı olduğundan sistem için kritik yapılardandır.

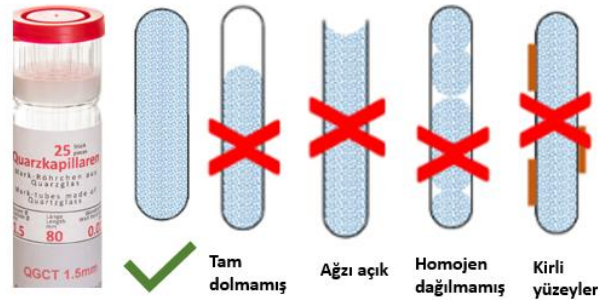
4.1.3. Örnek tutucular

SWAXS sistemi ile farklı hal ve formdaki örnekleri inceleyebilmek mümkündür. Bu nedenle de farklı tipteki örnekler için farklı örnek tutucular kullanılır. Gaz, sıvı, jel ve toz örnekler saçılma desenini etkilemeyen kapalı kuartz kapiler cam tüpler içerisinde, diğer örnekler de uçarında macunla örnek tutucuya sabitlenerek ölçüme hazırlanır. Ölçümler vakum altında yapıldığından örneklerin de vakumda hareket etmeyecek, dağılmayacak şekilde tutucusuna sabitlemesi önemlidir. Şekil 4.4'te farklı örnek tutucular (orta) ve örneğin yerleştirildiği hazne (sağ-sol) gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Örnek tutucular (orta) ve tutucuların yerleştirildiği hazne (sağ-sol)

Kapiler tüpler içerisinde örnek hazırlarken diğer önemli parametre de örneklerin homojen dağılmasıdır. Kapiler tüp ile örnek hazırlarken dikkat edilecek durumlar ve olması gereken durum Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

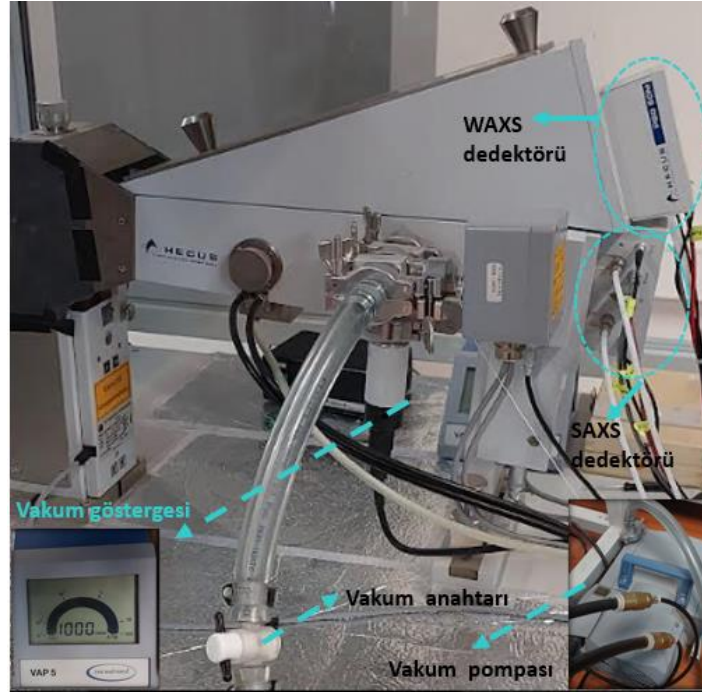


Şekil 4.5. Kapiler tüplerde örnek hazırlama yöntemi

Kapiler tüplerin çapları 0,1-3,5 mm arasında değişmektedir. Bu tez kapsamında yapılan deneylerde çapları 1,5 mm, boyları 80 mm olan kapiler tüpler kullanılmıştır.

4.1.4. Vakum sistemi

SAXS-WAXS ölçümleri esnasında, X-ışınları havada bulunan moleküllerle de etkileşeceğinden ve incelenen örneğin saçılma desenlerini etkileyeceğinden ölçümler yüksek vakum altında yapılır. Kullanılan SAXS cihazındaki vakum sistemi Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Vakum ve dedektör sistemleri

Vakum sistemi sayesinde hava basıncı 1 mbar'ın altında tutulur. Bu sayede saçılma desenini etkileyebilecek, kamera içinde oluşacak gaz atom/moleküllerinden gelecek saçılma etkilerinin, yani istenmeyen saçılmaların önüne geçilmiş olunur.

4.1.5. Dedektörler

X-ışınlarını algılamak için ilk zamanlar floresan ekranlar ve fotoğraf filmleri kullanılırken, günümüzdeki en yaygın X-ışını dedektörleri, gelen X-ışınlarını ölçmek için elektrik akımı kullanırlar. Bu tip dedektörlerde, X-ışınları elektronları serbest bırakan dedektör aktif maddesi ile etkileşme girer. X-ışının dedektörde soğurulması ile ışının enerjisiyle orantılı olan elektron ve hollerden oluşan bir yük bulutu oluşur. Elektrik alan uygulanarak, elektronlar dedektörün altındaki bir elektrota doğru itilir, ardından birbirine yakın duran elektronlar, sinyali minimum nokta yayılımıyla okuma elektroniğine aktarır.

Bu sayede serbest elektronların toplanmasını ve sayılması sağlanır. Toplanan elektronların sayısı da X-ışınları tarafından dedektöre aktarılan enerjiyi verir.

X-ışını dedektörleri alan, çizgi ve nokta dedektörleri olmak üzere üç temel gruba ayrılır. Nokta dedektörlerinin çalışması foton sayma temeline dayanır. Çizgi dedektörler ise tek boyutludur, aktif kanallardan oluşur ve kırınım halkaları arasındaki açılar ölçülmesi temeline dayanır. Alan dedektörlerinde ise çok daha fazla kanaldan iki boyutta algılama yapılır. SAXS-WAXS ölçümlerinde 1024 kanallı alan dedektörleri kullanılmıştır. Bu dedektörler bir önceki bölümde bulunan Şekil 4.5'te gösterilmektedir. SAXS ölçümlerinde alan dedektörlerinin yanı sıra, görüntüleme levhaları ve katı hal dedektörleri de kullanılmaktadır.

4.1.6. Demet Durdurucu ve Filtreler

SAXS ile ölçüme başlamadan önce, sistem arayüzü üzerinden filtreler (tungsten ya da nikel) seçilerek, saçılan ve gelen yüksek enerjili X-ışınlarının dedektörlere zarar vermesi engellenir. Sistemi kısa adı TPF (Transparent Primary Beam Stop) olarak geçer. TPF sisteminde hem örnekten saçılan hem de sistemden gelen birincil X-ışını demetinin şiddeti ölçülür. Sistem yazılımı (Amplitude Spectrum Analysis - ASA3) üzerinde ayarlamalar Şekil 4.7'de gösterilen arayüz ile yapılmaktadır.

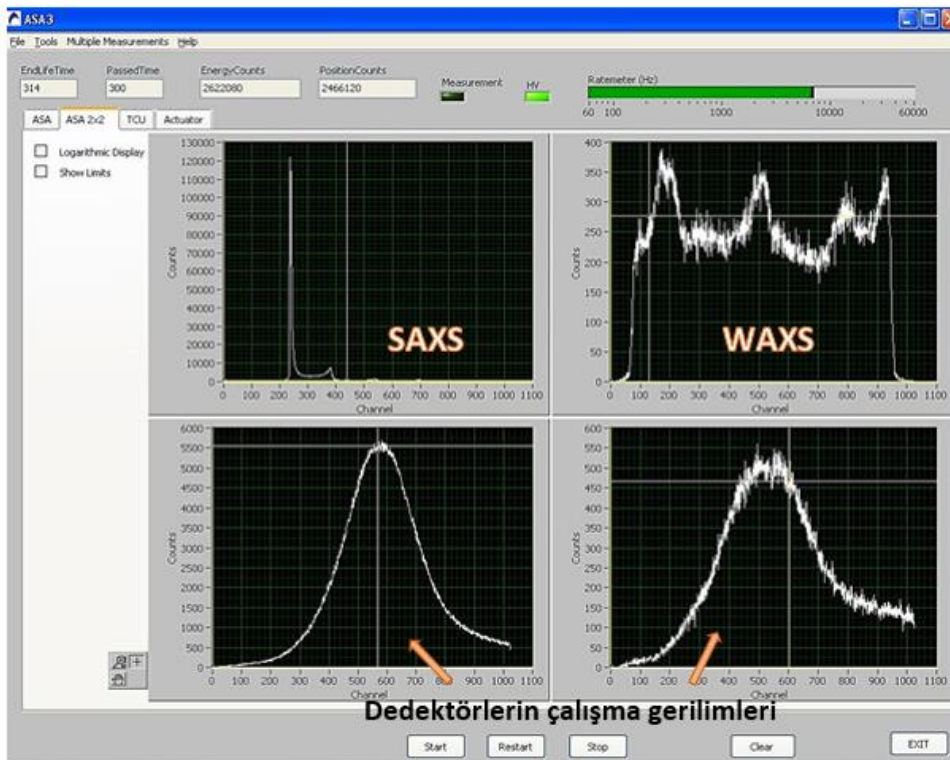


Şekil 4.7. Demet durdurucu ve filtre konumlarını ayarlamak için kullanılan arayüz

ASA 3 programı; araçlar (tools) / filtreyi ayarla (adjust filter) bölümündeki arayüz ile ayarlamalar yapılır. Ölçülen şiddet değerinin (Şekil 4.6’da görüle yeşil kısım) 10.000’in üzerinde olması, ancak çıkabileceği değerin de dedektörün konumuna göre optimum ışına sağlayacak ve dedektörü yakmayacak seviyede (kırmızı renk ile uyarı vermeyecek kadar) yüksek şiddette olması beklenir. Bu şiddet değeri belirlenirken fitrenin konumu (FilterRealPos) 29000 değerinden azaltılarak yapılır. Ortalama 27300-27900 arası değerlerde beklenen şiddete ulaşılır. Filtre konumu her örnek için ayrı ayrı belirlenir. Her ölçüm öncesi bu ayarlamayı yapmak dedektörleri korumak ve ölçümlerin doğru yapılması için en önemli işlemlerden birisidir.

4.1.7. SWAXS Sisteminin Arayüzü ve Yazılımı

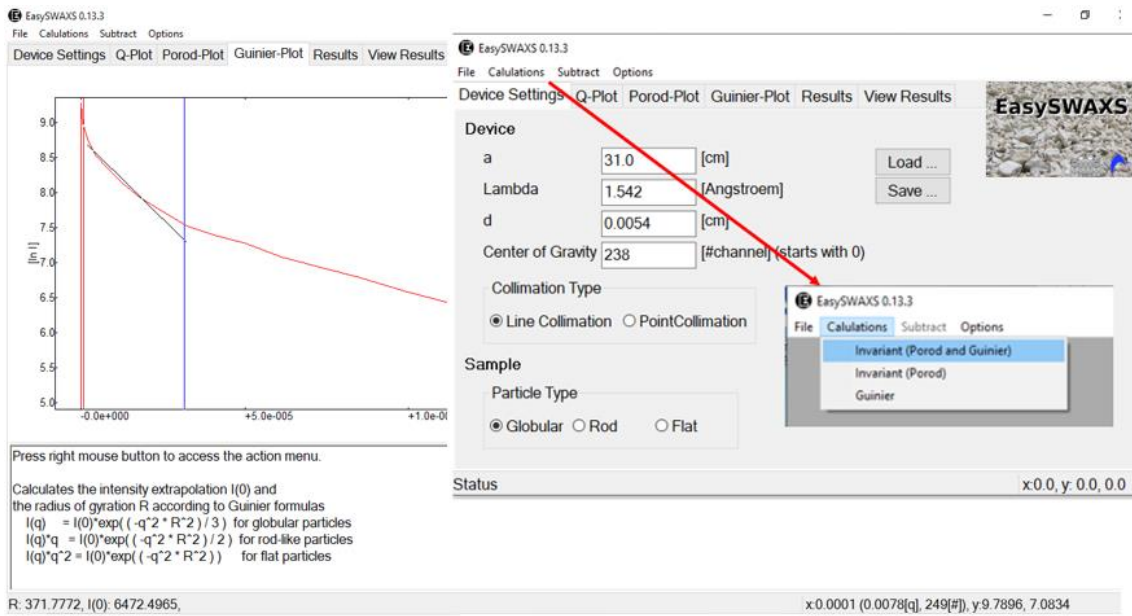
SAXS-WAXS Deneylelerinin yapıldığı Hecus System 3 Tipi cihaz, Şekil 4.8’de görülen LabWiev tabanlı (Amplitude Spectrum Analysis) ASA 3 yazılımı kullanarak veri toplar. Bu yazılım sayesinde saçılan ışınların enerji spektrumları ve konum verileri eş zamanlı olarak toplanır. Dedektörlerden gelen bilgiler sistemin arabirim kartına aktarılır. Kartta yüklü olan özellikler sayesinde veriler grafiklere ve .p00 dosyalarına dönüştürülür.



Şekil 4.8. Ölçümler sırasında sistem arayüzü ve SAXS-WAXS eğrileri

4.1.8. Analiz için Kullanılan Programlar

SAXS ve WAXS ölçümleri sonrasında elde edilen veriler .p00 ve .e00 formatında olduğundan öncelikle Hecus firması tarafından SAXS analizleri için geliştirilmiş **EasySWAXS** Programıyla .dat formatında veri dosyasına dönüştürülür. Bu program, ölçüm sonucunda elde edilen ham haldeki saçılma verilerini, saçılma vektörünün bir fonksiyonu olarak saçılma şiddeti verileri olacak şekilde küresel, çubuk veya plaka şeklinde yapılanmalar için ayrı hesaplamalar ile dönüştürür. Programın arayüzü Şekil 4.9'daki gibidir.



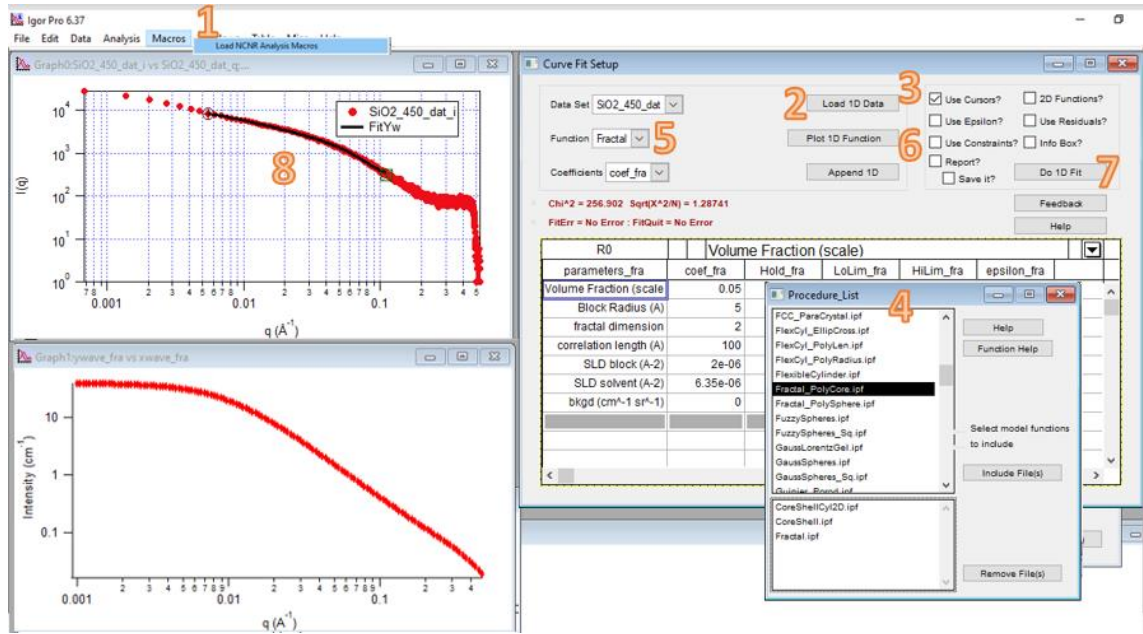
Şekil 4.9. EasySWAXS programın arayüzü ve jirasyon yarıçapı hesabı (a:Örnek ile dedektör arası mesafe, d:Dedektörün kanalları arası mesafe, Center of Gravity (COG): İlk pikin en şiddetli değerinin kanal sayısı)

EasySWAXS Programı içerisinde, Calculations / Invariant/ Porod and Guinier kısmından seçilen .p00 verileri ile program üzerinden $\ln(I)$ 'nın q^2 'ye karşı grafiği çizdirilir. Elde edilen eğrinin tepe noktasından itibaren ilk bölgesinden alınan eğim ile de Jirasyon yarıçapı (R_g) bulunur. Bulunan bu değer kabaca bir hesap olup devamında Igor Programı ile uzaklık dağılım fonksiyonu bulunur ve en uygun uzaklık dağılım fonksiyonundan R_g hesaplanır.

Analizler için kullanılan diğer bir program da **IGOR Pro** (versiyon 6.37) Programıdır (Klane S., 2006). Bu program yardımıyla uzaklık dağılım fonksiyonu belirlenir, jirasyon yarıçapı, şekillenimler ve gözenek analizi gibi bir çok analiz yapılır.

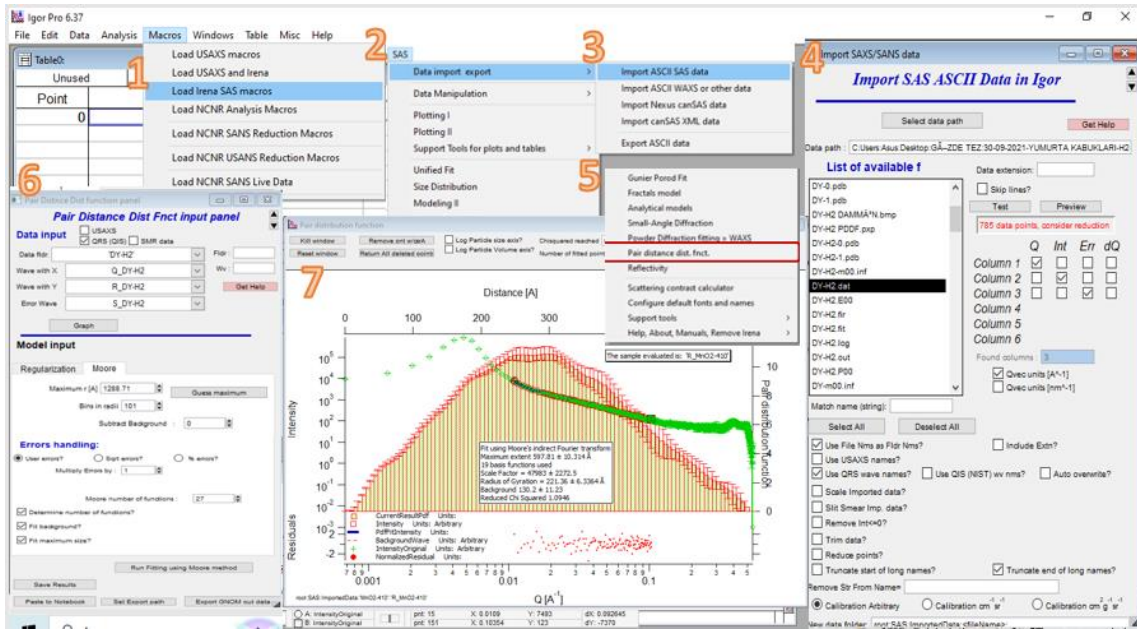
Program SAXS-WAXS analizleri için özel olarak hazırlanmasa da IrenaSAS paket uzantısı programa eklenerek analizlere uygun hale getirilmiştir (Ilavsky, J., Jemian P. R., 2009).

IGOR Pro. Programı ile şekillenimlerin belirlendiği analizler için Şekil 4.10'daki adımlar takip edilir. Makrolar bölümünden NCR analiz makroları seçilir (1). Açılan bölümden analiz edilecek ölçümün. dat dosyası seçilerek 1D verileri yüklenir (2) ve SAXS grafiğine dönüştürülür. İmleçlerin konumları SAXS eğrisinin ikinci bölgesine, uygun veri aralıklarına getirilir (3). Şekillenimlerin kayıtlı olduğu listeden öngörülen şekil seçilir (4) ve listeye eklenir (5). Listedenden seçilen şeklin programda kayıtlı verilerinden SAXS eğrisi çizdirilir (6). Şekil 4.10'da sol alttaki grafikte fraktal şekillenimler için örnek bir SAXS eğrisi görülmektedir. Seçilen aralıkta bu iki eğri üst üste çizdirilerek (7) kıyaslama yapılır (8). Kıyaslama sadece eğriler üzerinde olmaz aynı zamanda hacim kesri, iç yarıçap, dış yarıçap , boyutlar gibi şekillerin ayrıntılı analizleri de burada yapılarak kıyaslanır. Programda yapılan her analiz için hata payları ($\text{Sqrt } x^2/N$) gösterilir. Analizler Sqrt 'nin en az olduğu ($\text{Sqrt} < 7$) durumlarda doğru kabul edilir. Tez kapsamında yapılan analizlerde bu değer 2'yi geçmemiştir.



Şekil 4.10. IGOR Pro. Programında şekillenimlerin belirlenmesi adımları

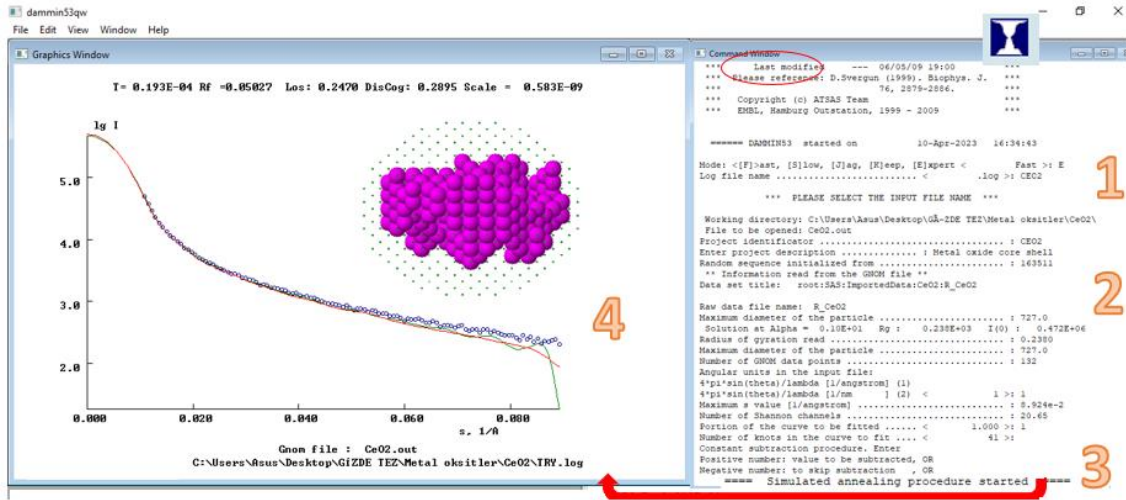
IGOR Pro. Programı ile yapılan diğer önemli analiz de uzaklık dağılım fonksiyonunun (PDDF) belirlendiği analizlerdir. Bunun için uygulanan adımlar Şekil 4.11'deki gibidir. Makrolar bölümünden (1) Irena SAS makroları yükler (2,3) / açılan bölümden analiz edilecek ölçümün. dat dosyası seçilerek içe aktar komutu verilir (4). Uzaklık dağılım fonksiyonu (pair distance distribution- PDDF) girdi panelinden (5,6) Moore bölümüne girilerek PDDF dağılımı belirlenir. Bu dağılım belirlenirken en düzgün dağılımın belirlenebilmesi ve en doğru Rg değerinin bulunabilmesi için EasySWAXS Programı ile belirlenen Rg değeri referans alınır. Max. yarıçap için seçilen değer de bu Rg değerlerine uyumlu olacak şekilde belirlenir (7). Analizlerin hata payları her zaman en az olacak şekilde veriler seçilir ve bu doğrultuda belirlenen PDDF için GNOM dosyası kaydedilir.



Şekil 4.11. IGOR Pro. Programında uzaklık dağılım fonksiyonunun belirlenmesi adımları

Kaydedilen GNOM dosyası **DAMMIN** programında, yapı modellerinin belirlenmesinde kullanılır. (Semenyuk A.V., Svergun D. I., 1991; Svergun D. I., 1999; Trehwella J. ve ark., 2013) Dammin programı ATSAS paket programı içerisinde bulunan, IGOR Pro. Programından elde edilen PDDF'lerin sonucunda elde edilen verileri değerlendirir ve 3B yapı modellerine dönüştürür. Avrupa Moleküler Biyoloji Laboratuvarı -EMBL'nin SAS

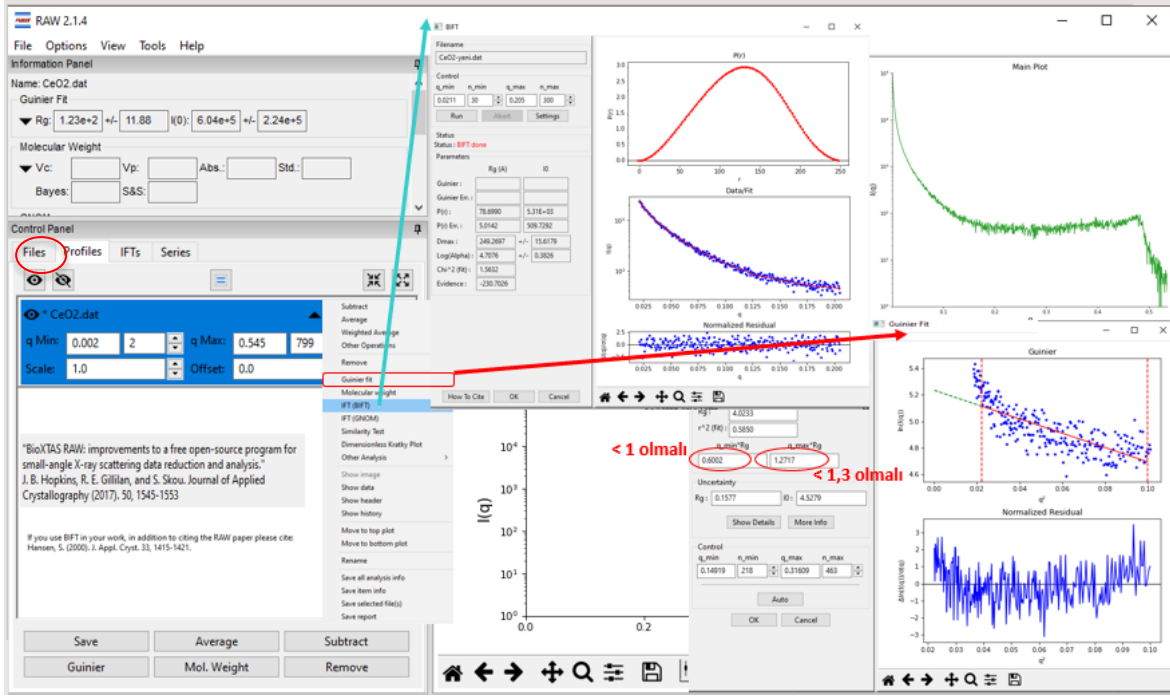
Bölümünde geliştirilen program, ilk olarak, minik topçuklardan oluşan büyük bir yapı modeli belirler. Ardından topçukların sayıları ve konumları değiştirilerek, PDDF ve SAXS eğrilerine en çok uyan model belirlenir. Program bu işlemi yaparken bir çok varyasyon için modeller kıyaslanır ve en benzer olanı seçilir. Programın arayüzü Şekil 4.12'deki gibidir. Açılan ilk ekrana örnek ismi girilerek, PDDF analizi sorası elde edilen GNOM dosyası sisteme yüklenir (1). Örnek ile ilgili bilinen analiz sonuçları da sorgu adımları sırasıyla eklenerek analiz başlatılır (2,3). En uygun yapı modeli belirlendiğinde program otomatik olarak analizi durdurur (4).



Şekil 4.12. DAMMIN Programının arayüzü ve analiz adımları

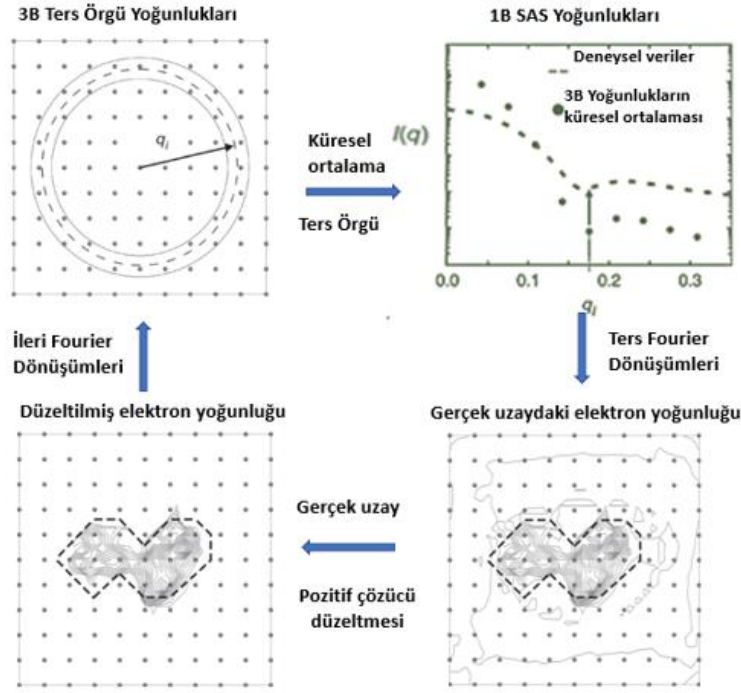
Ölçümlerin analizinde kullanılan diğer bir program da **BioXTAS RAW** Programıdır (Hopkins J.B. ve ark.,2017; Nielsen S.,2009). Biyolojik SAS deneyleri için 2B verilerin 1B verilere kolayca indirgenmesine ve 1B verilerin ön analizlerinde kullanılabilen, açık kaynaklı kodlu bir programdır., Grafikselsel Kullanıcı Arayüzlü (GUI), çok platformlu ve Python tabanlı bir programdır. Biyolojik örneklerin SAXS analizleri için geliştirilen program diğer örneklerin SAXS analizlerinde de kullanılabilir. Kullanımı IGOR Pro.'dan daha kolay olan program ile SAXS, Kratky, Porod, PDDF eğrilerini belirleme, Rg hesaplama gibi temel analizleri yapmak mümkündür. Şekil 4.12. RAW Programının arayüzü ve bazı analiz adımları gösterilmektedir. Program açıldığında ilk karşımıza çıkan ekran üzerinde Files kısmında SAXS deeyinin ham verileri (.dat) sisteme eklenir. Yüklenen sonuç üzerine sağ tıklanarak açılan bölümden yapılacak analiz (Guinier Fit, BIFT, GNOM) seçilir. Gnuiner Fit işlemi yapılarak Rg belirlenirken SAXS eğrisinin ilk pikinden itibaren eğrinin eğimi alınır. Bunun için veriler seçilir ve değerlendirilir.

Sonuçların doğru kabul edilmesi için q -min Rg değerinin 1'den, q -max Rg değerinin de 1,3'ten küçük olması gerekir. Şekil 4.13.'te sağ altta görülen normalize residual eğrinin ise 0'a yakın değerlerde ve düzgün dağılımı olması gerekir. Programın BIFT kısmından ise PDDF elde edilir (Hansen S., 2000). Bu dağılım fonksiyonlarının doğruluğu, benzer şekilde normalize residual eğrisinden ve χ^2 (fit) değerinin düşüklüğünden anlaşılır.



Şekil 4.13. RAW Programının arayüzü ve analiz adımları

Örneklerin elektron yoğunluklarının belirlenmesinde Buffalo Üniversitesi-Hesaplamalı Araştırmalar Merkezi tarafından, yakın zamanda geliştirilen **DENSS** Programı kullanılmıştır (Grant, T.D., 2018; Grant, T.D., 2021). Program ile 1 boyutlu (1B) saçılma verilerinden 3B parçacık elektron yoğunluklarını hesaplanır. Hesaplama algoritması Şekil 4.14'te gösterildiği gibi temelde ters uzayda elde edilen 1B saçılma verilerinin, ters Fourier dönüşümleri ile gerçek uzaya geçirilmesi ve ileri Fourier analizleri ile 3B elektron yoğunluğu haritalarının elde edilmesi temeline dayanır.



Şekil 4.14. DENSS Programı ile elektron yoğunluğu haritalamanın temelleri (Grant, T.D., 2018)

Açık kaynak kodlu olan program, çevrim içi olarak kullanılabilir. Ham haldeki SAXS verilerin sisteme yüklenmesi ve örnekle ilgili bazı temel bilgilerin girilmesinin ardından başlatılır. Programın online arayüzü Şekil 4.15'teki gibidir. Şekil 4.15'te üstte görülen arayüze ham haldeki SAXS verileri yüklenir ve devamında istenen bilgiler sisteme girilerek analiz başlatılır. Veriler, hesaplamalar sonucunda 3B elektron yoğunluğu görsellerine dönüşür. Şekil 4.15'te altta görülen arayüzde ise elde edilen 3B elektron yoğunluğu görselini, üzerine sağ tıklayarak farklı yön ve açılardan görmek mümkündür. Bu ekranda araçlar simgesine tıklanıldığında açılan sayfadan görselin renk ve ISO değeri değiştirilebilir. Farklı ISO değerleri için örneğin gözenekli yapısı belirlenebilir. Bu analiz sayesinde SEM görüntülerinden üstün özelliklerde, döndürülüp her açıdan incelenebilecek, nanokristal yapıların kolaylıkla görüldüğü, örnekteki gözeneklerin çok daha net olarak anlaşıldığı görüntüler elde edilir. Analiz sonunda elde edilen görüntülerin linki programa not edilen e-posta adresine gönderilir. Sonuçlara bu link üzerinden çevrim içi olarak ulaşılabilir.

DENSSWeb About **Submit** Tutorial GitHub

Submit DENSS Job

Upload Data File Dosya seçilmedi
See Tutorial page for information on input files and types. Click here to download sample data: 6lyz.dat or 6lyz.out.

Job Name
Must be alphanumeric and less than 255 characters

Estimated maximum dimension
This is optional and not required

Angular units: angstrom nanometer

Email
Email address to send job notifications

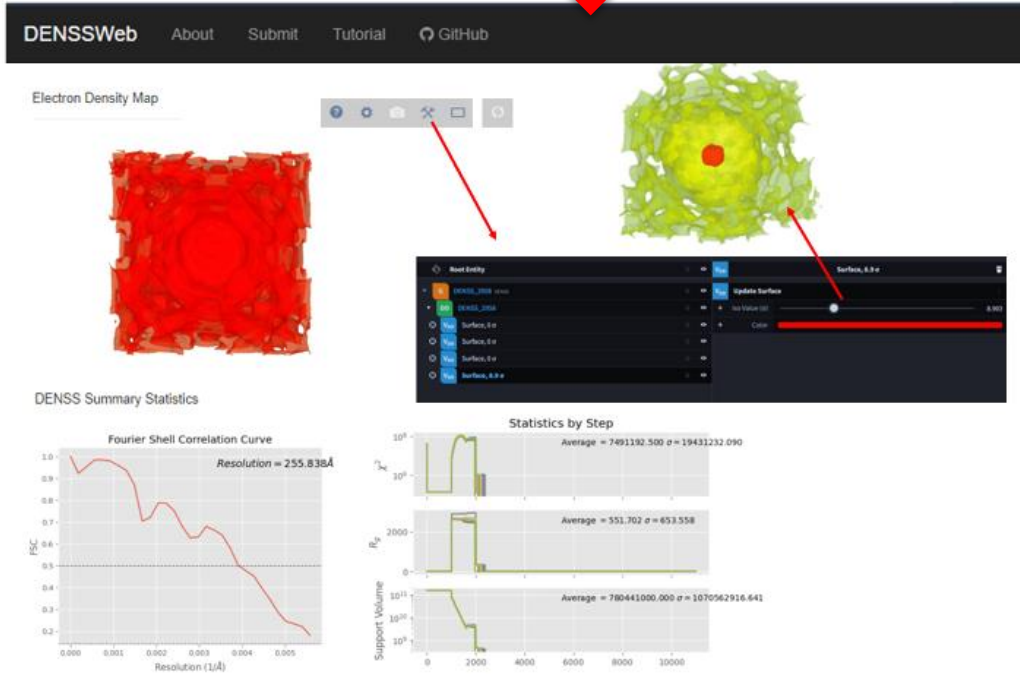
Mode: Fast Slow Membrane

Symmetry (N-Fold)
Rotational symmetry

Symmetry Axis: Largest Middle Smallest

Symmetry Steps
Space separated list

Enantiomer Selection:
Type the numbers you see in the picture below: Reload

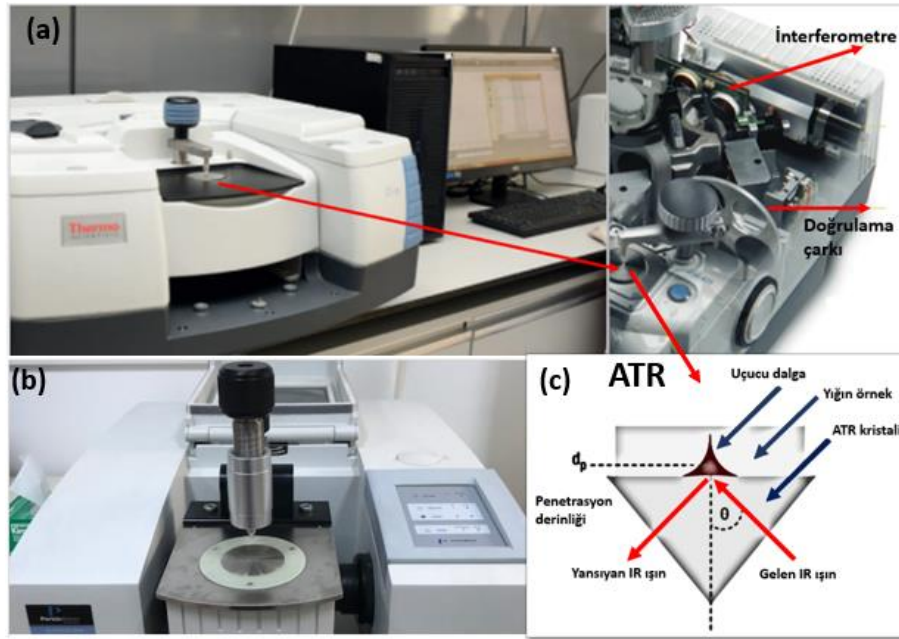


Şekil 4.15. DENSS Programının arayüzü (üst) ve online sunulan analiz sonuçları (alt)

SAXS Ölçümleri farklı çeşit ve hallerdeki örnekler üzerinde yapılabildiğinden, analiz programları da bu örnek çeşitlerine göre zamanla özelleşmiş ve çoğalmıştır. Uluslararası Kristalografi Birliği'nin (IUCR) SAS komisyonu tarafından, SAS analizleri için kullanılan programlar listelenmiştir. Listede kullanım alanları, klavuzları, web siteleri ve açık kaynak kodlu olanlar için yükleme linkleri yer almaktadır (SAS Portal, 2023).

4.2. Spektroskopik İncelenmeler (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı (Fourier Transform Infrared-FTIR) deneyleri için Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Kızılötesi Laboratuvarı'nda ve Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi-HÜNİTEK'te bulunan FTIR Spektroskopisi-Zayıflatılmış Toplam Yansımaya (Attenuated Total Reflectance-ATR)'ler kullanılmıştır. HÜNİTEK'teki Thermo Scientific marka, Nicolet iS50 model FTIR cihaz (a), Kızılötesi Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer marka Spektrum One model cihaz (b) ve ATR çalışma prensibi (c) Şekil 4.16'da gösterilmektedir. ATR sistemi ölçüm yaparken yüksek kırılma indisli kristaller (germanyum, silikon, çinko vb.) kullanır. Bu kristaller incelenecek örneğe temas eder. IR ışınlar kristalden geçerken örneğin yüzeyinde belirli bir derinlikte ve 45° civarındaki açılarda örnekle etkileşime girerler (Speac, 2023). Etkileşimlerin derinliği kristalin yapısına, ışının dalga boyu ve geliş açısına bağlıdır. Bu etkileşimler sonucunda örnekten yansıyan ışının şiddeti doğrultusunda geçirgenlik ölçülür.



Şekil 4.16. Kullanılan FTIR cihazları (HÜNİTEK'teki (a), Kızılötesi Laboratuvarı'ndaki (b) ve ATR çalışma prensibi (c))

FTIR ölçümleri zeolit örnekler için ATR ile yapıldığından doğrudan cihaza yerleştirilebilmiştir. Ölçümler sistemin izin verdiği en geniş dalga sayısı ($450-4000 \text{ cm}^{-1}$) aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlüğünde, 32 tarama şeklinde yapılmıştır.

4.3. Mikroskopik İncelemeler

4.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu-SEM ve Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi-EDS

SEM-EDX deneyleri için HÜNİTEK'te bulunan Tescan marka GAIA3 model SEM ve Oxford XMax 150 model EDS (EDX) kullanılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Cihazda termoiyonik alan yayımlı elektron tabancası, 30 kV gerilim-2.5 nm'nin altında çözünürlüğe sahip Ga iyon kaynağı, yüksek çözünürlüklü taramalı elektron kolonu, üç tane ikincil elektron-SE ve iki tane geri saçılan elektron-BSE dedektörleri bulunmaktadır. Sistemde (150 mm²'lik) geniş yüzey alanına sahip, 1-80 keV enerji aralığındaki X-ışını spektrumunu çözümleyebilen bir Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi-EDS (diğer adıyla EDX) bulunmaktadır. Bu sayede yüksek çözünürlükte görüntü alınabilir.



Şekil 4.17. HÜNİTEK'te bulunan Tescan marka GAIA3 model SEM ve Oxford XMax 150 model EDS.

Ölçümler iletken metal oksit örnekler için doğrudan örnek tutuculara yerleştirilerek, zeolit, yumurta kabukları gibi doğal örnekler için de altın kaplanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 20,7 - 29,7 µm görüş mesafesi aralıklarında, 7.0-10.0 kat büyütme ile ve 4-7 tarama modunda yapılmıştır.

4.3.2. Optik Mikroskop

Örneklerin yüzeylerinin topolojisi hakkında ön bilgi elde etmek adına optik mikroskopla doğrudan gözlemler yapılmış ve malzemelerin ilk yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Bunun için, Şekil 4.18’de görülen, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarı’ndaki Bausch&Lomb marka optik mikroskop kullanılmıştır. Cihaz 0,7x - 3x optik zoom aralığı ile (7x-30x Büyütme) imkânı sunmaktadır.



Şekil 4.18. Optik mikroskop

Gözlem aparatına fotoğraf kamerası merceği odaklanarak, elde edilen görüntülerin kaydedilebilmesi de mümkün olabilmektedir. İncelenecek doğal örneklerin seçilmesi ve gruplandırılmasında optik mikroskop görüntülerinden yararlanılmıştır. İleri analizlerden önce, örneklerin yüzey morfolojisi hakkında temel seviyede bilgi elde edilmiştir.

4.4. Pelet Hazırlama

Tez kapsamında incelenen doğal örneklerden zeolitlerin incelenmesi için örnekler önce fiziksel aşındırma ile toz haline ardından da tozlar pelet haline getirilmiştir. Zeolit örneklerin akışkan tutma potansiyelleri de bu peletler üzerinden belirlenmiştir. Pelet hazırlama aşamaları ve Fusion Frequency marka pres makinesi Şekil 4.19’da gösterilmektedir. Hazırlanan peletin SAXS örnek tutucusuna yerleştirilmiş hali Şekil 4.20’de görülmektedir.



Şekil 4.19. Pres makinesi ve pelet hazırlama aşamaları

Sıkıştırma sırasında örneği vakuma almak mümkündür. Ancak tez kapsamında hazırlanan peletler için vakuma ihtiyaç duyulmamıştır.

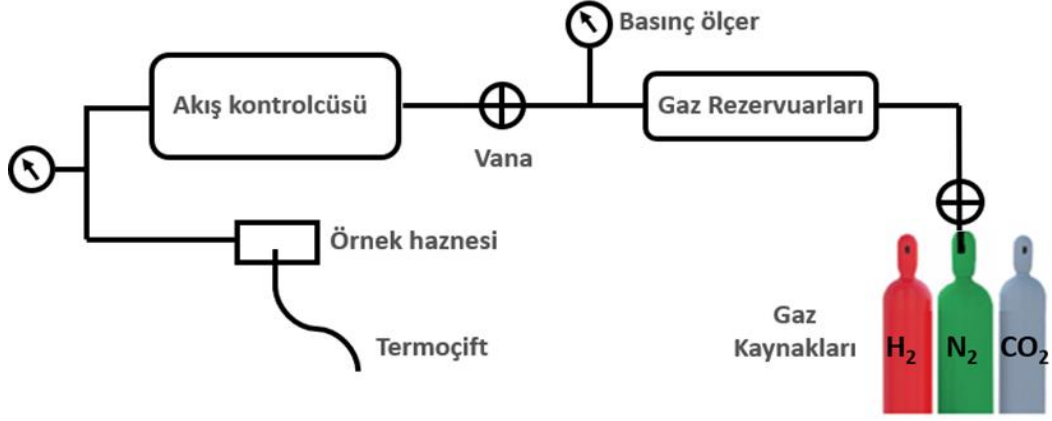


Şekil 4.20. Peletin SAXS örnek tutucusuna yerleştirilmiş hali

Peletler SAXS örnek tutucusuna yerleştirilirken kenarlarından kesilerek, tutucunun haznesine uygun boyutlara getirilir. Altından ve üstünden macun ile tutucuya sabitlenen örneğin, vakum altında yapılan SAXS ölçümleri sırasında, yerinden oynaması engellenir.

4.5. Akışkan Depolama Deney Düzeneği

Tez kapsamında gözenekli katı örneklerin akışkan depolama özellikleri incelenmiştir. Hidrojen, azot ve karbondioksit depolama işlemi için şeması Şekil 4.21’de görülen sistem kullanılmıştır.

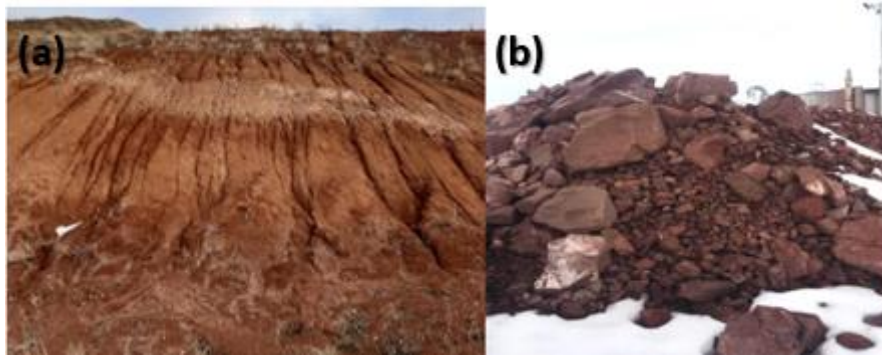


Şekil 4.21. Gaz depolama sistemi

Tez kapsamında tarafımızca geliştirilen, temelde gaz tüpleri, basınç ölçer ve kapalı kaptan oluşan gaz depolama sistemi oldukça basit olmakla birlikte çok işlevsel olup kullanım amacımıza hizmet edebilmiştir. Örnekler 45 dakika bu kapalı sistemde (46.7L-200Bar- Φ 232) özellikteki gaz tüplerinden alınan (5 bar H_2) gaz basınçlarına maruz bırakılmıştır. Ardından kapağı açılan sistemden alınan örneklerin bekletilmeden SAXS ölçümleri yapılmıştır.

4.6. Zeolitlerin İncelenmesi

Tez kapsamında incelenen zeolitler Kazakistan'ın Almata şehrindeki Maitobinsky bölgesinden, Taza Su Firması tarafından çıkarılan doğal zeolitlerdir. Zhansugurov Üniversitesi ile Hacettepe Üniversitesi'nin birlikte yürüttüğü Mevlana Projesi kapsamında temin edilen, Şekil 4.22'de gösterilen örneklerin karakterizasyonları ve akışkan depolama potansiyellerinin belirlenmesi çalışmaları tez kapsamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.22. Kazakistan'ın Maitobinsky bölgesinden çıkarılan (a) ve Taza Su Firması'na getirilen (b) doğal zeolitler

Doğal zeolit örnekleri, dış görünüşlerine göre 4 ayrı gruba ayrılmış ve Saf, Mozaik, Kirli ve Damarlı olarak adlandırılmıştır. Kuru öğütme ile toz haline getirilen örnekler kapiller tüplere yerleştirilerek incelenmiştir. Şekil 4.23'te örnekler ve SAXS ölçümleri için örnek hazırlama aşamaları görülmektedir.



Şekil 4.23. Zeolit örnekler ve SAXS ölçümleri için hazırlanmış halleri

Zeolit örnekleri su tutma kapasitelerini belirlenmesi için eşit kütlede alınan tozlar eşit miktardaki (0,1 ml) saf suya maruz bırakılmışlardır. Zeolitlerin hidrojen ve azot gazlarını depolama potansiyellerinin belirlenmesi için ise örnekler 2 dakika boyunca 20 ton basınca maruz bırakılarak pelet haline getirilmişlerdir. Bölüm 4.5'teki gaz depolama sistemi kullanılarak örnekler ayrı ayrı hidrojen ve azot gazı basınçları (5 bar) altında kapalı kapta, 23C°'de 45 dakika bekletilmişlerdir.

4.7. Yumurta Kabuklarının İncelenmesi

Tez kapsamında tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtalarından alınan kabuk örnekleri incelenmiş ve hidrojen depolama potansiyelleri belirlenmiştir. Kabuklar el değmeden zarlarından ayrılarak kesilmiş ve Şekil 4.24'teki gibi örnek tutucuya yerleştirilmiştir.



Şekil 4.24. İncelenen yumurta kabukları (Kuş -yumurta görselleri temsilidir)

İncelenen yumurta kabukları İç Anadolu Bölgesi'nde yetiştirilen tavuklardan, Ankara'da yaşayan güvercinlerden alınmıştır. Deve kuşu yumurta kabukları ise H.Ü. Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Biyoteknoloji ABD Akademisyenlerinden Dr. Öğr. Üy. Gözde KOŞARSOY AĞÇELİ tarafından temin edilmiştir. Hidrojen depolama deneyleri zeolitlerle aynı koşullarda (5 bar, 23°C, 45 dakika) yapılmış ve X-Işını Saçılma yöntemi ile incelenmiştir.

4.8. Metal Oksitlerin Sentezlenmesi ve İncelenmesi

Çalışılan metal oksitler, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL ve araştırma grubu tarafından (Mikro ve Nanomalzeme Araştırma Laboratuvarı'nda) sentezlenmiştir. Turkevich yöntemiyle farklı sıcaklıklarda (410-450-500 C°) sentezlenen (Salimi ve ark., 2017; Hamaloğlu ve ark., 2019; Tosun ve ark., 2019; Yıldırım ve ark., 2021, Tosun ve ark., 2022) eş dağılımlı metal oksit mikrokürelerin (SiO₂, TiO₂, MnO₂ ve CeO₂) uzaklık dağılım fonksiyonları, nano morfolojileri-boyutları ve arayüzey alanları SAXS yöntemiyle belirlenmiş, su buharı, CO₂ ve H₂ gazlarını depolayabilme potansiyelleri ise zeolitler ve yumurta kabukları için yapılan çalışmalara benzer yöntemler ile incelenmiştir.

Bahsi geçen araştırma grubunun, literatürde etki parametresi yüksek dergilerde yayınlanan sentez ve karakterizasyon çalışmalarına ek olarak, bu önemli malzemeler ile nanoskopik SAXS analizleri, ilk kez bu tez kapsamında yapılmıştır.

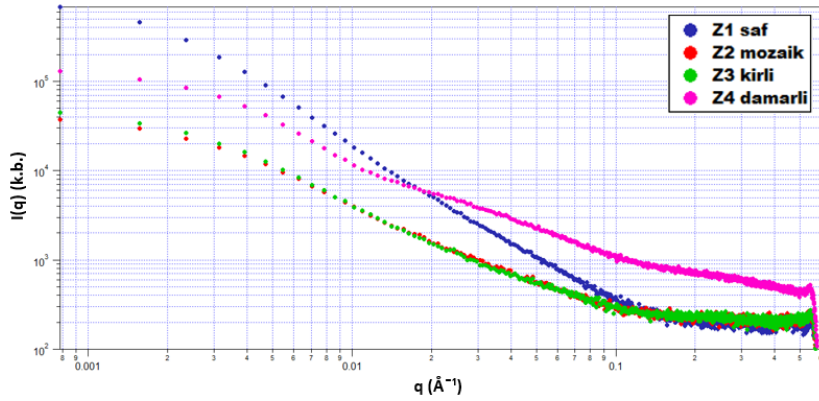
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Zeolitlerle İlgili Bulgular

Tez kapsamında doğal zeolitlerin SAXS-WAXS ölçümleri ve analizleri yapılarak, malzeme içindeki nano oluşumların morfolojileri, jirasyon yarıçapları, uzaklık dağılım fonksiyonları, gözenek analizleri ve elektron yoğunluk farkları incelenerek, malzemelerin akışkan (su, hidrojen ve azot gazları) depolama potansiyelleri belirlenmiştir.

5.1.1. Zeolitlerin SAXS Analizleri

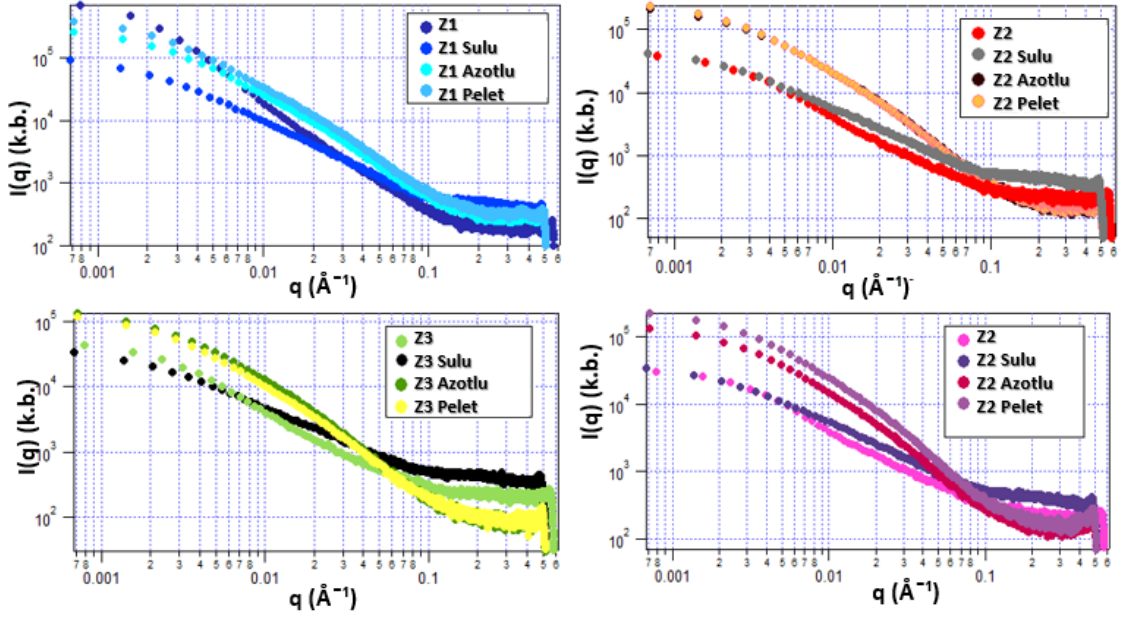
Doğal zeolit örnekler, Z1 Saf, Z2 Mozaik, Z3 Kirli ve Z4 Damarlı olmak üzere adlandırılarak dört gruba ayrılmıştır. Bu örneklerin işlem görmeden önceki hallerine ait SAXS profilleri Şekil 5.1’de görülmektedir. Bu eğrilerden Z2 ve Z3 örneklerinin çakışan SAXS verileri sayesinde oldukça benzer yapıda; Z1 ve Z4 örneklerinin ise, bunlardan ve birbirlerinden farklı yapıda oldukları nitel olarak görülmektedir. Bu durum detaylı analizlerle de destelenerek ilerleyen evrelerde açıklanacaktır.



Şekil 5.1. Doğal zeolitlerin işlem görmeden önceki hallerine ait SAXS eğrileri

Her bir zeolit grubuna ayrı ayrı yapılan; suya maruz bırakma, peletleme ve gaz depolama işlemlerinden sonra örneklerin yapılarındaki değişimler de Şekil 5.2’de görülen SAXS eğrileri ile açıklanmaktadır.

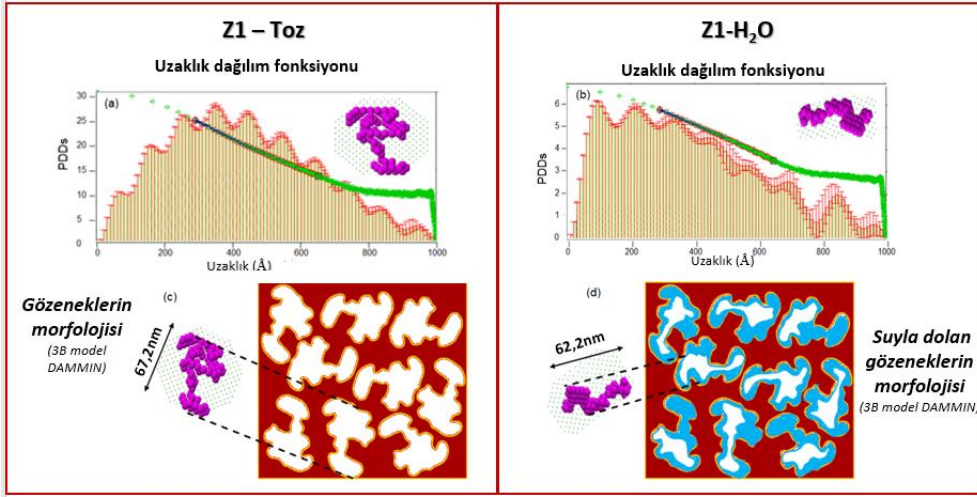
İşlem görmeden önce toz halde ölçülen örneklerin SAXS ölçümleri yapıldıktan sonra mikro damla uygulaması ile ıslatılarak su tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Hidrojen ve azot depolama ölçümleri için de örnekler önce pelet haline getirilmiş ve peletlemenin yapıya etkisi belirlenmiş; ardından peletler, ayrı ayrı azot ve hidrojen gazlarına maruz bırakılarak gaz depolama kapasiteleri incelenmiştir.



Şekil 5.2. Dört farklı zeolit grubunun kendi aralarında işlemsiz, sulu, azotlu ve pelet halleri için karşılaştırmalı SAXS eğrileri

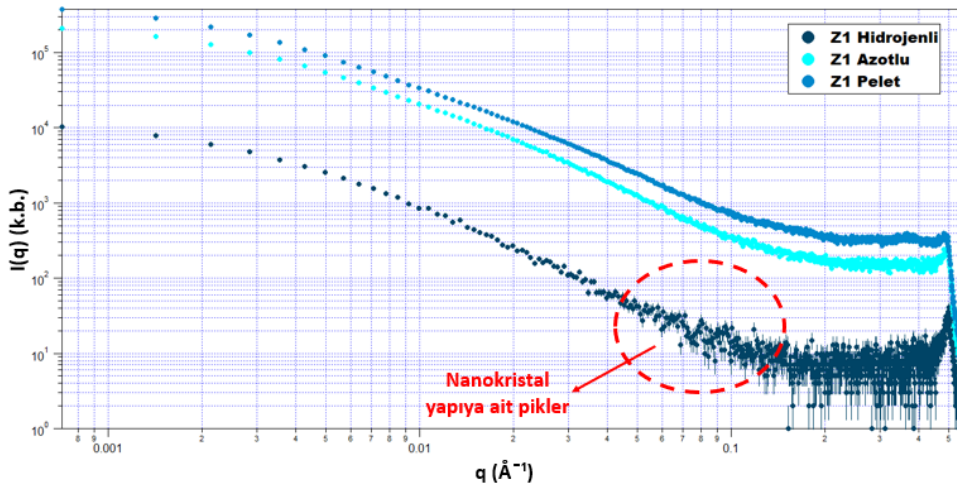
Şekil 5.2'den görüldüğü üzere, Z1 örneğinin yapısının her bir işlem sonrası değiştiği, grafiklerdeki farklılıklardan anlaşılmaktadır. Bu nitel gözlem sayesinde de, Z1'in gaz depolama eğiliminde olduğu öngörülmüştür. Z2 örneğinde ise Z1'e benzer şekilde su tutma isteği varken, Z2 peletlerinin azot depolama eğilimlerinin olmadığı (Z2 pelet ve azotlu grafiklerinin çakışık olmasından) anlaşılmaktadır. Z3 örneğinde de Z2'ye bezer şekilde suyun tutulduğu ancak azotun yapıya giremediği yine çakışık olan Z3 pelet ve Z3 azotlu grafiklerinden anlaşılmaktadır. Z4'te ise tüm grafiklerin birbirlerinden farklı olması hem suyun hem de azotun, ayrı ayrı zeolit toz ve pelet yapısını değiştirdiğinin (akışkan depolandığının) öncü kanıtı niteliğindedir.

Şekil 5.3'te Z1 toz ve sulu halinin, analizler sonucunda elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonları, jirasyon yarıçapları ve gözenek morfolojileri görülmektedir. Z1'den alınan tozun katmanlı yapısı ve su tutma potansiyeli görsel bulgulardan ve jirasyon yarıçapının değişiminden anlaşılmaktadır. Toz halindeki zeolitin (Z1) jirasyon yarıçapı $33,6 \pm 0,5$ nm iken sulu Z1 tozların jirasyon yarıçapı $31,1 \pm 0,8$ nm'ye gerilemiştir. Bu durum, gözeneklerin su ile dolması sonucunda, PDDs'deki katmanlı yapıların da bozulduğu gözlenmiştir. Jirasyon yarıçapı değerleri ve *ab-initio* yapı modelleri dikkate alınarak, gözeneklerin hacimce % 20,7 oranında su tutabildiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.3. Z1 kodlu zeolitin toz ve sulu hallerinin uzaklık dağılım fonksiyonları-PDDs (a,b) ile gözenek morfolojileri (c,d)

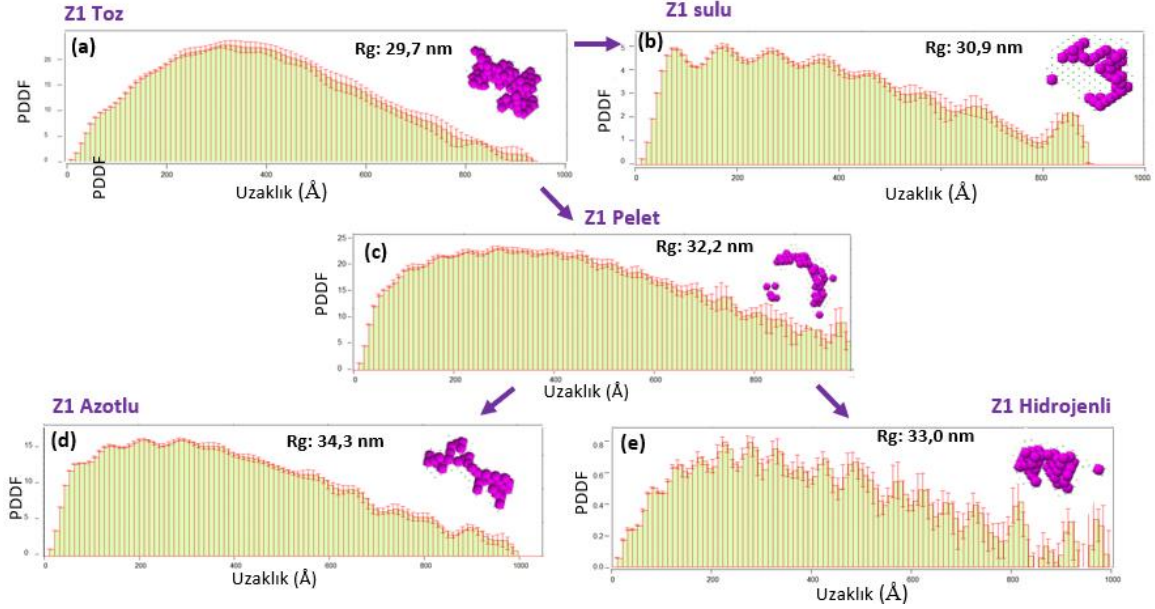
Dört farklı zeolitten ilki olan Z1 kodlu zeolitin hidrojen depolama potansiyeline odaklanılmış ve pelet halindeki zeolit (Z1), hidrojen gazına maruz bırakılmıştır. Sonrasında SAXS ile incelenen örnekte, Şekil 5.2’de kırmızı okla gösterilen pikler ortaya çıkmıştır. Bunlar da hidrojenin zeolite tutunduğunun ve yapıda değişikliğe sebep olduğunun güçlü ön bulgularıdır. Bu bulgular, jirasyon yarıçaplarının hesaplanması, uzaklık dağılım fonksiyonlarının, nano boyutta şekillenimlerinin ve elektron yoğunluğu haritalarının belirlenmesi ile desteklenmiştir.



Şekil 5.4. Z1 kodlu zeolitin hidrojenli, azotlu ve pelet hallerinin SAXS eğrileri

Z1 kodlu zeolitin başka bir bölgesinden elde edilen tozun (a), tozun sulu halinin (b), tozun pelet halinin (c), peletin azotlu (d) ve hidrojenli halinin (e) uzaklık dağılım

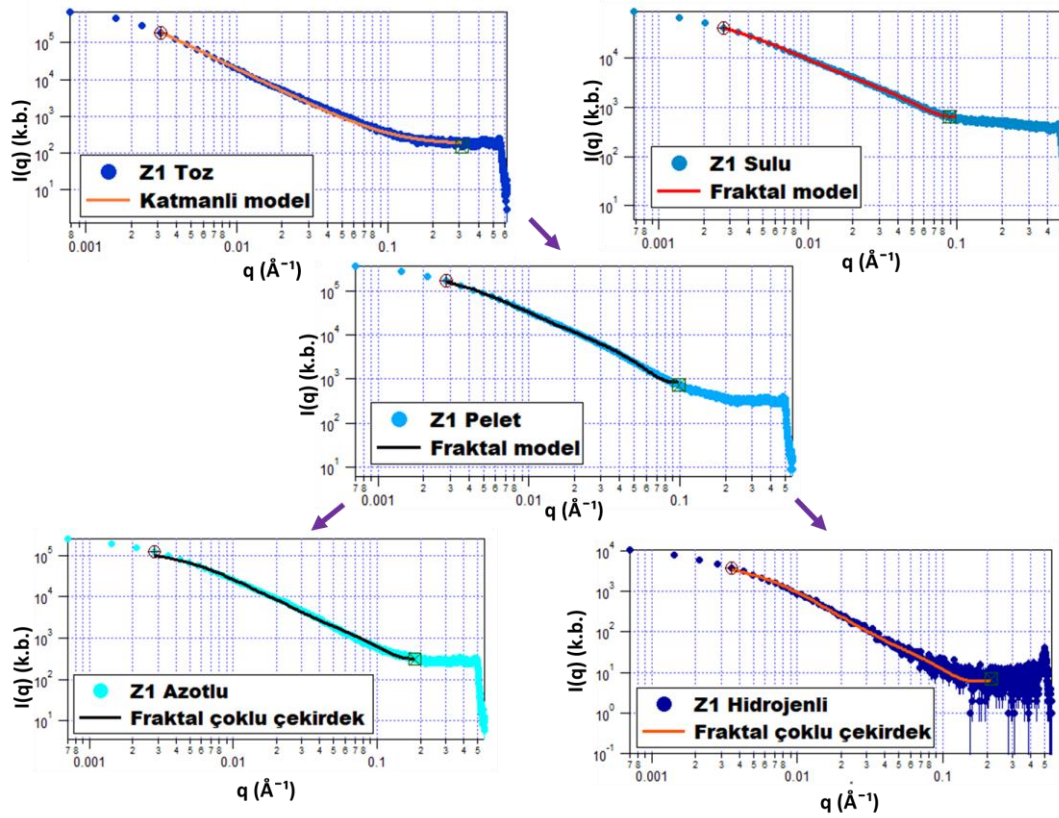
fonksiyonları (PDDF) ile 3B morfolojileri (mor topçuklarla gösterilen) Şekil 5.5'teki gibidir.



Şekil 5.5. Z1 kodlu zeolitin toz (a), sulu (b), pelet (c), azotlu (d) ve hidrojenli (e) hallerinin uzaklık dağılım fonksiyonları (PDDF) ile 3B morfolojileri (mor topçuklar)

Z1 kodlu zeolitin uzaklık dağılım eğrileri incelendiğinde toz halindeki örneğin düzgün dağılım gösterdiği, peletlendiğinde ve akışkanlar ile etkileşime girdiğinde ise bu dağılımın bozulduğu anlaşılmaktadır. Z1 tozunun jirasyon yarıçapının (Rg) 29,7 nm'den sulu halide 30,9 nm'ye çıktığı hesaplanmıştır. Basınç altında sıkıştırılarak pelet haline gelen Z1 örneği için Rg değeri 32,2 nm olmuştur. Peletlerin Rg'si de azotlama ve hidrojenleme sonrası sırasıyla 34,3 nm ve 33,0 nm olmuştur. Jirasyon yarıçapı değerleri ve *ab-initio* yapı modelleri dikkate alınarak, gözeneklerin hacimce % 17,2 azot gazı ve % 7,1 hidrojen gazını maksimum depolama potansiyelleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır

İncelenen örneklerin nano boyutlardaki şekillenimleri belirlenerek kıyaslanmıştır. Şekil 5.6'da bu şekillenimlere ait fit grafikleri görülmektedir.



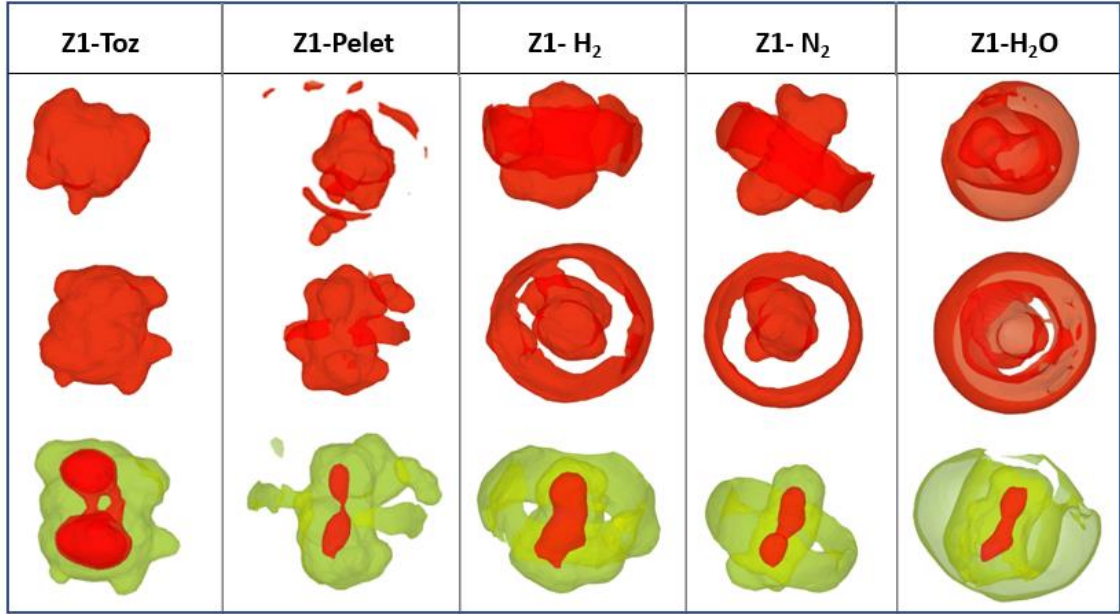
Şekil 5.6. Z1 kodlu zeolitin toz, sulu, pelet, azotlu ve hidrojenli hallerinin nano boyuttaki şekillenimlerine ait uyum grafikleri

Toz halindeki Z1 örneği katmanlı yapı modeli ile yüksek orada uyum gösterdiğinden, katmanlı yapıda olduğu anlaşılmıştır. Z1 sulu örneğin ise katmanlı modelden ziyade fraktal modele uyduğu anlaşılmıştır. Suyun katmanlar arasına dolarak katmanlı yapıyı bozduğu ve fraktal yapıya kaydırıldığı anlaşılmıştır. Pelet formundaki örnek için de fraktal yapı modeli ile uyum bulunmuştur. Peletlerin gazlı hallerinin yapı modelleri de fraktal ve çoklu çekirdek modellerinin toplamına uyumlu bulunmuştur. Gaz depolanması ile fraktal yapıda çekirdeklenmelerin oluşmaya başladığı anlaşılmıştır.

5.1.2. Zeolitlerin Elektron Yoğunluğu Haritaları

Zeolitlerin Gaz Depolama Potansiyellerinin belirlenmesi için SAXS verileri ile elde edilen Jirasyon yarıçapları kıyaslanmıştır. Buna ek olarak, *ab-initio* modelleri ve elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak akışkanları depolama özellikleri 3 boyutta ve her yönden (x,y,z) incelenebilecek hareketli görsellere dönüştürülmüştür. Gaz depolama öncesi ve sonrası incelenen nano yapıların birbirilerinden farklı olması da zeolitlerin akışkanlar ile etkileşimlerini açıklamada kullanılmıştır. Z1 kodlu zeolitin elektron

yoğunluğu haritaları, SAXS deneysel verileri kullanılarak DENSS programı yardımıyla oluşturulmuştur. Şekil 5.7’de Z1 kodlu zeolitin toz, pelet, hidrojenli, azotlu ve sulu hallerinin farklı yönler için elde edilen 3B elektron yoğunluğu haritaları görülmektedir.



Şekil 5.7. Z1 kodlu zeolitin toz, pelet, hidrojenli, azotlu ve sulu hallerinin farklı yönlerden elde edilmiş 3B elektron yoğunluğu haritaları.

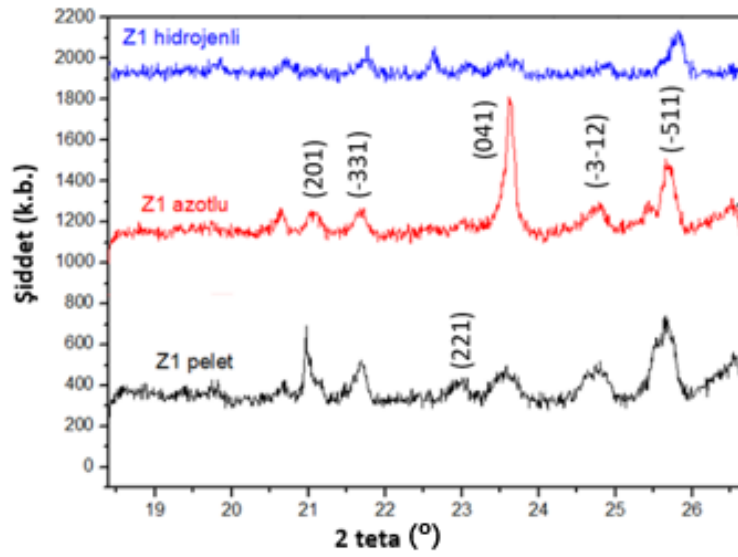
Z1 kodlu zeolitin elektron yoğunluğu haritalarında odaklanılan zeolitin su, azot ve hidrojeni depoladığı, elektron yoğunlu haritalarında da belirgin bir şekilde görülen yapılardaki değişimlerden anlaşılmıştır.

Diğer zeolitlerden Z2 ve Z3’te azot depolama potansiyeli daha azken, Z4’te de azot depolama potansiyelinin daha fazla olduğu bulunmuştur. Tüm örneklerde Z1 örneğine benzer şekilde, su depolama potansiyellerinin olduğu anlaşılmıştır.

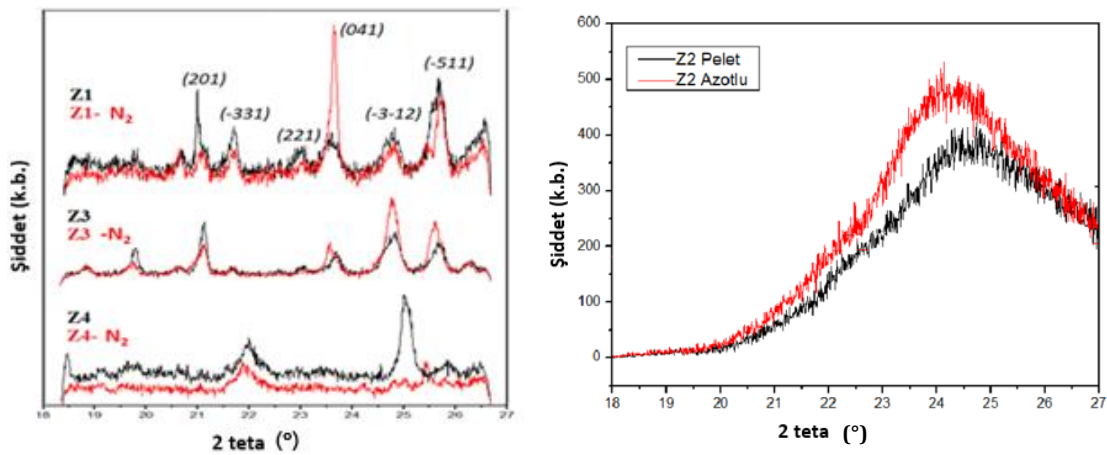
5.1.3. Zeolitlerin WAXS Analizleri

Zeolitlerin WAXS sonuçları SAXS sonuçlarını destekler nitelikte çıkmıştır. Şekil 5.8’de ve 5.9’da Zeolit Peletlerin ve gaz depolanmış hallerinin WAXS eğrileri görülmektedir. Çizelge 5.1’de gösterilen 2 teta derecelerinde belirgin pikler elde edilmiş ve Bragg yansıması denkleminde, kristalin düzlemler arasındaki mesafeler (d spacing) hesaplanmıştır. Z1 pelet örneği için Bragg yansıma açısı (2θ) olarak, $25,68^\circ$, azotlu Z1

pelet örneğinde $23,62^\circ$ ve hidrojenli Z1 pelet örneğinde ise $25,77^\circ$ derecelerinde en şiddetli pikler gözlenmiştir. En şiddetli pikin pozisyonuna göre, Z1 (pelet-azotlu ve hidrojenli) örnekler için kristal düzlemler arasındaki mesafe sırasıyla 0,346 nm, 0,376 nm ve 0,345 nm olarak hesaplanmıştır. Doğal zeolit örneğine ait WAXS piklerinden, Şekil 5.8’de gösterilen düzlemlere ait pikler, klinoptilolite yapısına ait piklerdir. Bu sonuçlar literatürdeki doğal ve yapay klinoptilolitlerin XRD profilleri ile uyumlu niteliktedir (Güvenir Ö., 2005; Stocker K. ve ark., 2019)



Şekil 5.8. Z1 zeolitinin pelet ve gaz depolanmış halleri için WAXS eğrileri (Klinoptilolite ait pikler indislenmiştir)



Şekil 5.9. Zeolitlerin pelet ve azot depolanmış halleri için WAXS eğrileri (sol: Z1,Z3,Z4; sağ: Z2) (Klinoptilolite ait pikler indislenmiştir)

Z2 peletin ve azotlu halinin WAXS sonuçlarından amorf yapıda olduğu, ancak grafikteki geniş pikten, nano kristal yapıda olabileceği anlaşılmıştır. Z1,Z3 ve Z4 ait WAXS eğrilerinde kristal yapıdaki klinoptilolite ait pikler gözlemiştir. Klinoptilolite ait pikler en çok Z1 örneğinin WAXS profilinde bulunurken, Z3 ve Z4’te bu piklerin sayısı azalmıştır. Bu sonuçlara göre klinoptilolite en yakın kristal yapının Z1’de olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 5.1. Z1 pelet-azotlu-hidrojenli örneklerin WAXS piklerinin konumları ve düzlemler arası mesafeler

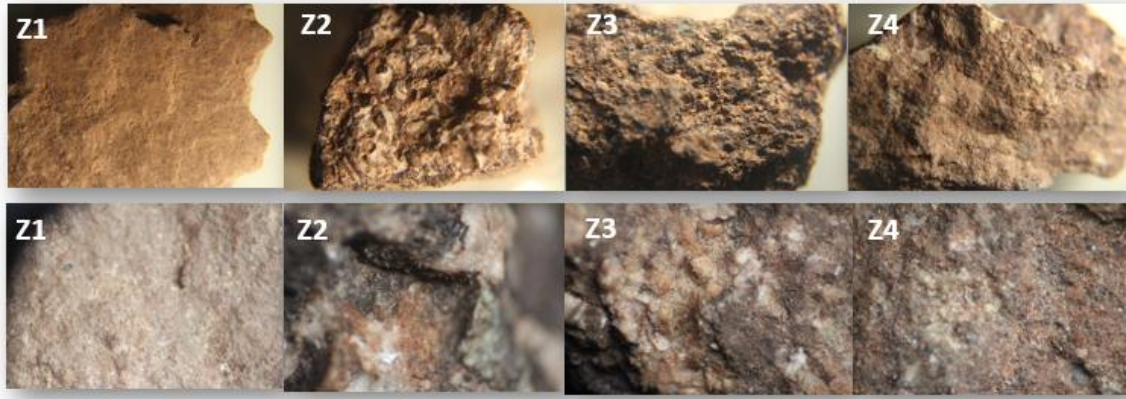
Z1-pelet		Z1-N ₂		Z1-H ₂	
Bragg Açısı: 2θ(°)	Düzlemler arası mesafe: d(nm)	Bragg Açısı: 2θ(°)	Düzlemler arası mesafe: d(nm)	Bragg Açısı: 2θ(°)	Düzlemler arası mesafe: d(nm)
20,97	0,425	20,63	0,431	19,86	0,447
21,69	0,411	21,07	0,422	20,70	0,429
23,00	0,388	21,70	0,410	21,75	0,409
23,58	0,379	23,62	0,377	22,62	0,393
24,75	0,361	24,80	0,359	23,06	0,386
25,55	0,350	25,44	0,350	23,56	0,358
25,68	0,348	25,65	0,347	24,89	0,346
26,52	0,337			25,77	0,447

Elde edilen sonuçlar literatürdeki klinoptilolitlerin XRD profilleri ile de uyumludur (Sani, A. ve ark,1999; Stolz, J ve ark. ,2000; Noreña, L. ve ark.,2011).

5.1.4. Zeolitlerin Farklı Ölçeklerdeki Mikroskopik Bulgularının Değerlendirilmesi

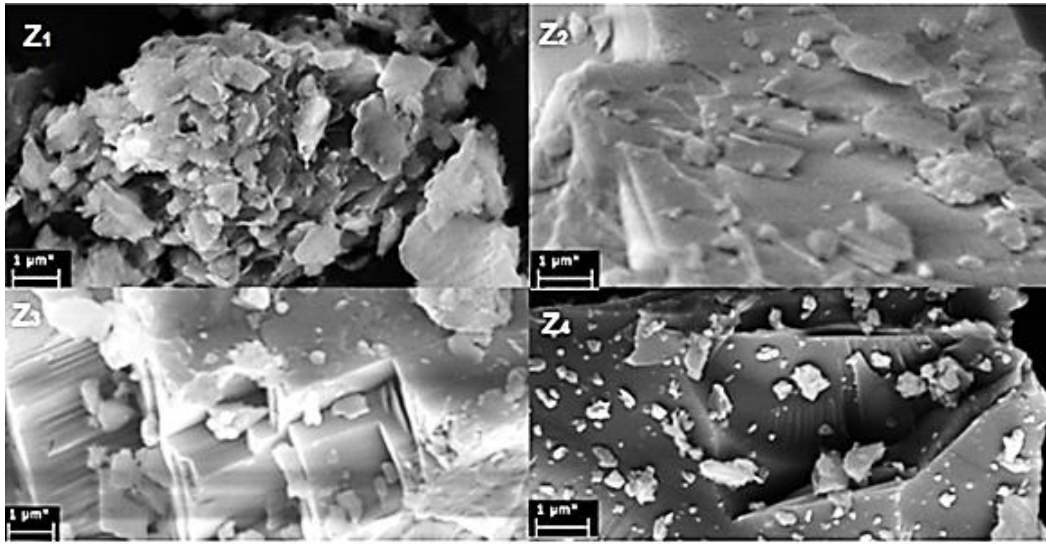
Doğal zeolit örnekleri kendi aralarında dört farklı gruba ayrılmadan önce optik mikroskop ile incelenmiş ve yüzeylerin fiziksel özellikleri benzer olanlar bir araya getirilerek gruplandırılmıştır. Zeolit gruplarının yüzey morfolojilerine ait optik mikroskop

görüntüleri Şekil 5.10’da görülmektedir. Z1 örneğinde düzgün bir yüzey morfolojisi gözlenirken, diğer örneklerde pürüzlü yüzeyler gözlenmektedir.



Şekil 5.10.Zeolitlerin yüzeylerine ait optik mikroskop görüntüleri

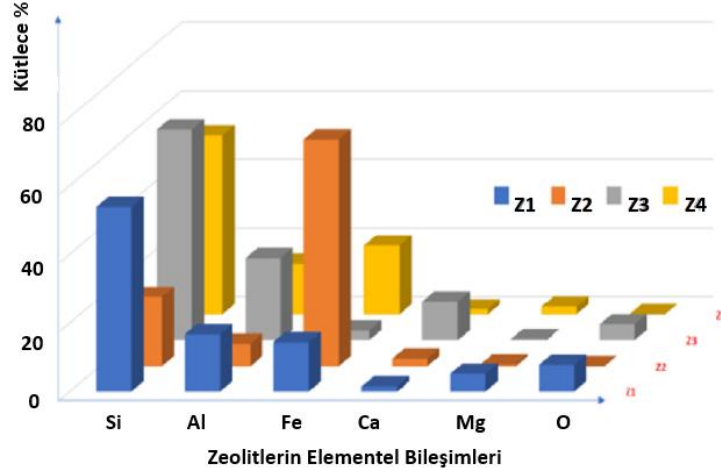
Zeolitlere ait SEM görüntüleri Şekil 5.11’de bulunmaktadır. Örneklerin yüzeyleri SEM yöntemi ile ayrıntılı olarak incelendiğinde, Z1 örneğinin yaklaşık 1 µm enine sahip pul şeklinde tabakalı ve ince 2B katmanlardan oluştuğu; Z2 örneğinin ise bir bütün halinde katmalardan oluştuğu; Z3 örneğinde yapının 3B bloklar halinde katmanlar oluşturduğu; Z4’te ise yüzeyde küçük ve gelişigüzel pullanmaların olduğu ancak katmanlı yapının oluşmadığı gözlenmiştir.



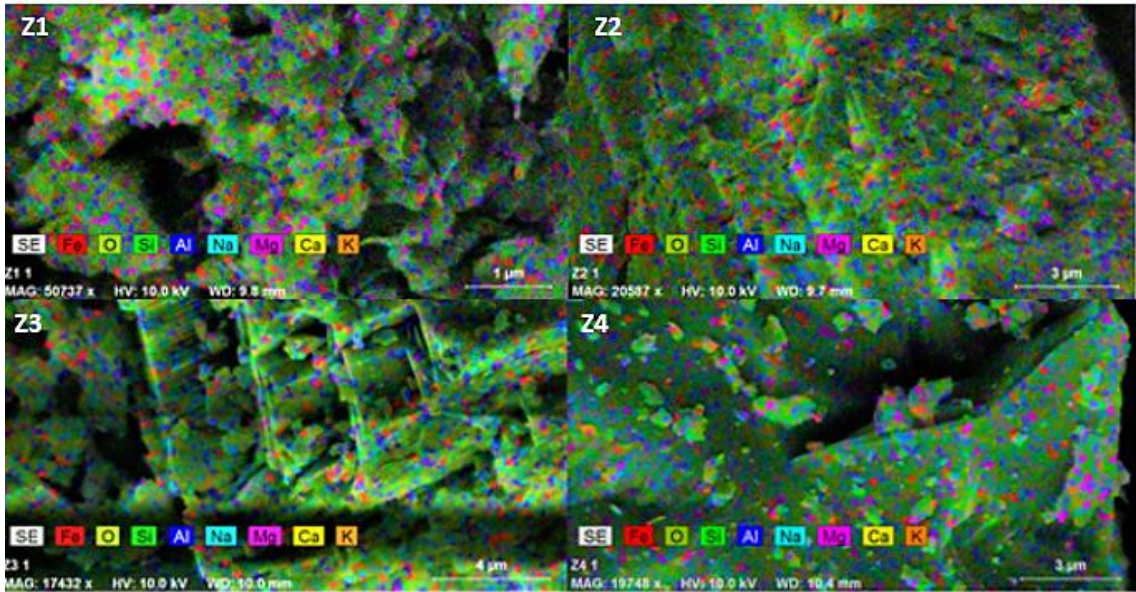
Şekil 5.11. Zeolitlere ait SEM görüntüleri

İncelenen örneklerin mikroskopik analizlerinin yanı sıra, elementel analizleri de yapılmıştır. Şekil 5.12 ve 5.13’te sırasıyla EDX analizleri ile belirlenen Si, Al, Fe, Ca, Mg ve O element içerikleri ve elementel haritalamalar gösterilmiştir. Z1, Z3, Z4 örnekleri en fazla miktarda Si elementine sahipken, Z2 örneği en çok Fe elementini içerir.

Z1 örneği Si'den sonra sırasıyla Al, Fe ve Mg; Z2 Fe'den sonra sırasıyla Si ve Al, Z3 Si'dan sonra sırasıyla Al ve Ca, Z4 Si'dan sonra sırasıyla Fe ve Al elementlerini içerir. Bu içeriklerin akışkan depolama potansiyellerine etkileri yorum kısmında tartışılmaktadır.



Şekil 5.12. Zeolitlerin EDX ile elde edilen, kütlece elementel içerik yüzdeleri



Şekil 5.13. Zeolit örneklerinin elementel olarak haritalanmış hali.

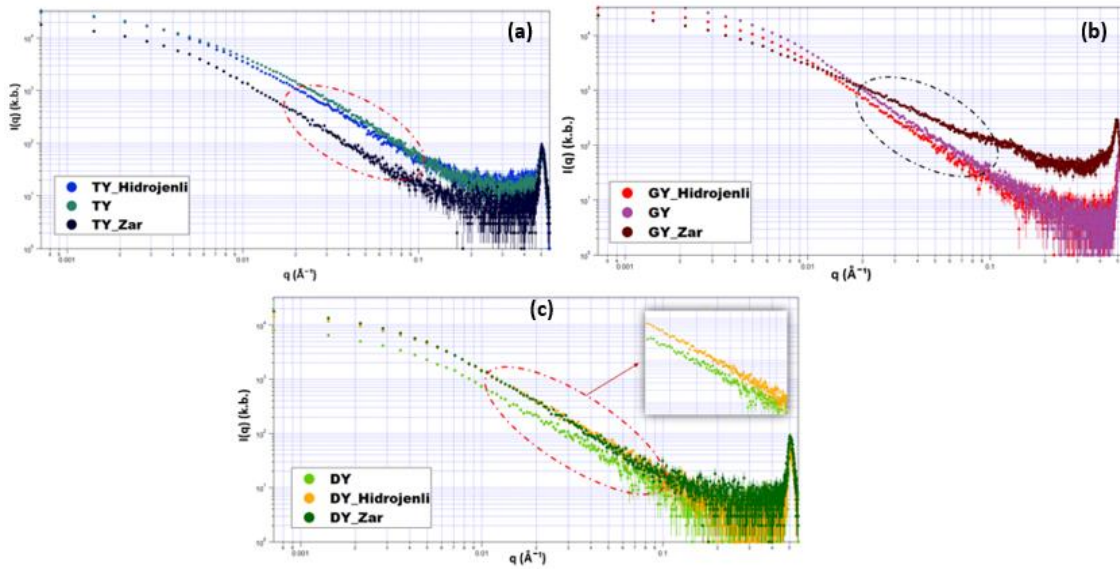
Gaz depolama potansiyeline sahip zeolit örneklerinin en çok silikon içerdiği EDX analizleri sonucunda anlaşılmıştır. Zeolitlerin elementel haritaları ile içerik yüzdeleri desteklenmiştir.

5.2. Yumurta Kabuklarıyla İlgili Bulgular

Tez kapsamında akışkan depolama potansiyelleri incelenen bir diğer doğal malzeme ise yumurta kabuklarıdır. İşlem görmemiş yumurta kabuğu örnekleri tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtası kabukları olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtalarının kabuklarının (TYK, GYK, DYK) ve zarlarının SAXS-WAXS ölçümleri ve analizleri yapılarak, nano yapıları, uzaklık dağılım fonksiyonları ve jirasyon yarıçapları incelenmiştir. Zarlarından ayrılan yumurta kabukları hidrojenlendirilerek gaz depolama potansiyelleri belirlenmiştir. Spektroskopik ve mikroskopik analizlerle de sonuç ve bulgular desteklemiştir.

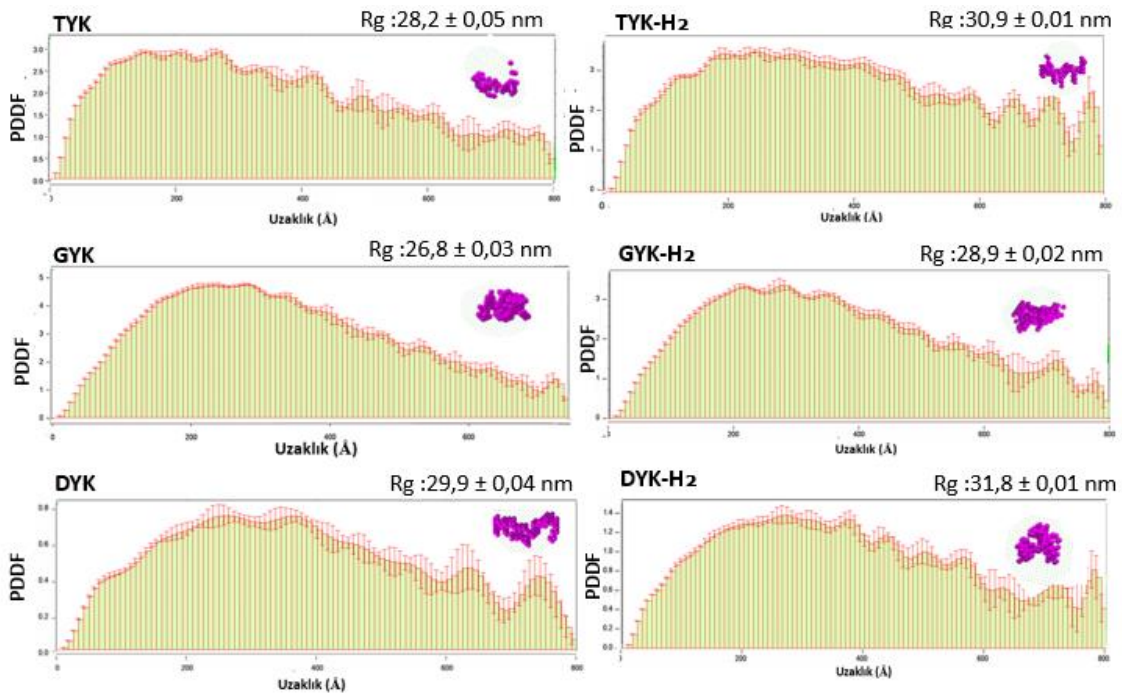
5.2.1. Yumurta Kabuklarının SAXS Analizleri

Tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtası kabuklarına ait zarlara, zarlarından ayrılan kabuklara ve kabukların hidrojenlenmiş hallerine ait SAXS eğrileri Şekil 5.14'te görülmektedir. Bu eğrilerin Fourier ve Porod bölgesi arasında kalan bölgelerinden elde edilen pikler sayesinde örneklerin aralarındaki farklar belirlenmiştir.



Şekil 5.14. Tavuk yumurtasının kabuklarının zarlarına, zarlarından ayrılan kabuklara ve kabukların hidrojenlenmiş hallerine ait SAXS eğrileri (a: TYK, b: GYK, c: DYK)

Hidrojenli kabuklarda ortaya çıkan ve diğer kabuklarda olmayan pikler sayesinde hidrojenin nano boyutta yapıları değiştirdiği (depolandığı) (tavuk ve güvercin yumurtası kabukları için) anlaşılmıştır. Hacimce hidrojen depolama kapasiteleri jirasyon yarıçapları mertebesinde hesaplanmış ve sonuçlar detaylı analizlerle de desteklenmiştir. Kabukların hidrojenlenmeden önceki ve sonraki hallerine ait uzaklık dağılım fonksiyonları (PDDFs) ve bu fonksiyonlar yardımıyla hesaplanan jirasyon yarıçapları Şekil 5.15'te görülmektedir. Tavuk ve güvercin yumurtalarının kabuklarında hidrojenlenme sonrası jirasyon yarıçapı artarken (yüzeje depolanma) deve kuşu yumurtası kabuğunun jirasyon yarıçapında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. 3B yapı *ab-initio* modellerinin de eğriler üzerinde karşılaştırmalı olarak görüldüğü bu şekilde, tavuk ve güvercin yumurtalarının kabuklarında hidrojenlenme sonucu şekillenmelerin de değişmeye başladığı, ancak deve kuşu yumurtası kabuğu için hidrojenlemenin yapıyı çok fazla değiştirmedığı görülmüştür.



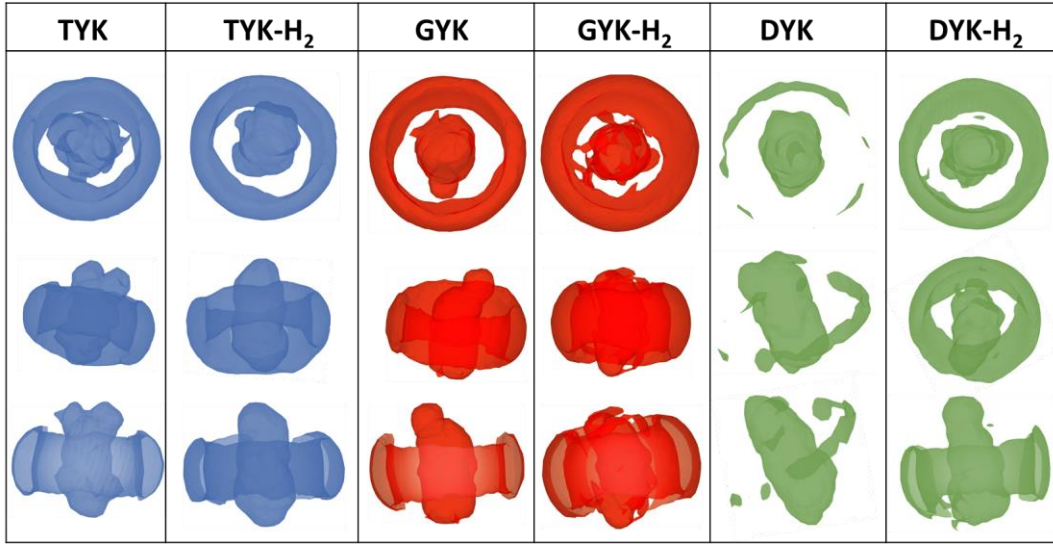
Şekil 5.15. Kabukların hidrojenlenmeden önceki ve sonraki hallerine ait uzaklık dağılım fonksiyonları (PDDs), jirasyon yarıçapları ve 3B *ab-initio* modelleri.

Jirasyon yarıçapı değerleri ve *ab-initio* yapı modelleri dikkate alınarak, tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtası kabukları için sırasıyla hacimce %24,0 %20,3 ve %16,9 ile maksimum hidrojen gazı depolayabilme potansiyelleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Deve kuşu yumurtası kabuğunun jirasyon yarıçapında diğerlerine kıyasla daha az değişme olmuştur. Deve kuşu yumurtası kabuğu çalışılan diğer kabuklara göre çok daha sert olduğundan, toz formuna getirilmesi ile gözenek yapısının değişebileceği ve bu sayede hidrojen depolama potansiyelinin arttırılabileceği ön görülmektedir.

5.2.2. Yumurta Kabuklarının Elektron Yoğunluğu Haritaları

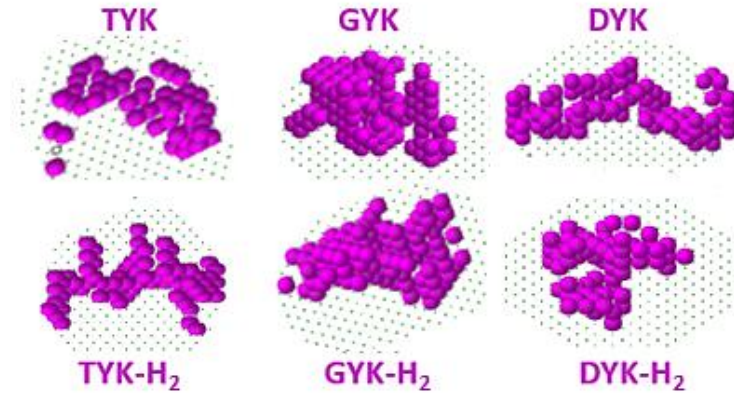
Yumurta kabuklarının gaz depolama potansiyellerinin belirlenmesi için SAXS verileri ile elde edilen jirasyon yarıçapları kıyaslanmıştır. SAXS deneysel verileri kullanılarak DENSS programı yardımıyla elektron yoğunluğu haritaları ve DAMMIN programıyla *ab-initio* modelleri oluşturularak, akışkanları depolama özellikleri 3 boyutta ve her yönden incelenebilecek hareketli görsellere dönüştürülmüştür. Şekil 5.16'da yumurta kabuklarının ve bu kabukların hidrojenli hallerinin farklı yönlerden alınıp 3B elektron yoğunluğu haritaları görülmektedir. Hidrojen depolama öncesi ve sonrası incelenen nanoyapıların arasındaki belirgin farklar sayesinde hidrojenin yumurta kabuklarının yüzeyinde adsorplandığı anlaşılmıştır.



Şekil 5.16. Yumurta kabuklarının ve hidrojenli hallerinin elektron yoğunluğu haritaları

Yumurta kabukları ve hidrojenli hallerinin SAXS deneyleri sonrasında yapılan analizlerle elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonları GNOM dosyası şeklinde kaydedilmiş ve bu

analizler kullanılarak DAMMIN programıyla *ab-initio* modelleri oluşturulmuştur. Şekil 5.17’de bu modeller görülmektedir.

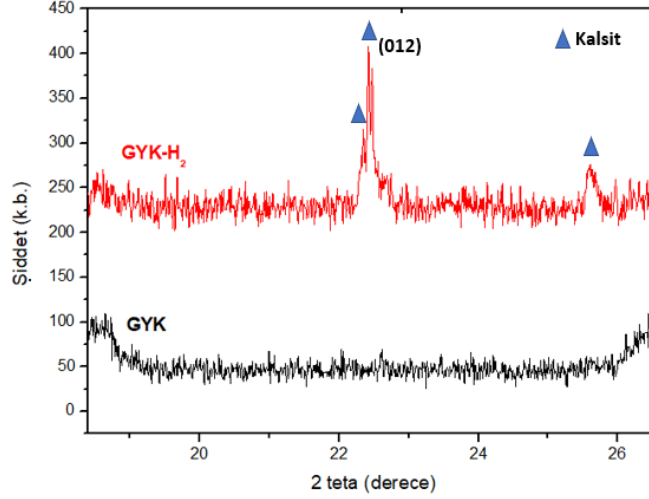


Şekil 5.17. Yumurta kabuklarının ve hidrojenli hallerinin 3B *ab-initio* modelleri

Örneklerin elektron yoğunluğu haritaları ve *ab-initio* modelleri incelendiğinde hidrojenin, yüzeylerde adsorblandığı anlaşılmıştır. Güvercin yumurtası kabuğunda yüzeyde adsorblandmanın yanında absorblanma da olabileceği yine bu haritalar ve görsellerden anlaşılmaktadır.

5.2.3. Yumurta Kabuklarının WAXS Analizleri

Yumurta kabukları ve zarları WAXS analizleri öncesi herhangi bir işleme tabi tutulmadığından, $2\theta = 18-27^\circ$ aralığında pikler gözlenmemiştir. Yüksek miktarda kalsit (CaCO_3) içerdikleri bilinen bu kabuklara ait en şiddetli pik 30° derecede elde edildiğinden WAXS ölçümü bu aralıkta yetersiz kalmıştır. Ancak Şekil 5.18’de görülen, hidrojenlenen güvercin yumurtası kabuğunun WAXS eğrisinde 2θ değerleri $22,48^\circ$, $22,34^\circ$ ve $25,58^\circ$ olan konumlarda pikler elde edilmiştir. Bu pikler, literatürden kalsite ait pikler olarak tespit edilmiştir (Torit, J. ve ark., 2013; Reis M.C. ve ark., 2018; Zhang X. ve ark., 2020; He, Y. ve ark., 2022). Bu bulgular ışığında, hidrojenlenmenin kalsitin yapısında kristallenmeye katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

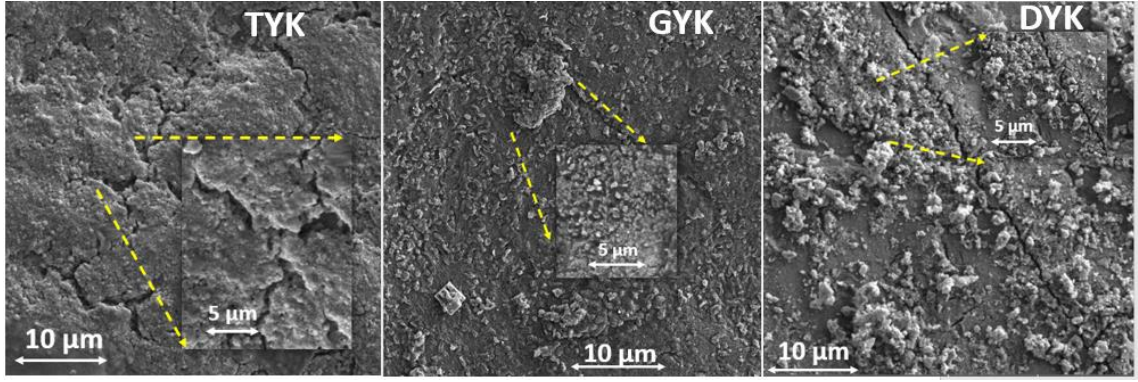


Şekil 5.18.Güvercin yumurtası kabuğu ve hidrojenlenmiş hali için WAXS eğrileri

Güvercin yumurtası kabuğunda belirlenen kalsit içeriği diğer kabuklarda belirlenememiştir. Bunun sebebi işlem görmeden incelenen kabuklarda bulunan kalsitin kristal yapıda olamamasıdır.

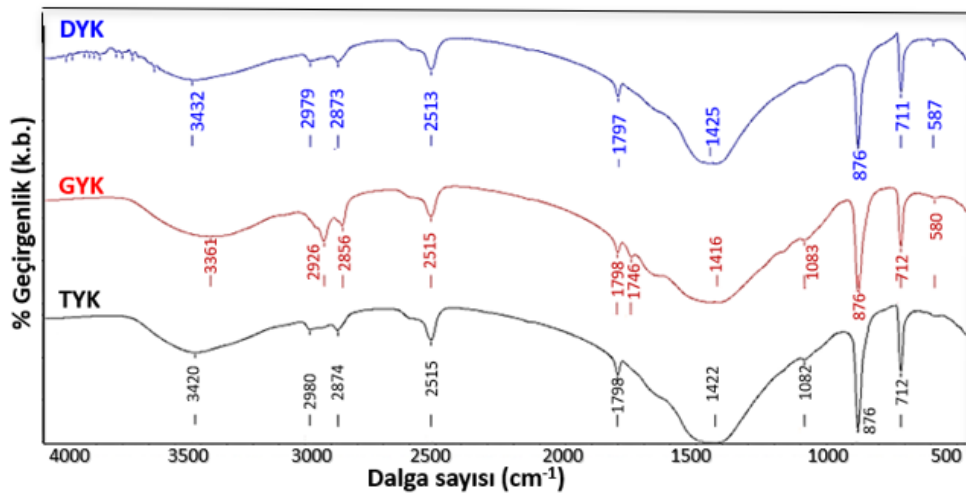
5.2.4. Yumurta Kabuklarının Farklı Ölçeklerdeki Yapısal, Spektroskopik ve Mikroskobik Bulgularının Değerlendirilmesi

Yumurta kabuklarının yüzeylerinden 10µm ve 5µm'lik büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınarak kıyaslanmıştır. Şekil 5.19'da yumurta kabuklarının SEM fotoğrafları görülmektedir. Örneklerin SEM görüntülerinden yüzeylerindeki gözenekli yapılar anlaşılmaktadır. Deve kuşu yumurtasının SEM görüntülerinden, yüzeyinde topaklanmalar olduğu anlaşılmaktadır. Bu da gaz depolama kapasitesini olumsuz etkilemektedir. Tavuk ve güvercin yumurtalarının kabuklarında ise daha düzgün bir dağılım görülmektedir. Bu da onların bu halleri ile deve kuşu yumurtası kabuklarından daha fazla gaz depolayabileceklerine delil niteliğindedir. Doğadan alınan bu halleri ile bile kabuklar gaz depolama potansiyeline sahiptirler, ancak bu özelliklerin geliştirilmesi ve sürdürülebilir olması için kabukların benzer boyutlarda öğütülmesi önerilebilir. Çünkü SEM fotoğrafları ile örneklerin yüzeylerinin 5µm'in altında gözeneklere sahip olduğu ancak bunların düzgün dağılmadığı anlaşılmıştır.

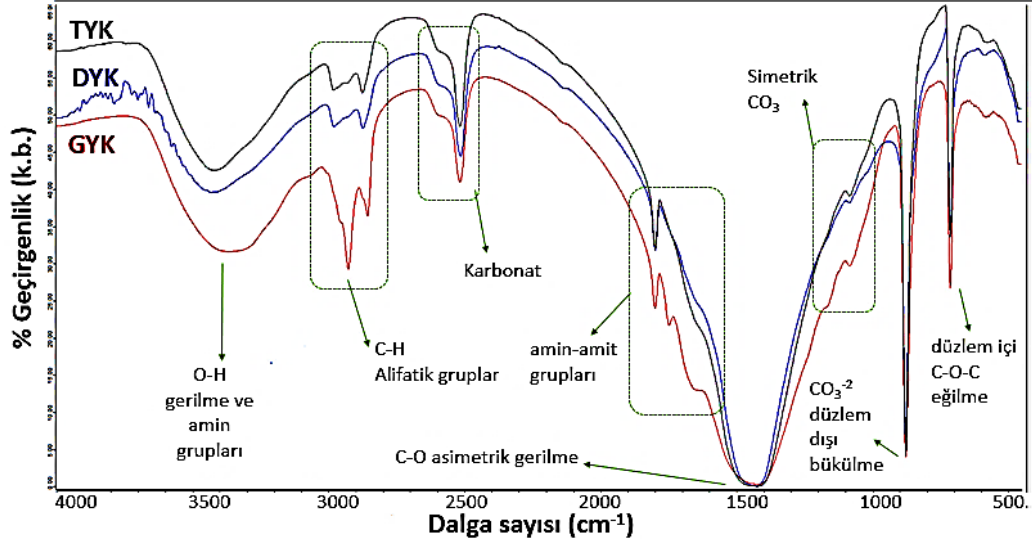


Şekil 5.19. Yumurta kabuklarının SEM fotoğrafları (10µm ve 5µm'lik büyütme oranlarında)

Örneklerin Fourier Dönüştürülmü Kızılötesi (FTIR) spektroskopik ölçümleri ile hidrojenlenme öncesi yapılarıdaki C-O-H bağları ile kalsit-karbonat içerikleri tespit edilmiştir. Yumurta kabuklarına ait FTIR geçirgenlik pik değerleri ve analizleri sırası ile Şekil 5.20 ve 5.21'de görülmektedir. Bu grafiklerde $1422-1416-1425\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, C-O asimetrik gerilmelerine aittir ve yumurta kabuğu matrisinde karbonat minerallerinin varlığını göstermektedir. $2513-2515\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler karbonat pikleridir. 712 cm^{-1} ve 876 cm^{-1} , sırasıyla düzlem içi (C-O-C eğilme titreşimi) ve düzlem dışı deformasyon (CO_3^{2-} düzleminden dışarı bükülme) ile ilgilidir. $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, 2515 ve 1798 cm^{-1} aralıklarındaki pikler aminlere ve amitlere, $2800-3000$ arasındaki pikler de alifatik gruplardaki C-H titreşimlerine aittir. (Tatzber M. ve ark., 2007; Juan. R.B. ve ark.,2010; Rodriguez, N.A.B. ve ark 2015; Mansilla, A.C. ve ark.,2017; Bayraktar, O. ve ark, 2021).



Şekil 5.20. Yumurta kabuklarına ait FTIR eğrileri (pik değerleri ile)



Şekil 5.21. Yumurta kabuklarına ait FTIR eğrileri (analizleri ile)

Yumurta kabuklarını FTIR analizlerinden kabuk yapılarında literatürle uyumlu şekilde karbonat içerdiği karakteristik pikler ile kanıtlanmıştır. FTIR eğrilerindeki ufak farkların sebebi yapılarıdaki amit-amit gruplarının farklılıklarıdır.

5.3. Metal Oksitlerle İlgili Bulgular

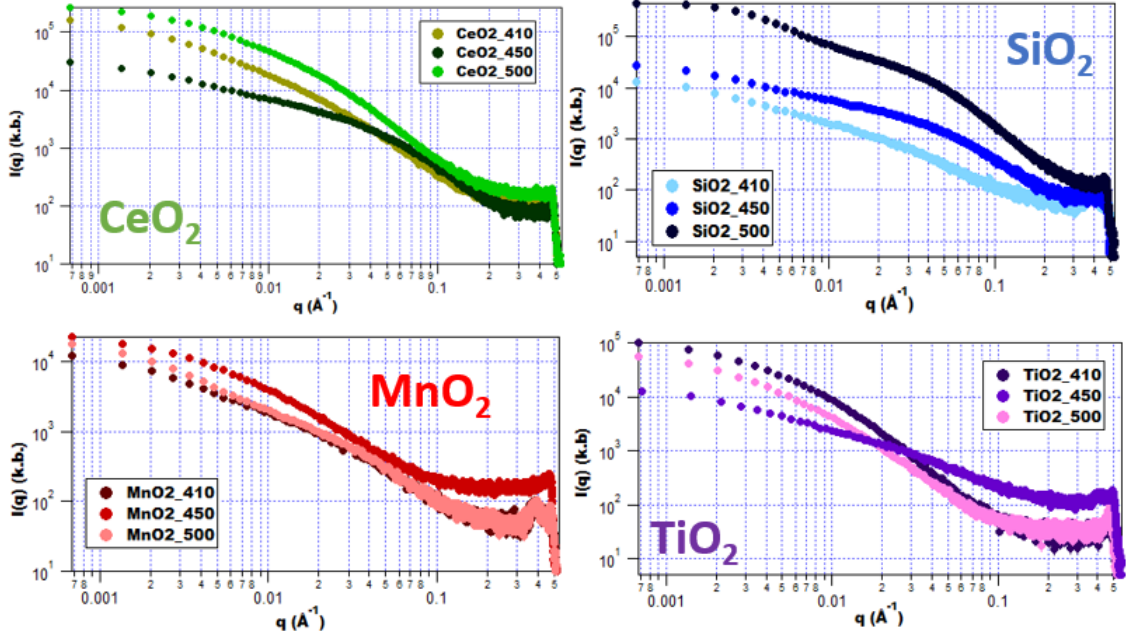
Tez kapsamında akışkan depolama potansiyelleri incelenen bir diğer malzeme ise Turkevici Yöntemiyle sentezlenen metal oksitlerdir. Metal oksitlerden SiO_2 , TiO_2 , MnO_2 ve CeO_2 'nin 410-450-500 °C'deki farklı sıcaklıklar için SAXS ve WAXS ölçümleri ve analizleri yapılarak, nanoyapıları, uzaklık dağılım fonksiyonları ve jirasyon yarıçapları incelenmiştir. SAXS sonuçları doğrultusunda düzenli gözenekli yapısı nedeniyle seçilen, 500 °C'de sentezlenen TiO_2 örneklerinin akışkan (H_2 , CO_2 ve su buharı) depolama potansiyelleri belirlenmiştir. Spektroskopik ve mikroskopik analizlerle de sonuçlar desteklenmiştir.

5.3.1. Metal Oksitlerin SAXS Analizleri

410-450-500 °C sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin, Şekil 5.22'deki SAXS eğrilerinden, sıcaklığın örnekler üzerindeki etkisi görülmektedir.

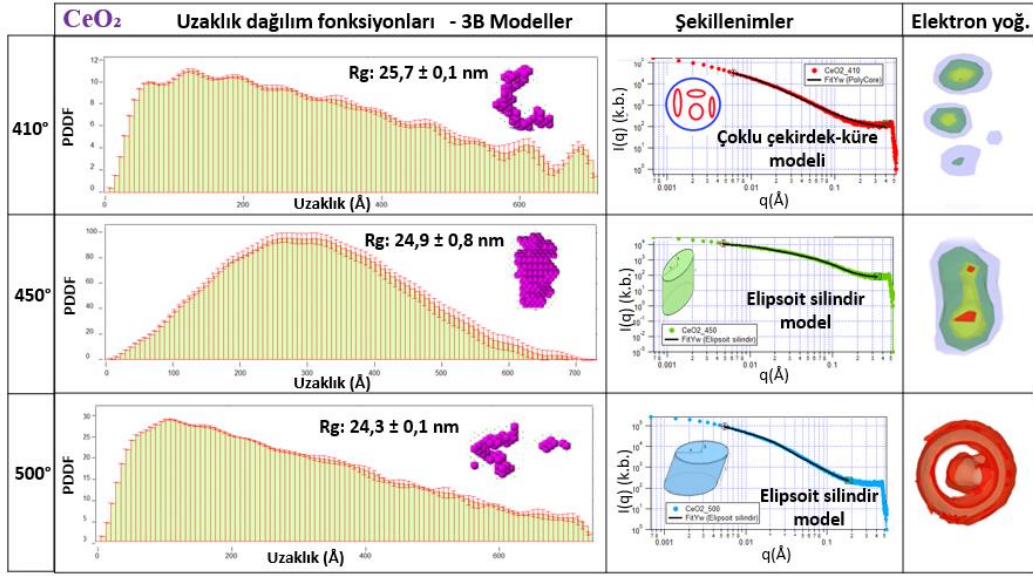
Sentez sıcaklığının yapıları değiştirdiği grafiklerde açıkça görülmektedir. CeO_2 örneklerinden 450 °C'de sentezlenen diğerlerinden daha düzgün küresel yapıda olduğu, SAXS eğrilerinin 2. bölgelerindeki tepe noktalarının eğimlerinden anlaşılmaktadır. SiO_2

örneklerinden 410-450°C’de sentezlenenlerin şekil olarak benzer ancak boyut olarak farklı olduğu ve 500 °C’de şekillerin de boyutlarının da değiştiği anlaşılmaktadır. MnO₂ örneklerinde 410-500°C’de benzer yapılar varken 450°C’de yapının farklılaştığı görülmektedir. TiO₂ örneklerinde de MnO₂ örneklerine benzer şekilde 450°C’de yapının farklılaştığı görülmektedir.



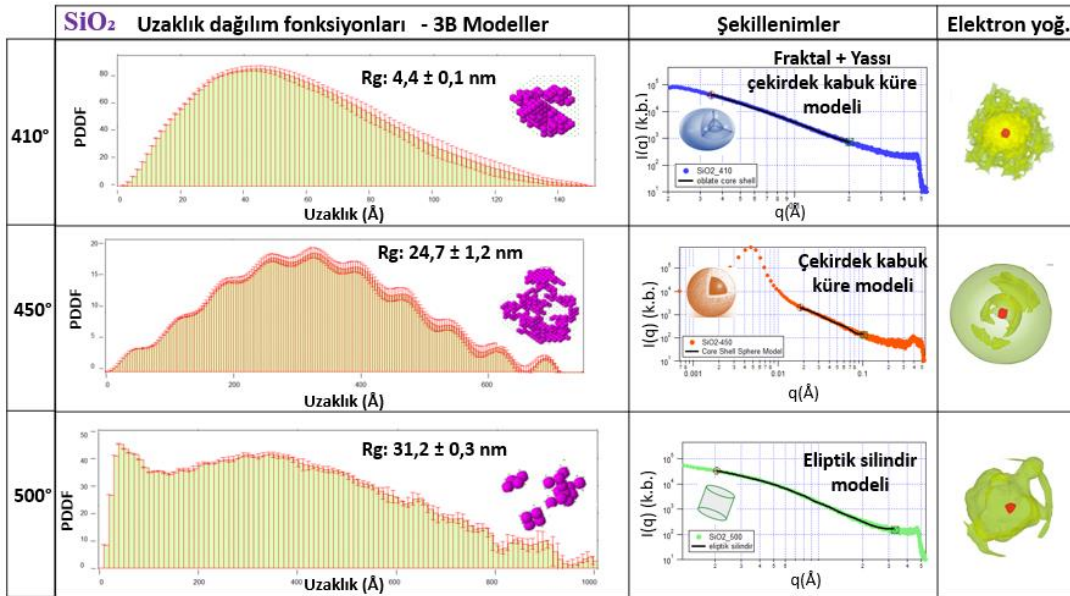
Şekil 5.22. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin SAXS eğrileri

SAXS Grafikleri ile elde edilen bu ön bulgularda sonra, daha ayrıntılı analizler ile en düzgün dağılımlı ve eş yapılardan oluşan örnekleri ve bu yapıları oluşturan uygun sıcaklıkları belirlemek için örneklerin uzaklık dağılım fonksiyonları (PDDF) değerlendirilmiştir. Şekil 5.23’te değişen sentez sıcaklıkları için değişen PDDF’ler, bu PDDF’ler doğrultusunda oluşturulan 3B *ab-initio* modeller, hesaplanan jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları görülmektedir. Buna göre en düzgün dağılıma sahip CeO₂’ler 450°C’de sentezlenmiştir. Sıcaklık arttıkça jirasyon yarıçapı azalmıştır. 410°C’de çoklu çekirdek küre modeline uyan yapılar artan sıcaklıkla birlikte elipsoit silindir modele geçmiştir. Elektron yoğunluğu haritaları ve 3B modeller de bu şekillenim ve dağılımları destekler niteliktedir.



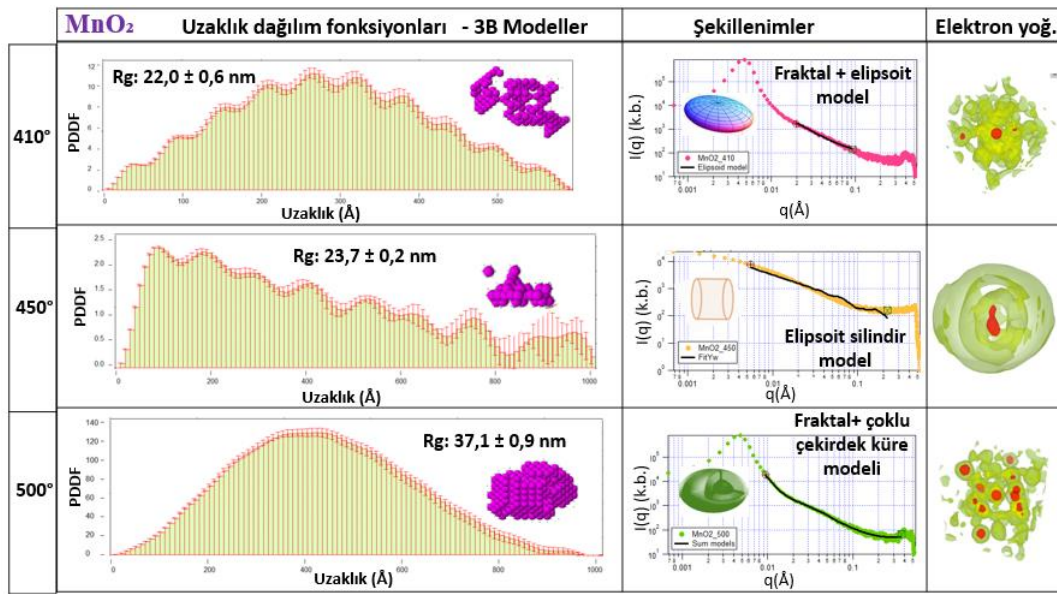
Şekil 5.23. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen CeO₂'lerin PDDF'leri, 3B *ab-initio* modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları

SiO₂'lerin değişen sentez sıcaklıkları için değişen yapıları ve uzaklık dağılımları Şekil 5.24'te gösterilmektedir. Buna göre en düzgün dağılıma sahip ve en küçük CeO₂'ler 410°C'de sentezlenmiştir. Sıcaklık arttıkça jirasyon yarıçapı artmıştır. 410°C'de yassı çekirdek küre modeline uyan yapılar 450°C'de çekirdek kabuk küre modeline, 500°C'de ise eliptik silindir modele geçmiştir. Elektron yoğunluğu haritaları ve 3B modeller de bu şekillenim ve dağılımları destekler niteliktedir.



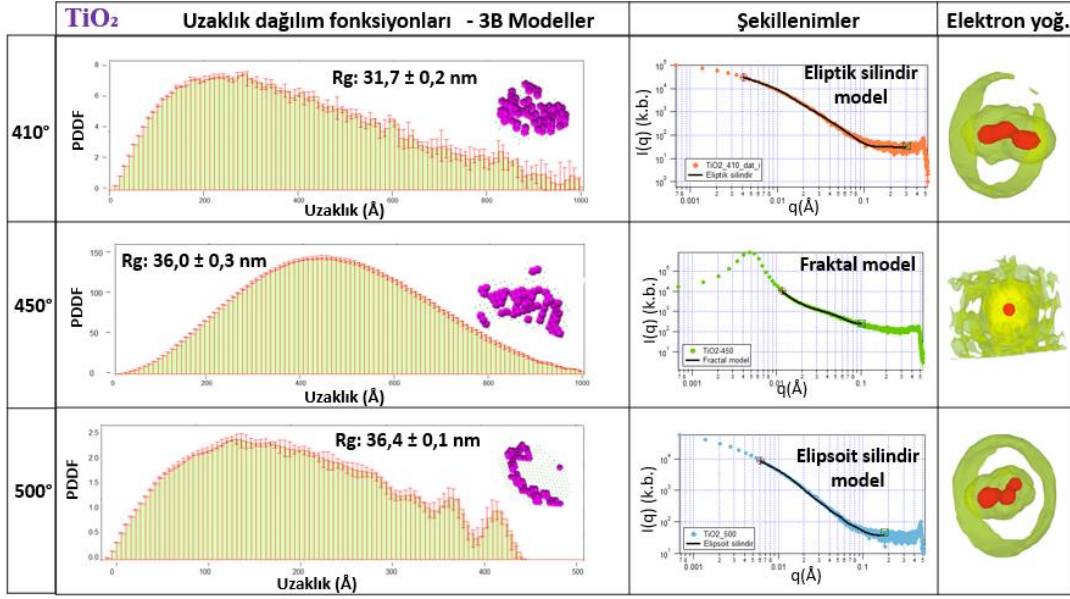
Şekil 5.24. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen SiO₂'lerin PDDF'leri, 3B *ab-initio* modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları.

MnO₂'lerin farklı sentez sıcaklıkları ile değişen yapıları ve uzaklık dağılımları Şekil 5.25'te gösterilmektedir. Buna göre en düzgün dağılıma sahip MnO₂'ler 500°C'de sentezlenmiştir. Sıcaklık arttıkça jirasyon yarıçapı artmıştır. 410°C'de fraktal ve elipsoit yapılar 450°C'de elipsoit silindir yapısına geçmiştir. 500°C'de artan sıcaklığın etkisiyle yapıda çekirdeklenmeler artmış ve fraktal çoklu çekirdek küre yapısı elde edilmiştir. Elektron yoğunluğu haritaları ve 3B modeller de bu şekillenim ve dağılımları destekler niteliktedir. 410°C ve 500°C'de sentezlenen örneklerde nano kristal yapıların oluştuğu elektron yoğunluğu haritaları sayesinde anlaşılmıştır.



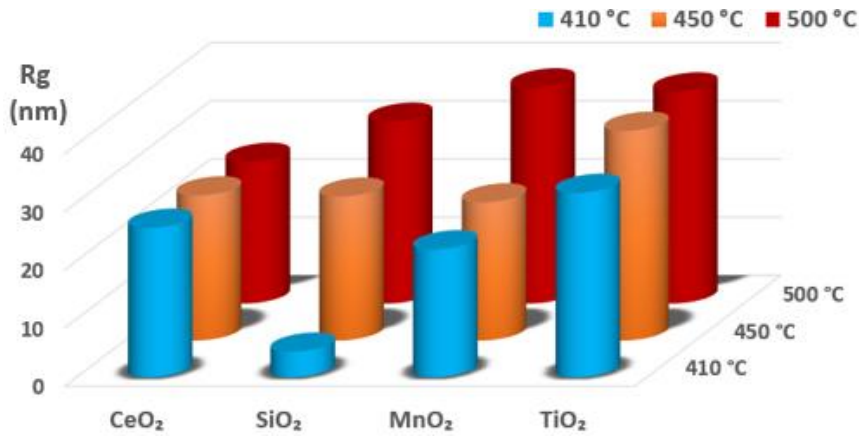
Şekil 5.25. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen MnO₂'lerin PDDF'leri, 3B *ab-initio* modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları.

TiO₂'lerin farklı sentez sıcaklıkları ile değişen yapıları ve uzaklık dağılımları Şekil 5.25'te gösterilmektedir. Buna göre en düzgün dağılıma sahip MnO₂'ler 450°C'de sentezlenmiştir. Sıcaklık arttıkça jirasyon yarıçapı artmıştır. 410°C'de eliptik silindir yapıdaki örnekler 450°C'de fraktal yapıya, 500°C'de artan sıcaklığın etkisiyle elipsoit silindir yapısına geçmiştir. Elektron yoğunluğu haritalarından 450°C'deki örneğin nano kristallenmelerin başladığı ve bu kristallenmelerin tetragonal düzenlenimde gerçekleştiği anlaşılmıştır.



Şekil 5.26. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen TiO₂'lerin PDDF'leri, 3B *ab-initio* modelleri, jirasyon yarıçapları ve elektron yoğunluğu haritaları.

Her bir metal oksitin farklı sentez sıcaklıkları için jirasyon yarıçaplarının değişimi Şekil 5.27'deki histogramda karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Buna göre, CeO₂ hariç tüm örneklerde sentez sıcaklığının artması Rg'yi de arttırmıştır. Bunun yanı sıra, SiO₂'nin 410°C'deki sentezinde jirasyon yarıçapları diğerlerine kıyasla oldukça küçük kalmıştır. TiO₂'nin diğer örneklere kıyasla tüm sıcaklıklar için ortalama olarak daha büyük jirasyon yarıçapına sahip olduğu, CeO₂'nin sentez sıcaklıkların jirasyon yarıçapını diğerlerinde olduğu kadar çok etkilemediği ve yakın değerlerde olduğu, MnO₂'de ise 500°C'de diğer sıcaklıklara kıyasla büyük jirasyon yarıçapına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.27. Metal oksitlerin farklı sentez sıcaklıkları için jirasyon yarıçapları değişimi

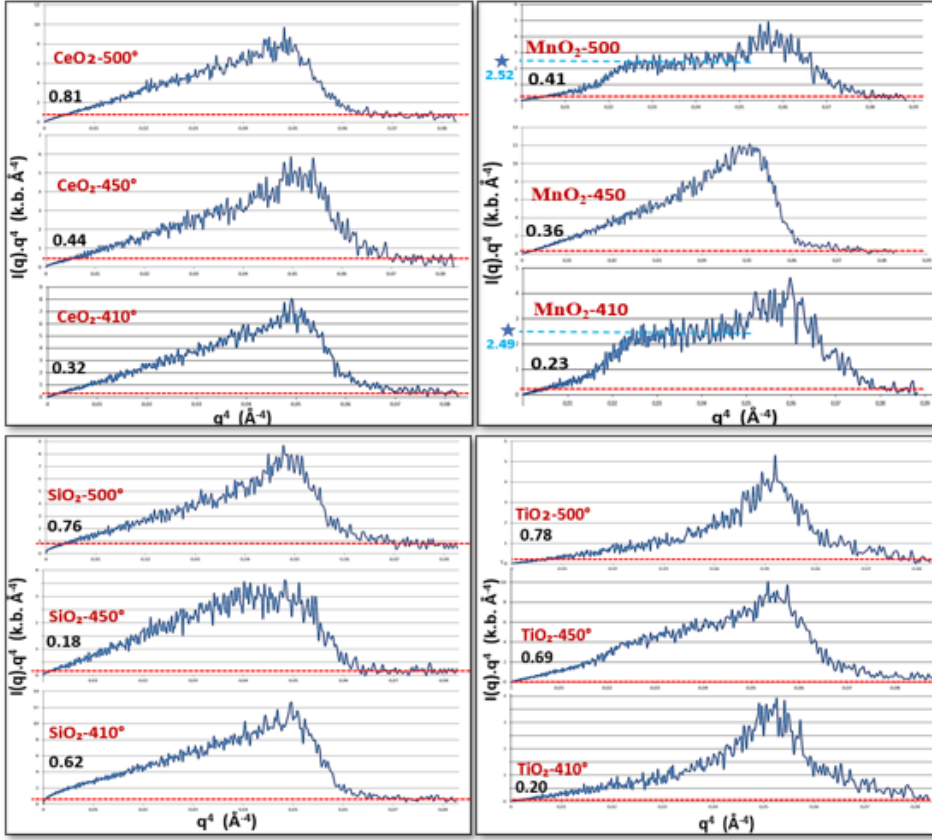
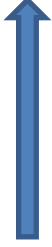
SAXS analizleri ile incelenen malzeme hakkında elde edilebilecek bir diğer bilgi de arayüzey alanlarıdır. İncelenen örnek içindeki ortamlar keskin bir arayüzey tarafından ayrıldığında, büyük q bölgesinde saçılma şiddeti asimptotik bir davranış gösterir. Bu davranışı daha ayrıntılı inceleyebilmek için, $(I(q).q^4$ 'e karşı q^4) Porod-Debye eğrileri elde edilir. Örnekteki elektronların yoğunluğundan da faydalanılarak bu eğrilerden elde edilen (ρ : elektron yoğunluğu; S : yüzey alanı) $2\pi\Delta\rho^2S$ sabiti ile arayüzey alanları hakkında yorum yapılır. Şekil 5.28'de Porod-Debye eğrileri ve eğrilerin sabitlenmeye başladıkları -tepe noktalarından yüzey alanlarının kıyaslanması için hesaplanan Porod-Debye sabitleri görülmektedir. S (yüzey alanı) arttıkça bu sabit değer sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu artış doğrusal olmayıp 90°C sıcaklık artışında, yüzey alandaki büyüme %153 gibi büyük bir rakama ulaşmıştır. Aslında bu artışın gerçekte daha büyük olduğu da öngörülebilir. Çünkü sıcaklık artışı atom hareketliliğini artırdığı için birim hücre paketlenmesinde hacim artacak, dolayısıyla elektron yoğunluğu değeri de azalacaktır. $\Delta\rho$ değeri azalacağı için de S değerinin daha büyük olacağı öngörülebilir.

Jirasyon yarıçapı değerleri incelendiğinde, CeO_2 dışındaki tüm örnekler için sıcaklık artışı ile bu beklentinin doğru olduğu desteklenebilir. Çünkü sıcaklık arttıkça R_g değerleri de artmıştır. Yani elektron yoğunluğu daha büyük hacim içine dağılmış ve ara yüzey (S) alanını da büyütüştür. CeO_2 örnekleri için sıcaklığın artmasıyla azalan jirasyon yarıçapını sebebi şeklin çoklu çekirdek modelden eliptik silindire kayması yani sıcaklıkla birlikte örnekteki çekirdeklenmelerin birleşmesidir. Bu durum sıcaklık artışı ile gerçekleşen arayüzey alanlarındaki artışı destekler nitelikte olmuştur.

MnO_2 410°C ve 500°C örneklerinde Şekil 5.28'de MnO_2 ' ye ait grafikte kesikli çizgi ile gösterilen ve yıldız ile vurgu yapılan yerlerde bir plato bölgesi gözlenmiştir. Bu platonun yani (sabitliğin) anlamı yeni kümelenmelerin varlığı ile daha büyük yüzey alanına sahip (daha büyük boyutlarda) nano oluşumların da yapıda ortaya çıktığıdır. Bu durumda malzeme homojenlikten uzaklaşmaktadır. Yine de başka fonksiyonel özelliklerin daha büyük parçacıklar ile elde edilebildiği durumda, sıcaklık etkisi ile benzer nano parçacıklar elde edilebilir.

450°C 'de sentezlenen SiO_2 için arayüzey alanı sabitinin sıcaklık artışına uymayan şekilde azalmasının sebebi de bu sıcaklıkta örnekteki fraktal yapıları birleşerek çekirdek kabuk küre modeline dönmesi ve sıcaklık etkisi ile kümelenmesi olarak açıklanabilir. Buna rağmen SiO_2 - 410°C ve 500°C örnekleri kendi içinde tutarlı ve homojen olup, diğer örneklerde de belirlendiği gibi S yüzey alanı sıcaklıkla artmaktadır.

Artan sıcaklık- Artan yüzey alanı



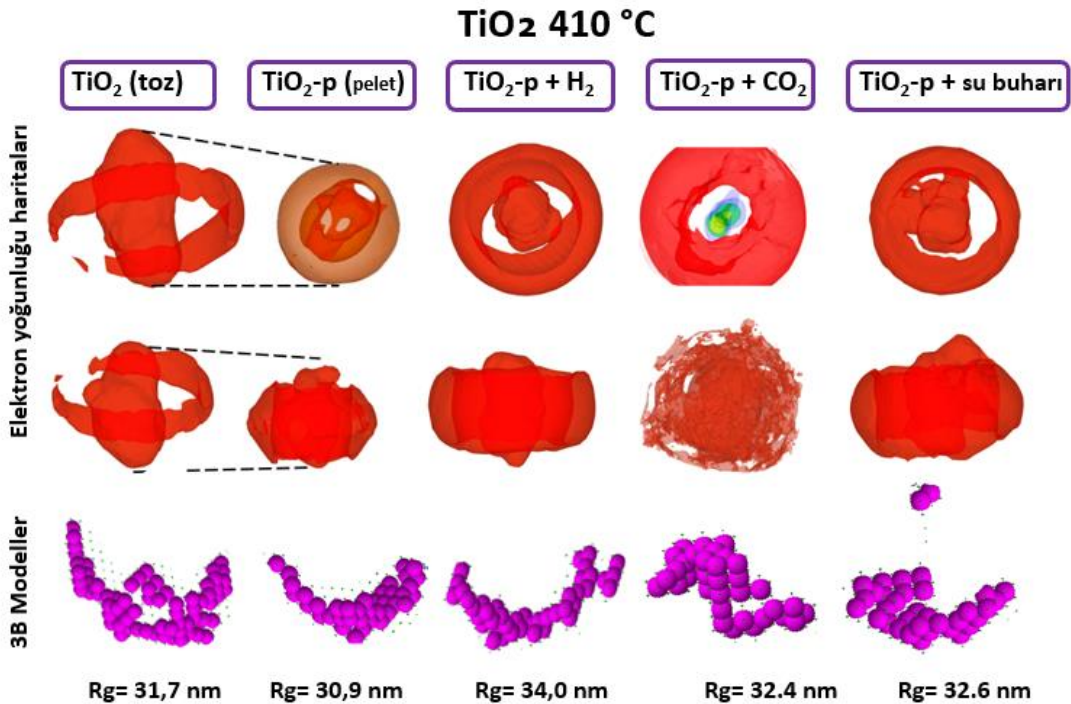
Şekil 5.28. 410-450-500°C sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin Porod-Debye eğrileri

Metal oksit grupların atom numaraları Si (14), Ti (22), Mn (25) ve Ce (58) olarak bilinmektedir. Buna göre yüzey alanları atom numaralarına göre düzenli bir artışla değişmemiştir. Ancak malzemenin yoğunluğu arttıkça yüzey alanı da beklendiği biçimde artmaktadır.

Ayrıca SiO₂ ve MnO₂ örnekleri ile nanoparçacık sentezinde iki farklı kristal hücrenin oluşma olasılığı yani polimorfizm olduğu belirlenmiştir. Bunun için, örneklerin nano parçacık sentezinde homojen yapıyı yakalamak oldukça zordur. Buna rağmen 450°C'de sentezlenen CeO₂ ve TiO₂ örneklerinde homojen yapı elde edilmiştir SiO₂ için de bu sıcaklıkta homojene yakın bir dağılım elde edilmiş ancak MnO₂ için homojen dağılım 500°C'de gerçekleşmiştir. Özellikle, nano parçacık sentezinde en uygun kristal sistemi sıralaması yapılacak olursa, kübik, tetragonal, trigonal, ortorombik sistemler ifade edilebilir. Açık dışındaki örgü parametrelerinin birbirine yakın değerlerde olması tek düze (uniform) yapıların oluşumunda daha etkindir.

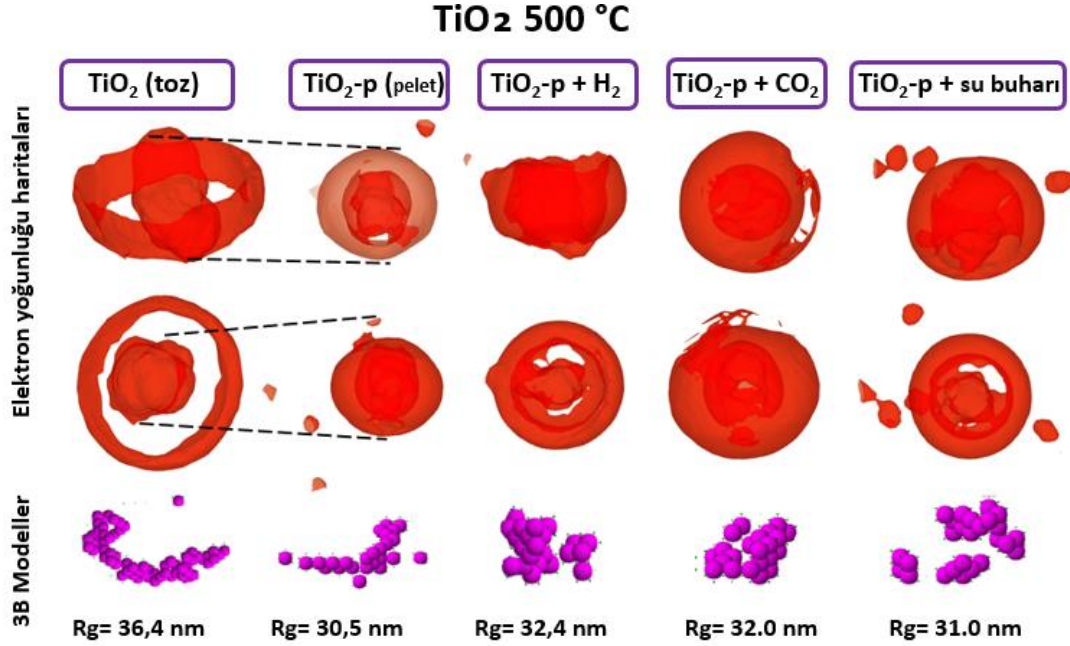
5.3.2. Metal Oksitlerin Gaz Depolama Potansiyelleri

Benzer yapıda ve benzer yüzey alanına sahip metal oksit örneklerinde akışkan depolama potansiyellerinin de benzer olabileceği öngörüldüğünden, akışkan depolama açısından çokça uygulama alanı bulunan TiO_2 'ler seçilmiş ve $410\text{-}500^\circ\text{C}$ 'deki elektron yoğunlukları haritaları ve jirasyon yarıçapları kıyaslanarak akışkan depolama potansiyelleri belirlenmiştir. Şekil 5.29-5.30'da sırasıyla $410\text{-}500^\circ\text{C}$ 'deki TiO_2 'lerin toz halleri, pelet halleri ve bu peletlere CO_2 , H_2 ve su buharı depolanan halleri için elektron yoğunlukları haritaları, 3B ab-initio modelleri ve hesaplanan jirasyon yarıçapları görülmektedir. Toz halde 31.7 nm jirasyon yarıçapına sahip (410°C) TiO_2 'nin pelet haline geldiğinde jirasyon yarıçapının $30,9\text{ nm}$ 'ye küçüldüğü anlaşılmıştır. Hidrojenlendirilen örneğin jirasyon yarıçapı $34,0\text{ nm}$ 'ye , CO_2 'lenen örneğin jirasyon yarıçapı $32,4\text{ nm}$ 'ye ve su buharına maruz bırakılan örneğin jirasyon yarıçapı $32,6\text{ nm}$ 'ye yükselmiştir. Bu da akışkanların depolandığının kanıtı niteliğindedir. Elektron yoğunluğu haritaları ve 3B modellerden de yapıların akışkanlar ile etkileşerek değiştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 5.29. 410°C 'deki TiO_2 'nin toz hali, pelet hali ve bu peletlere CO_2 , H_2 ve su buharı depolanan halleri için elektron yoğunlukları haritaları, 3B *ab-initio* modelleri ve jirasyon yarıçapları

410°C’de sentezlenen TiO₂’lerin akışkan depolama potansiyelleri Jirasyon yarıçapı değerleri ve *ab-initio* yapı modelleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Buna göre pelet örneğin 410°C için sırasıyla, hacimce maksimum % 24,9 H₂, % 13,3 CO₂ ve % 14,8 su buharı depolayabilme potansiyelleri olduğu sonucuna varılmıştır.

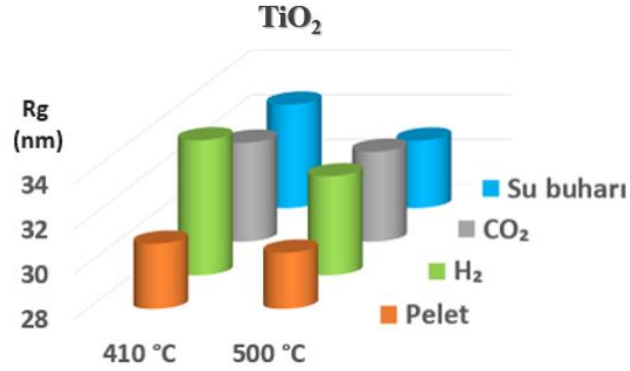


Şekil 5.30. 500°C’deki TiO₂’nin toz hali, pelet hali ve bu peletlere CO₂, H₂ ve su buharı depolanan halleri için elektron yoğunlukları haritaları, 3B *ab-initio* modelleri ve jirasyon yarıçapları

Toz halde 36.4 nm jirasyon yarıçapına sahip (500°C) TiO₂’nin pelet haline geldiğinde jirasyon yarıçapının 30,5 nm’ye küçüldüğü anlaşılmıştır. Hidrojenlendirilen örneğin jirasyon yarıçapı 32,4 nm’ye , CO₂’lenen örneğin jirasyon yarıçapı 32,0 nm’ye ve su buharına maruz bırakılan örneğin jirasyon yarıçapı 31,0 nm’ye yükselmiştir. Bu da akışkanların depolandığının kanıtı niteliğindedir. Elektron yoğunluğu haritaları ve 3B modellerden de yapıların akışkanlar ile etkileşerek değiştiği açıkça görülmektedir.

500°C’de sentezlenen TiO₂’lerin akışkan depolama potansiyelleri Jirasyon yarıçapı değerleri ve *ab-initio* yapı modelleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Buna göre pelet örneğin 500°C için sırasıyla, hacimce maksimum % 16,6 H₂, % 13,4 CO₂ ve % 4,8 su buharı depolayabilme potansiyeli olduğu sonucunda varılmıştır. Pelet halindeki TiO₂ örneklerinin farklı akışkanları depolama kapasiteleri kıyaslamak için, 410-500°C’deki Rg’lerini içeren Şekil 5.30’daki histogram elde edilmiştir. 410°C’de sentezlenen örneğin

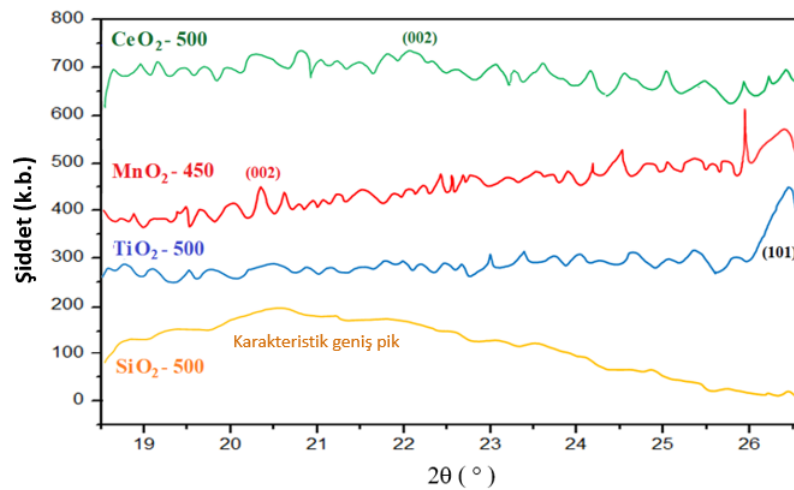
daha yüksek potansiyelde akışkan depolayabildiği ve diğer akışkanlara kıyasla hidrojeni daha yüksek miktarda depolayabildiği anlaşılmıştır.



Şekil 5.30. TiO₂ örneklerinin 410-500 °C'deki akışkanları depolama kapasiteleri (R_g kıyası ile)

5.3.3. Metal Oksitlerin WAXS Analizleri

Tez kapsamında kullanılan SAXS-WAXS deney sisteminde, WAXS analizleri için dedektörün konumunda dolayı ancak 18-27 dereceler içi ölçüm yapılabilmektedir. XRD ye göre dar aralıkta yapına bu ölçümlerin avantajı çok daha fazla (1024) kanaldan gelen verilerin değerlendirilebilmesidir. Ancak incelenen metal oksitlerin X-ışınları analizlerinde, karakteristik pikler 2 teta 27 derecenin altında çok fazla bulunmadığından yalnızca Şekil 5.31'da görülen WAXS eğrileri değerlendirilmiştir.

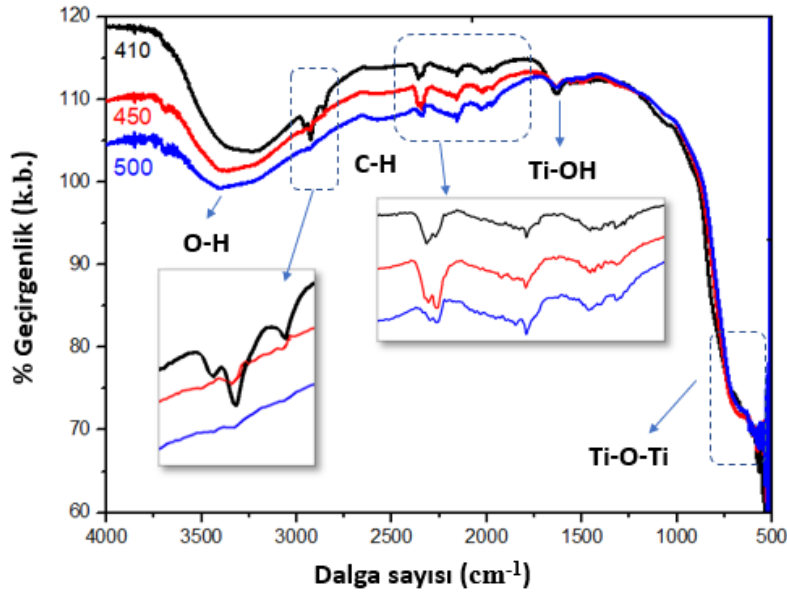


Şekil 5.31. Metal oksitlerin WAXS eğrileri (MnO₂-450 °C ; SiO₂, TiO₂ ve CeO₂ 500 °C için)

SiO₂ 500 °C örneğinin WAXS deseninden, 20-23° arasında bulunan geniş karakteristik pik elde edilmiştir (Chandraboss V.L., 2015; Sun J. ve ark., 2017). 500 °C 'de sentezlenen TiO₂ örneği 26,4° de bulunan (101) düzleminden gelen pik ile (Thamaphat K. ve ark., 2008; John, A.K. ve ark., 2020). 450 °C 'de sentezlenen MnO₂ örneği (101) düzleminden gelen pik ile (Lu L. ve ark., 2013; Huang X. ve ark., 2022), CeO₂ örneği (002) düzleminden gelen pik ile karakterize edilmişlerdir. Sonuçlar bu aralıklar için yetersiz kaldığından, karakterizasyonlar FTIR ve SEM ile desteklenmiştir.

5.3.4. Metal Oksitlerin Farklı Ölçeklerdeki Yapısal, Spektroskopik ve Mikroskopik Bulgularının Değerlendirilmesi

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin FTIR ölçümleri ile akışkan depolama öncesinde karakterizasyonları yapılmıştır. Şekil 5.32'de farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO₂'lerin FTIR eğrileri ve bu eğrilerde bulunan piklerin konumları da Çizelge 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.32. 410-450-500 °C'de sentezlenen TiO₂'lerin FTIR eğrileri

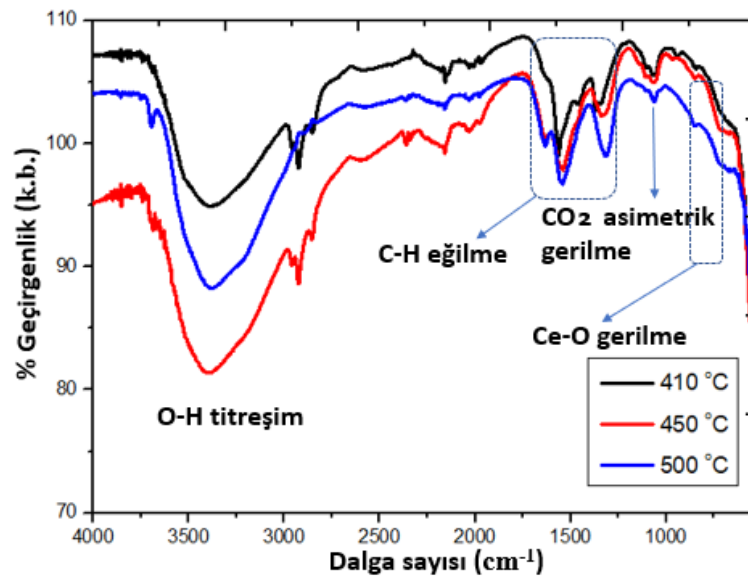
Bütün örneklerde karakteristik Ti-O-Ti bağ titreşimleri, 410-450-500 °C sıcaklıklar için sırasıyla birbirlerine yakın bölgelerde (705-739-706 cm⁻¹) bulunmuştur. Bunun yanında örneklerde (3381-3324-3417 cm⁻¹) OH ve (1645-1641 cm⁻¹) Ti-OH bağlarının varlığına da rastlanılmıştır. Bunun sebebi örneğin sentez ile analizi arasında geçen sürede nem

tutmasıdır. Bu piklerin dışındaki pikler de örnekte bulunan atmosferik CO₂'ye aittir. En çok nem tutan örneğin de 410°C'deki örnek olduğu 2930 cm⁻¹'deki ve civarındaki piklerden anlaşılmıştır (Chougala L., ve ark., 2017).

Çizelge 5.2. TiO₂'ler için FTIR piklerinin dalga sayıları

TiO ₂ - 410°C	TiO ₂ - 450°C	TiO ₂ - 500°C
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
3381	3324	3417
2930	2964-2922-2859	2920
2156	2156	2160-2035-1972
1645	1641	-
1496	1461	-
1074	-	1078
705	739	706

Şekil 5.33'te farklı sıcaklıklarda sentezlenen CeO₂'lerin FTIR eğrileri ve bu eğrilerde bulunan piklerin konumları da Çizelge 5.3'te görülmektedir.



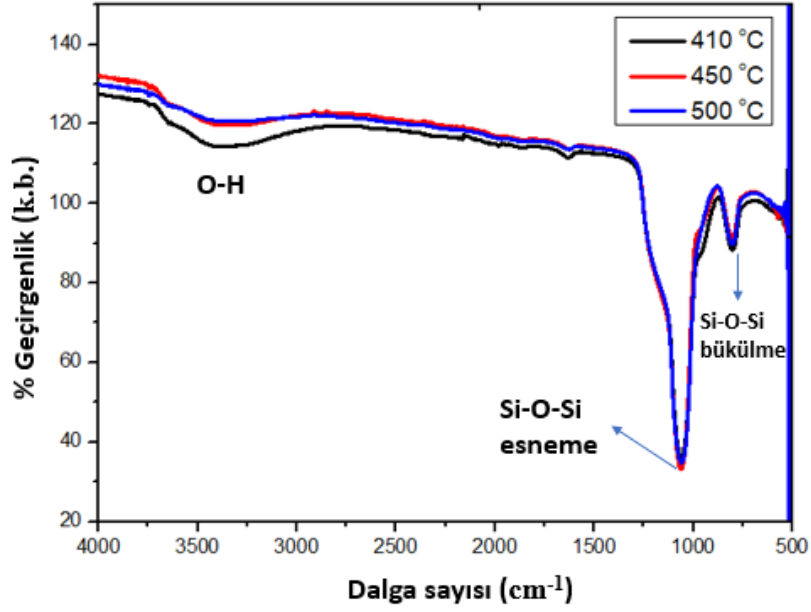
Şekil 5.33. 410-450-500 °C'de sentezlenen CeO₂'lerin FTIR eğrileri

Çizelge 5.3. CeO₂'ler için FTIR piklerinin dalga sayıları

CeO ₂ - 410° C	CeO ₂ - 450° C	CeO ₂ - 500° C
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
3385	3434	3697-3484
2956-2924-2850	2956-2926-2847	2883
-	2156-2024-1970	-
1563-1456	1635-1567	1639-1555
1367	1314	1328
1111-1052	1147-1110-1052	1070
940	851	850
718	721	704

CeO₂'lerin FTIR eğrilerinden, Ce-O gerilmesinin karakteristik pikleri 940-704 cm⁻¹ aralığında elde edilmiştir. 3697–3434 cm⁻¹ aralığındaki geniş pikler, örnekteki nemden kaynaklanan OH gerilme titreşimine aittir. 1367 - 1563 cm⁻¹ aralığındaki pikler fiziksel olarak adsorbe edilmiş su moleküllerini temsil eder. 1052-1070 cm⁻¹'deki pikler, atmosferdeki karbondioksitten kaynaklanır, bunun sebebi CeO₂'nin atmosferik suyu ve havayı kolayca emebilme yeteneğidir. FTIR spektrumları, Ce-O gerilmesinin karakteristik pikleri 940-704 cm⁻¹ aralığında elde edilmiştir (Kumar E. ve ark., 2010; Jain B. ve ark., 2020).

Şekil 5.34'te farklı sıcaklıklarda sentezlenen SiO₂'lerin FTIR eğrileri ve bu eğrilerde bulunan piklerin konumları da Çizelge 5.4'te görülmektedir. SiO₂'lerin FTIR eğrilerinden 791-798-793cm⁻¹ ve 1057-1072-1074 cm⁻¹, Si-O-Si asimetrik bükülme ve esneme titreşimlerine ait karakteristik pikler elde edilmiştir 3425 cm⁻¹ 'deki geniş pik -OH grubunu belirtir. 1632-1624-1628 cm⁻¹ 'deki ufak pikler -OH gruplarının bükülmesi yani adsorbe edilmiş su moleküllerini belirtir. (Ramalla, I. ve ark., 2015; Matsuda S. ve ark., 2011). SiO₂'lerin FTIR eğrilerinden, diğer metal oksitlere kıyasla daha az atmosferik hava ve nem tuttuğu ve daha kararlı kalabildikleri anlaşılmıştır.

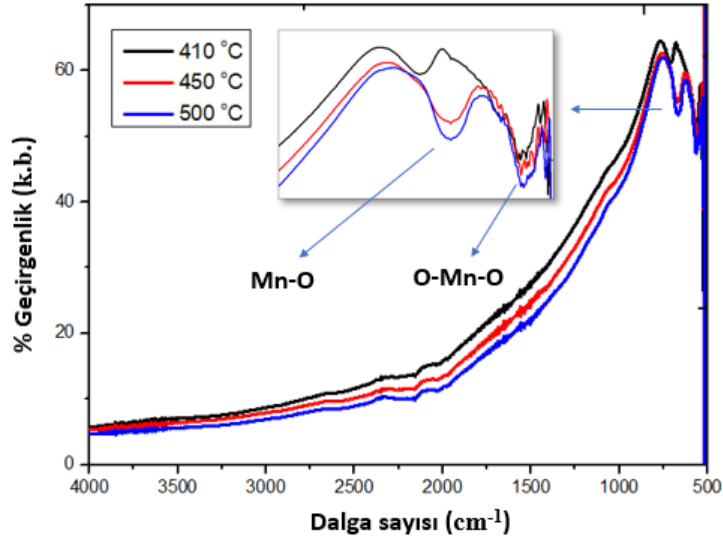


Şekil 5.34. 410-450-500 °C’de sentezlenen SiO₂’lerin FTIR eğrileri

Çizelge 5.4. SiO₂’ler için FTIR piklerinin dalga sayıları

SiO ₂ - 410 °C	SiO ₂ - 450 °C	SiO ₂ - 500 °C
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
3425	-	-
1632	1624	1628
1057	1072	1074
958	948	-
791	798	793

Şekil 5.35’te farklı sıcaklıklarda sentezlenen MnO₂’lerin FTIR eğrileri ve bu eğrilerde bulunan piklerin konumları da Çizelge 5.5’te görülmektedir. MnO₂’lerin FTIR eğrilerinden 709-676-674 cm⁻¹ ’lerdeki pikler Mn-O titreşim bandından gelen pikleridir. 599-567-569 cm⁻¹ ’lerdeki pikler ise karakteristik O-Mn-O pikleridir. (Racik K.M. ve ark., 2019; Sannasi ve ark., 2020)



Şekil 5.35. 410-450-500 °C’de sentezlenen MnO₂’lerin FTIR eğrileri

Çizelge 5.5. MnO₂’ler için FTIR piklerinin dalga sayıları

MnO ₂ - 410 °C	MnO ₂ - 450 °C	MnO ₂ - 500 °C
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
2154	2157	2157
709	676	674
599	567	569

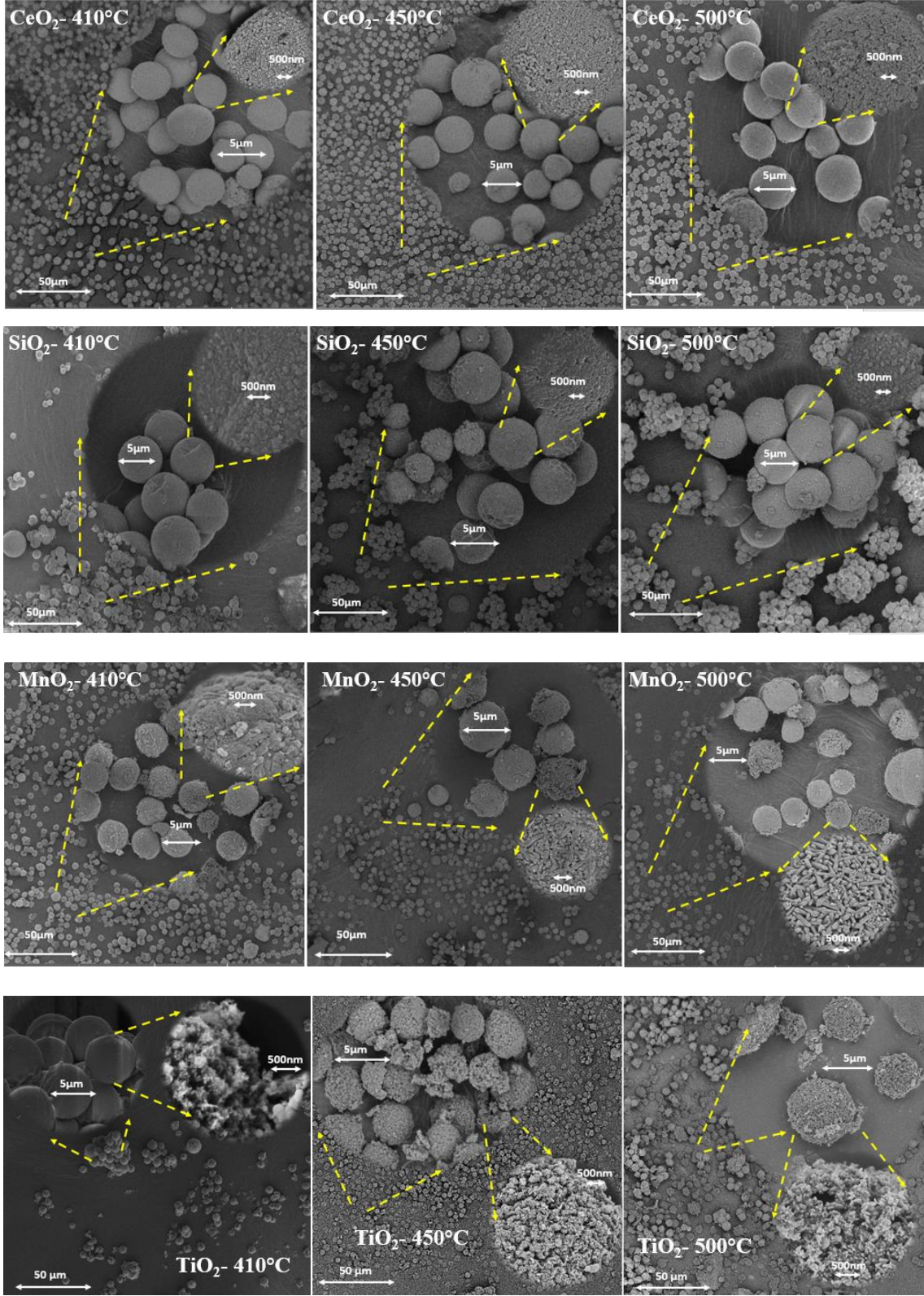
Metal oksit örneklerinin FTIR eğrilerindeki, 500-800 cm⁻¹aralıklarındaki metal-O piklerinden örnekler karakterize edilmiştir. Bunu yanında örneklerde atmosferik CO₂ ve suya ait piklere de rastlanmıştır. Tutulan nem ve su miktarı SiO₂ ve MnO₂ örneklerinde TiO₂ ve CeO₂ örneklerine göre daha azdır. Tüm örneklerde su ve CO₂ tutma eğilimleri 410 °C’de daha fazla çıkmıştır.

Metal oksitlerin taramalı elektron mikroskobu ile 500 μm - 5 μm ve 500 nm boyutlarda görüntüleri çekilmiştir. Şekil 5.36'da farklı büyütme için tüm metal oksitlere ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Bu görüntülerden CeO_2 'nin tüm sıcaklıklarda mikron boyutlarında kürelerden oluştuğu ancak, 410°C'de bu kürelerin boyutlarının 10-2 μm arasında değiştiği ve kürelerin eş dağılımlı olmadığı anlaşılmıştır. 450°C'de ise kürelerin boyutları ortalama 5 μm 'ye yaklaşırsa da yine eş dağılımın olmadığı, yapıda daha büyük ve daha küçük kürelerin bulunduğu görülmüştür. 500°C'de ise eş dağılım gözlenmiş ve küreleri çapı ortalama 5 μm olarak gözlenmiştir. Kürelerin yüzeyleri 500 nm mertebesinde incelendiğinde ise düzgün gözenekli yapıda oldukları anlaşılmıştır.

SiO_2 'lerin SEM görüntülerinden, örneklerin tüm sıcaklıklarda mikron boyutlarında kürelerden oluştuğu görülmüştür. 410°C'de küreler üst üste yığın halde bulunurken 450-500°C'lerde kürelerin birbirine benzer kümeler oluşturarak yığından ayrıldıkları gözlemiştir. 410°C'deki küreler boyut olarak eşit dağılmamışken (10-5 μm arasında), artan sentez sıcaklığı ile kürelerin boyut dağılımları da düzelmiş ve boyutları ortalama 5 μm 'ye yaklaşmıştır. Küreler 500 nm mertebesinde incelendiğinde ise yüzeylerinde küresel topaklanmaların olduğu anlaşılmıştır.

MnO_2 'lerin SEM görüntülerinden örneklerin tüm sıcaklıklarda mikron boyutlarında kürelerden oluştuğu ancak kürelerin eş boyut dağılımında olmadığı görülmüştür. Kürelerin boyutları artan sıcaklıklar için sırasıyla ortalama 4-5-6 μm civarında bulunmuştur. Küreler 500 nm mertebesinde incelendiğinde ise yüzeylerinde düzgün dağılımlı silindirik yapıların oluşmaya başladığı görülmüştür. Bu silindirik yapılar 410°C'de oluşmaya başlamış ve 500°C'de en düzgün dağılımlı hallerine erişmiştir.

TiO_2 'lerin SEM görüntülerinden örneklerin tüm sıcaklıklarda mikron boyutlarında kürelerden oluştuğu ancak yapıda yer yer topaklanmaların olduğu görülmüştür. Bu topaklanmalar 450°C'de azalmış, daha düzgün dağılım sağlanmış ancak 500°C'de yine bazı bölgelerde topaklanmalara rastlanılmıştır. Küreler 500 nm mertebesinde incelendiğinde ise 410°C'deki örneğin yüzeyinde köpüğümsü, 450-500°C'deki örneklerin yüzeyinde ise süngerimsi boşluklu yapılar görülmüştür.



Şekil 5.36. Farklı büyütme için tüm metal oksitlere ait SEM görüntüleri

SEM ile incelenen tüm yapılar, kürelerin hem yüzeyinde hem de içlerinde akışkan depolama potansiyelleri olabileceğini gösterir nitelikte ve SAXS analizleri ile uyumlu şekilde bulunmuştur.

6. YORUM

Tez çalışması üç temel başlıkta yapılmıştır. Bu kapsamda i) doğal zeolitler ii) tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtalarının kabukları ve iii) kimyasal yolla sentezlenen metal oksitler (SiO_2 , TiO_2 , MnO_2 ve CeO_2) incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda seçilen örneklerin farklı akışkanları (su, H_2 , N_2 ve CO_2) depolama potansiyelleri belirlenmiştir. İncelenen örneklerin, belirlenen mikro ve nano boyutlardaki gözenek yapıları ile, kinetik çapları H_2 : 2,89 Å, N_2 : 3,64 Å, CO_2 : 3,30Å ve H_2O : 2,65Å olarak bilinen akışkanları depolayabilme özelliklerine sahip oldukları anlaşılmıştır.

Zeolit örnekleri arasından, doğada bulunanlara odaklanılmış ve Kazakistan'ın Almaty şehrindeki Maitobinsky bölgesinden getirilenler incelenmiştir. Z1 Saf, Z2 Mozaik, Z3 Kirli ve Z4 Damarlı olmak üzere dört gruba ayrılan bu zeolitlerde en düzgün dağılımlı, geniş gözenekli ve içeriğinde en çok Si bulunan, Z1 örneği için akışkan (su, hidrojen, azot) depolama potansiyelleri incelenmiştir. **Klinoptilolit yapı içeren zeolit (Z1) malzemesinin akışkan depolama potansiyeli, literatürde ilk kez SAXS analizleri ile elektron yoğunluğu mertebesinde analiz olanağı sağlayan, güncel bir yazılımla (DENSS) 3 boyutta görsel hale getirilerek belirlenmiştir.** Buna göre Z1'in hacimce maksimum % 17,2 azot, % 7,1 hidrojen ve % 20,7 su depolayabilme potansiyeli olduğu sonucuna varılmıştır.

Zeolit örneğinin azot depolama kapasitesi ile toprakta doğal gübre olarak kullanılabilmesi, bu sayede azotça zengin ve verimli toprakların elde edilebileceği (Sekitmen G.B. ve ark., 2021); hidrojen depolama kapasitesi ile hidrojen yakıt pilleri ve bataryalar için verimli bir enerji depolama malzemesi olabileceği; su depolama kapasitesi ile de termal enerji depolama ve atık su arıtımı uygulamalarında kullanılabilmesi öngörülmektedir (Rahman, R.O.A. ve ark., 2022). Fraktal yapıda bulunan zeolitlerin gaz depolama sonrası fraktal+çoklu çekirdek modele geçmesi ile yapıda çekirdeklenmelerin başladığı görülmüştür. Bu şekildeki gözenek yapıları ile zeolitler, özellikle termal enerjinin depolanmasında, higroskopik tuz içerikli akışkanlarda, tuzlar için konak matris yapı oluştururlar (Kouchachvili, L. ve ark., 2022). Fraktal ve çoklu çekirdekli gözenek yapısı ile hidrojen depolamanın yanı sıra, hidrojen üretiminde de katalizör olarak kullanılabilirler (Sun Q. ve ark, 2017). Konak-konakçı etkileşimlerine dayanan adsorbif ayırma yöntemiyle katyonların seçilmesine olanak sağlar, alkenlerin alkanlardan ve benzen türevlerinin birbirinden ayrılmasında görev alır (Yue B. ve ark., 2022). Bu sayede

su filtrasyonu - atık su arıtımı uygulamaları için de gelecek vadeder. WAXS profillerinden anlaşılan kristal yapıları sayesinde uygulama alanları da artan bu malzemeler, doğada buluma özellikleri ile de maliyetleri düşürebilecek niteliktedirler. Ülkemizde de bulunan bu doğal zeolitlerin, özellikle enerji depolama / hidrojen depolama uygulamalarında, kapasiteyi ve döngü süresini arttıracak (ayrı ayrı borlu, magnezyumlu, grafenli) özel kompozitler geliştirilerek kullanılabilceği de bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar doğrultusunda önerilmektedir.

Tezin, doğal örneklere odaklanıldığı diğer bölümünde ise tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtalarının kabukları ve zarları incelenmiş, zarlarından ayrılan doğal haldeki kabuklar, birer saat 5 bar basınçta hidrojenlendirilerek gaz tutma potansiyelleri belirlenmiştir. Hidrojen depolama potansiyelleri, zeolitlerde olduğu gibi **literatürde ilk kez SAXS analizleri ile elektron yoğunluğu mertebesinde 3 boyutta görsel hale getirilerek elde edilen** sonuçlar 3B *ab-initio* modeller, uzaklık dağılım fonksiyonları ve jirasyon yarıçaplarının değişimi ile desteklenmiştir. Jirasyon yarıçapı değerleri ve *ab-initio* yapı modelleri dikkate alınarak, tavuk, güvercin ve deve kuşu yumurtası kabukları için sırasıyla **hacimce %24,0 %20,3 ve %16,9 hidrojen gazı** depolayabilme potansiyelleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Deve kuşu yumurtası kabuğunun jirasyon yarıçapında diğerlerine kıyasla daha az değişme olmasının sebebinin diğer kabuklara göre çok daha sert bir formda olmasıdır. Deve kuşu yumurtası kabuğunu kriyojenik ortamda öğütülerek toz formuna getirilmesi ile gözeneklerin artacağı ve yapısının değişebileceği, bu sayede de hidrojen depolama potansiyelinin arttırılabileceği öngörülmektedir. Belirlenen bu potansiyeller yapıların hidrojene maruz kaldığı süre ile sınırlı kalmaktadır. Ancak enerji depolama (özellikle de elektrikli araçlarda kullanılan yakıt pillerinde hidrojen depolama malzemesi olarak) uygulamaları için gerekli olan hidrojeni depolamanın yanı sıra salma (desorption) ve döngü kapasiteleri de önem arz eder. Bu tez kapsamında gaz depolama potansiyelleri belirlenen örneklerin, gelecekte döngü ve ömür gibi özelliklerin belirlenebilmesi ve geliştirilebilmesi için de zaman çözümlü deney imkanı sunan sinkrotron merkezlerinin kullanılması kolaylık sağlayacaktır.

Kalsiyum karbonat içeriği FTIR analizleri ile belirlenen bu örneklerin yıkanıp, kurutularak toz haline getirilmesi ile aktif karbon oluşturulabilir. Bu sayede gaz depolama potansiyellerinin artacağı ön görülmektedir. Li-İyon bataryalara alternatif olan süperkapasitörlerde membran malzemesi olarak geniş yüzey alanına sahip ve iletken süngerler gibi davranan gözenekli yapılar kullanılır ve aktif karbonlar da bunlara örnek

teşkil eder (Minaksi M. ve ark.,2018). Seçici geçirgen özellikteki gözenek yapıları ile yumurta kabukları da süperkapasitörler için membran malzemesi olarak kullanılabilir niteliktedir.

Enerji depolama uygulamaların yanı sıra biyomedikal alanda: kalsiyum laktat, kalsiyum fosfat üretiminde; bitki gelişiminde Ca kaynağı olarak; gözenekli yapısı ile ağır metallerin, organiklerin, nitrojen ve florürün, toprak kirleticilerinin ve radyoaktif bileşiklerin adsorpsiyonunda; biyodizel üretiminde katalizör olarak çeşitli alalarda kullanıma uygun yapıda oldukları da literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak belirlenmiştir (Ahmed T.A.E. ve ark, 2021).

Gözenek yapısı ile içinde bulunan canlıya oksijen sağlayacak potansiyelde olduğu bilinen yumurta kabuklarının, gözenek morfolojilerinin ve elektron yoğunluğu haritalarının bu tez kapsamında belirlenmesi, gelecekte yapılacak, nano boyutlardaki biyotaklit (biomimicri) uygulamaları için de referans niteliği taşımaktadır. Yeni nano biyo malzemelerin tasarımlarında bu gibi gözenekli yapılar kullanılmaktadır. Örneğin kemik rejenerasyonu için yumurta beyazı/yumurta kabuğu esaslı biyomimetik hibrit hidrojelilerin sentezinde (Huang K. ve ark., 2019), kolajen tabanlı dokuların mekanik dayanımlarının artırılmasında (Shi Y. ve ark.,2021) ve benzeri güncel çalışmalarda yumurta kabukları konu edinilmiştir. Bu haliyle de yeni ve gelişmeye açık bir çalışma alanıdır.

Tezin son bölümünde ise, Turkevich yöntemiyle, farklı sıcaklıklarda sentezlenen metal oksitlerin yapı ve özellikleri SAXS Yöntemiyle incelenmiştir. Bu sayede de sıcaklığın yapı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Buna göre:

- CeO_2 örneklerinde sıcaklık arttıkça jirasyon yarıçapı azalmıştır, diğer metal oksit örneklerinde ise sıcaklık arttıkça jirasyon yarıçapları da artmıştır.
- MnO_2 örneklerinde sıcaklık arttıkça dağılım giderek homejenleşmiştir. 500°C 'de sentezlenen MnO_2 örneklerinin düzgün dağılıma sahip oldukları (homojen) görülmüş ve nano boyutlu gözenekler içerdiği anlaşılmıştır.
- SiO_2 örneklerinin 410°C 'de, fraktal yapıda düzgün dağılıma sahip oldukları görülmüştür, ancak sıcaklık arttıkça nano boyutlarda homojenlik azalmıştır.
- TiO_2 örneklerinin 450°C 'de, fraktal yapıda nano kristal oluşumlar içerdiği ve düzgün dağılıma sahip oldukları görülmüş ancak bu dağılım 500°C 'de bozulmaya başlamış ve yapı 410°C 'de de olduğu gibi eliptik silindir modele geçmiştir.

- PDDF ve kısmi dağılımların 3B modelleri ile MnO₂ ve TiO₂ 450°C’de, SiO₂ 410°C’de, TiO₂ ise 500°C’de sentezlendiğinde homojen dağıldıkları ve nano boyutlu materyaller içerdikleri anlaşılmıştır.

Tüm metal oksit örnekleri için nano boyutta şekillenimlerin, dağılımların ve homojenliğin kıyaslamalı olarak gösterimi Çizelge 6.1’de görülmektedir.

Çizelge 6.1.Farklı sıcaklıklarda sentezlenen tüm metal oksit örnekleri için şekillenimler

	410 °C	450 °C	500 °C
CeO₂	çoklu çekirdek küre (nk)	elipsoit silindir (dd)	elipsoit silindir (ek)
SiO₂	Fraktal + yassı çekirdek küre (dd)	çekirdek kabuk küre (ek)	eliptik silindir (ek)
MnO₂	fraktal + elipsiot silindir (nk)	elipsiot silindir	Fraktal + çoklu çekirdek küre (dd) (nk) (ek)
TiO₂	eliptik silindir	fraktal (dd) (nk) (ek)	eliptik silindir (ek)
<p>dd: PDDF 'in düzgün dağılım göstermesi (nano boyutta homojenlik)</p> <p>nk: Elektron yoğunluğu haritalarında nano kristal yapı gözlenmesi</p> <p>ek: SEM ile mikron boyutlarında eş boyut dağılımlı küreler gözlenmesi</p>			

Tüm metal oksit örneklerinin, SAXS analizleri ile elde edilen Porod-Debye eğrilerinden arayüzey alanları kıyaslanmıştır. Buna göre 450°C’de sentezlenen SiO₂ hariç tüm örneklerde sentez sıcaklığı arttıkça arayüzey alalarının da arttığı görülmüştür. 450°C’de sentezlenen SiO₂ için arayüzey alanı sabitinin sıcaklık artışına uymayan şekilde azalmasının sebebi, bu sıcaklıkta örnekteki fraktal yapıların birleşerek çekirdek kabuk küre modeline dönmesi, yani sıcaklık etkisi ile kümelenmesi ve birleşmesidir.

Metal oksitlerin nano boyutlardaki yapı ve özellikleri belirlendikten sonra, 410-500°C’de sentezlenen TiO₂’lere odaklanılmış ve pelet haline getirilen örnekler, ayrı ayrı H₂, CO₂, ve su buharına maruz bırakılmışlardır. Ardından bu akışkanları depolama kapasiteleri, literatürde ilk kez SAXS analizleri ile, elektron yoğunluğu mertebesinde 3 boyutta görsel hale getirilerek belirlenmiştir. Akışkan depolama sonrası değişen jirasyon yarıçapları

sayesinde en iyi akışkan depolama kapasitesinin **410°C’de sentezlenen TiO₂’lerde (hacimce % 24,9 H₂, % 13,3 CO₂, ve %14,8 su buharı)** olduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebi, örneğin uzaklık dağılım fonksiyonu ile belirlenen girintili-katmanlı dağılımı ve *ab-initio* modelinde görülen (500°C’de sentezlenenden farklı olan) nano gözenekli yapısıdır.

Metal oksit örneklerinin bu analizleri sonucunda, sentez sıcaklığının yapıları kayda değer ölçüde değiştirebileceği görülmüştür. Her malzeme için farklı sonuçlar elde edildiğinden sekilenimler hakkında genelleme yapmak mümkün olmasa da artan sentez sıcaklığı ile jirasyon yarıçapları ve arayüzey alanları artmıştır. SEM Ölçümleri sonucunda örneklerin 3-10 µm’lik küreler olduğu görülse de nano boyutta bu kürelerin yüzeylerinde farklı şekillenişleri olduğu anlaşılmıştır. Kürelerin içi boş küreler oldukları ve yüzeylerinde de gözenekli yapılar barındırdıkları görülmüştür. Bu halleriyle akışkan depolama potansiyelleri olduğu öngörülmüş hatta 410°C ve 500°C ’de sentezlenen TiO₂’ler için H₂, CO₂, ve su buharı depolayabildikleri kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda diğer örneklerde de bezer akışkan depolama potansiyellerinin olabileceği öngörülmektedir.

Nano gözenekli yapıları, nanokristal düzenlenimleri ve belirlenen şekillenimleri ile örnekler akışkan depolamanın yanı sıra enerjiden, sağlığa, eczacılıktan, çevreye çeşitli alanlarda kendilerine uygulama alanı bulacaklardır. Örneğin nano boyutlarda şekillenmelerin, manyetik özellikleri etkileyebilecekleri bilinmektedir (Beleggia M. ve ark, 2006). Bu nedenle benzer şekillenime sahip örnekler için manyetizasyonlar değerlendirilerek manyetik uygulamalarda kullanılabilirler.

Enerji depolama uygulamalarından, gelecekte li-iyon bataryalara alternatif olabilecek hidrojen yakıt pillerinde hidrojeni depolayan malzemeler ve gözenek yapıları sayesinde membranlar olarak; süperkapasitör uygulamalarında metal oksit tabanlı elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler (An C. ve ark, 2019; Melkiyur I. ve ark.,2023).

Çoklu çekirdek küre yapısındaki düzgün dağılmış örneklerin Li-S bataryalarda hacim değişikliklerini tamponlayabilecek özellikte olduklarından (Zhao H., ve ark, 2023) ve 500°C’de sentezlenen MnO₂ buna en iyi örnek olduğundan, Li-S bataryalarda konak malzeme ve katalizör olarak kullanılabilirler.

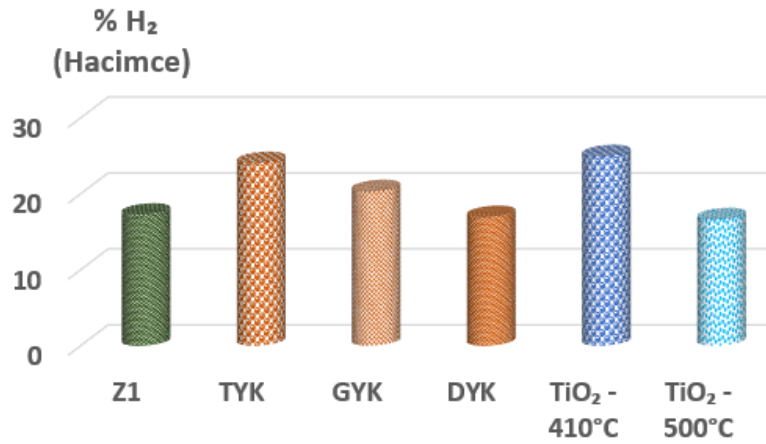
Medikal uygulamalarda, RNA ve DNA izolasyonunda eş dağılımlı (monodispers)-gözenekli silika mikroküreler, başlangıç materyali olarak boronat afinite sorbentinin

sentezi için kullanılabilir ve cis-diol taşıyan biyomolekülleri izole edebilirler (Öğüt E. ve ark.,2019).

Çekirdek-kabuk metal oksit nanokompozitlerin, bakteriyel hücre zarlarında delikleri tetikleme-bozma, yara eksüdalarını yüksek emme kapasitesi ve kan pıhtılarını arttırma gibi özellikleri ile eczacılık uygulamalarında da kullanım kapasiteleri olduğu belirlenmiştir (Pan S., ve ark 2021).

Özellikle metal oksit örneklerinde girintili-çıkıntılı-pürüzlü olarak belirlenen yüzeylerde hidrofobik davranış beklense de, örneklerin yüzeylerindeki-içlerindeki mikro-nano gözenekler, hidrofilik davranışa katkı sağlamıştır.

Tüm bu analiz sonuçlarına göre seçilen, doğal ve yapay örneklerin hidrojen depolama potansiyelleri belirlenmiştir. Buna göre oluşturulan Şekil 6.1'de, en fazla hidrojen depolayabilen örneğin hacimce % 24,9 ile 410°C 'de sentezlenen TiO₂ olduğu, bunu takiben de tavuk yumurtası kabuğunda bezer bir yükseklikte (hacimce % 24,0) H₂ depolama kapasitesi olduğu anlaşılmıştır. Zeolit örneğinde ise bunlara kıyasla daha az depolama kapasitesi (hacimce % 7,1) olduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebinin, örneğin doğadan alındığı haliyle (saf halde değil) incelenmesi, örnekte zeolit dışında yapıların da bulunması ve bunların da hacim kaplamasıdır.



Şekil 6.1. Hacimce hidrojen depolama potansiyelleri

Tez kapsamında, SAXS yöntemi ile elektron yoğunluğu mertebesinde gaz/ hidrojen depolama analizleri yapma olanağı ispatlanan bu malzemelerin, gelecekte, bozulmadan en az 1500 döngü yapabilmesi (H₂ adsorbsiyon-desorbsiyon) durumu, gaz akış hücreleri ile birleştirilmiş zaman çözünürlüklü sinkrotron deneyleri ile çok daha ileri seviyede değerlendirilebilir. Değerlendirmeler sonucunda bu malzemeler, gaz depolama döngü

potansiyeli bulunan geçiş metalleri ile kompozit haline getirilebilir. Bu kompozit malzemelerin hidrojen depolama için uygulanabilir özellikte olabilecekleri de tezde elde edilen sonuçlar doğrultusunda öngörülmektedir.

Ayrıca, tez kapsamında odaklanılan SAXS-WAXS yönteminin, malzemelerin üretiminde ve kullanım öncesinde standardizasyon ile kalite çalışmalarının yapılabilmesine olanak sağlayabileceği de gösterilmiştir.

7. KAYNAKLAR

- Ali, N.A., Ismail, M., Advanced hydrogen storage of the Mg–Na–Al system: a review, *J. Magn. Alloy.*, 9 (2021) 1111-1122.
- An, C., Zhang, Y., Guo, H., Wan, Y., Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives, *Nanoscale Adv.*, 1 (2019) 4644-4658.
- Bağ N., Kammakakam I. ve Falathabe W., Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges *Mater. Adv.*, 2 (2021) 1821-1871.
- Barhoum, A., García-Betancourt, ML, Jeevanandam, J, Hussien EA, Mekkawy, SA, Mostafa, M., Omran, MM, S. Abdallah, M, Bechelany, M., Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations., *Nanomaterials*, 12(2) (2022) 177.
- Bayırlı, A., Seçmeli Lazer Ergitme Yöntemiyle Üretilen Metal Alaşım İmplantların X Işını Saçılma Yöntemleriyle İncelenmesi ve Üretim Parametrelerinin Geliştirilmesi Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016.
- Bayraktar, O., Galanakis, C.M., Aldawoud, T.M.S., Ibrahim, S.A., Köse, M.D., Uslu, M.E., Utilization of Eggshell Membrane and Olive Leaf Extract for the Preparation of Functional Materials, *Foods*. 10(4) (2021) 806.
- Beaucage, G., Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering, *J. Appl. Crystallogr* 28(6) (1995) 717-28.
- Beleggia, M., Graef, M., Millev, Y., The equivalent ellipsoid of a magnetized shape. *J. Phys. D.* 39 (2006) 891-899.
- Block, T., Schmücker, M., Metal oxides for thermochemical energy storage: A comparison of several metal oxide systems, *Solar Energy*, 126 (2016) 195-207.
- Blumberg, G., Broll, R. ve Weber, C., The impact of electric vehicles on the future European electricity system – A scenario analysis, *Energy Policy*, 161 (2022) 112751.
- Boateng E. ve Chen A., Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage, *Materials Today Advances*, 6 (2020) 100022.
- Breck DW. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: Wiley; 1973.
- Cabria, I., Lopez, M.J., Alonso, J.A., Simulation of the hydrogen storage in nanoporous carbons with different pore shapes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 10748–10759.

- Cameron, J.M., Bruno, C., Parachalil, D.R., Baker, M.J., Bonnier, F., Butler, H. J., Byrne, H.J., Vibrational spectroscopic analysis and quantification of proteins in human blood plasma and serum, *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*, Academic Press, (2020) 269-314.
- Chandraboss, V.L., Kamalakkannan, J., Senthilvelan, S., Synthesis of AC-Bi@SiO₂ Nanocomposite Sphere for Superior Photocatalytic Activity Towards the Photodegradation of Malachite Green, *Canadian Chemical Transactions*. 3 (2015) 410-429.
- Chen, X., Gierlich, C.H., Schötz, S., Blaumeiser, D., Bauer, T., Libuda, J., Palkovits, R., Hydrogen Production Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers through Sulfur Doped Platinum Catalysts Supported on TiO₂, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 19 (2021) 6561–6573.
- Chougala, L., Yatnatti, M., Linganagoudar, R., Kamble, R., Kadadevarmath, J., A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 9 (2017) 04005-1.
- Cousins, K.; Zhang, R. Highly Porous Organic Polymers for Hydrogen Fuel Storage. *Polymers*. 11 (2019) 690.
- Cronstedt, A.F., Natural zeolite and minerals. *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*. 17 (1756) 120-123.
- Dash, S.K. Chakraborty, S. Elangovan, D. A, Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges. *Energies*, 16 (2023) 1141.
- Diez, R.G., Gollwitzer, C., Krumrey, M., Nanoparticle characterization by means of continuous contrast variation in SAXS with a solvent density gradient, 1409 (2014) 1776.
- Ehteshamnia, H., Koohestani, H., Sobhani, M., Production and investigation of hydrogen adsorption ability of natural zeolite/cerium oxide nanocomposite, *Applied Physics A*, 129 (2023) 1.
- Favors, Z., Wang, W., Bay, H., George A., Ozkan M., Ozkan C.S., Stable Cycling of SiO₂ Nanotubes as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Sci Rep* 4 (2014) 4605.
- Hernández A., Barrios M.L., Sánchez M.L., Synthesis and characterization of SiO₂ particles for the development of a novel sun skin protector enriched with antioxidants, *Materials Today: Proceedings*, 13 2 (2019) 446-451.

- Feigin, L.A., Svergun, D.I., Taylor G.W., Principles of the Theory of X-Ray and Neutron Scattering. In: Taylor, G.W. (eds) Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. Springer, Boston, MA., **1987**.
- Feng, C., Jiaqiang, E., Han, W., Deng Y., Zhang, B., Zhao X., Han, H., Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 144 (**2021**) 110954.
- Fernandes, H. R., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Pascual, M.J., Ferreira, M.F.J., The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams, Ceramics International, 39 8 (**2013**) 9071-9078.
- Fujii, S.; Kanematsu, Y.; Kikuchi, Y.; Nakagaki, T. Effect of Bagasse Drying on Thermal Energy Storage Utilizing Zeolite Water Vapor Ad/Desorption at a Sugar Mill. J. Energy Storage 51 (**2022**) 104495.
- Gang, O., Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) from Bulks and Surfaces Lecture Notes, Center for Functional Nanomaterials Brookhaven National Laboratory Upton, NY, USA (**2015**).<https://www.bnl.gov/nsls2/userguide/lectures/lecture-7-gang.pdf>. (Erişim tarihi: **26 Mart 2023**)
- Gogotsi Y., What Nano Can Do for Energy Storage, ACS Nano, 8 6 (**2014**) 5369–5371.
- Grant, T. D., Ab initio electron density determination directly from solution scattering data, Nature Methods 15 (**2018**) 191–193.
- Grant, T. D., Reply to: Limitations of the iterative electron density reconstruction algorithm from solution scattering data. Nature Methods, 18 (**2021**) 246–248.
- Gujral H.S., Singh G., Baskar A.V., Guan X., Geng X., Kotkondawar A.V., Metal nitride-based nanostructures for electrochemical and photocatalytic hydrogen production, Sci Technol Adv Mater, 23 1 (**2022**) 76-119.
- Guinier, A., Fournet, G., Small angle scattering of X-rays, John Wiley & Sons, New York, **1955**.
- Kikhney, A.G., Svergun, D.I., A practical guide to small angle X-ray scattering (SAXS) of flexible and intrinsically disordered proteins, FEBS Letters, 589 (**2015**) 2570-2577.
- Guo Y., Sun Y., Yang D.P., Dai J., Liu Z., Chen Y., Huang J., Li Q., Biogenic Pt/CaCO₃ Nanocomposite as a Robust Catalyst toward Benzene Oxidation, ACS Appl. Mater. Interfaces 12 2 (**2020**) 2469–2480.

- Güvenir, Ö., Yüksek Lisans Tezi, Synthesis and Characterization Of Clinoptilolite, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2005**.
- Hamaloğlu, K. Ö., Sağ, E., & Tuncel, A., Magnetic monodisperse titania microspheres with bimodal pore size distribution by a newsol-gel templating method and their photocatalytic activity, *Journal of Porous Materials*. 26 (**2019**) 419–432.
- He, Y., Che, D., Ouyang, X., Niu, Y., Surface Properties of Eggshell Powder and Its Influence on Cement Hydration, *Materials*. 15(21) (**2022**) 7633.
- Hernández, A.B., Anota, E.C., Carrillo, F.S., Vázquez, C.O., Villanueva, M.S., In-silico study of the adsorption of H₂, CO and CO₂ chemical species on (TiO₂)_n n=15–20 clusters: The (TiO₂)₁₉ case as candidate promising, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 117 (**2022**)108316.
- Hansen, S., Bayesian estimation of hyperparameters for indirect Fourier transformation in small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 33 (**2000**) 1415-1421.
- Hincke, M.T., Yves, N., Joel, G., Karlheinz, M., Alejandro, R.N., Marc, M., The eggshell: structure, composition and mineralization. *Frontiers in bioscience*, 17 (**2012**)1266-80.
- Hopkins, J. B., Gillilan, R. E., Skou, S., BioXTAS RAW: improvements to a free open-source program for small-angle X-ray scattering data reduction and analysis. *Journal of Applied Crystallography* 50 (**2017**) 1545-1553.
- Huang K., Hou J., Gu Z., Wu J., Egg-White/Eggshell-Based Biomimetic Hybrid, Hydrogels for Bone Regeneration, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 5 10 (**2019**) 5384–5391.
- Huang, X., Cui, W., Yu, J., Lu, S., Liao, X., Preparation of Mesoporous MnO₂ Catalysts with Different Morphologies for Catalytic Ozonation of Organic Compounds. *Catalysis Letters*. (**2022**) 152.
- Hyunchul, O., Michael, H., Quantum Sieving for Separation of Hydrogen Isotopes Using MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* (**2016**) 4278-4289.
- Ilavsky, J., Jemian, P.R., Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* 42 (**2009**) 347–353.
- Jan, L., Sebastian, D., Small-Angle X-Ray Scattering from RNA, Proteins, and Protein Complexes. *Annual review of biophysics and biomolecular structure*. 36 307-27 (**2007**) 10.1146.
- Jain, B., Singh, A.K., Hashmi, A., Surfactant-assisted cerium oxide and its catalytic activity towards Fenton process for non-degradable dye. *Adv Compos Hybrid Mater* 3, (**2020**) 430–441.

- Jinfeng, S., Zhiqiang, X., Weifeng L., Xiaodong, S., Effect of Nano-SiO₂ on the Early Hydration of Alite-Sulphoaluminate Cement. *Nanomaterials*. 7(5) (2017) 102.
- John, A.K., Palatty, S., Sharma, S., Greener approach towards the synthesis of titanium dioxide nanostructures with exposed {001} facets for enhanced visible light photodegradation of organic pollutants. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 31 (2020) 1-15.
- Joseph E., Khandare C., Patil C., Carbon Dioxide Capture: A Comprehensive Review, *The International Journal of Pure and Applied Researches*, 01-09 (2022) 2455-474.
- Juan, R.B., Sam, S., Liane, B., The Kinetics and Mechanisms of Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Crystallization to Calcite, Via Vaterite. *Nanoscale*. 3(2010)265-71.
- Kip, Ç., Gülüşür, H., Çelik, E., Usta, D.D., Tuncel, A., Isolation of RNA and beta-NAD by phenyl boronic acid functionalized, monodisperse-porous silica microspheres as sorbent in batch and microfluidic boronate affinity systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 174 (2019) 333-342.
- Kline, S., Reduction and analysis of SANS and USANS data using igor. *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 895-900.
- Kouchachvili, L., Bardy, D.A., Djebbar, R., Natural zeolites as host matrices for the development of low-cost and stable thermochemical energy storage materials. *J Porous Mater* 30 (2023)163–173.
- Kouzins K. Ve Zhang R., Highly Porous Organic Polymers for Hydrogen Fuel Storage, *Polymers*, 11 (2019) 690.
- Kumar, E., Selvarajan, P., Balasubramanian, K., Preparation and studies of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles by microwave-assisted solution method *Rec. Res. Sci. Tech.* 2 37-41(2010) 2(4).
- Kumar, M.P., Mysamy, K., Saravanakumar, P.T., Experimental investigations on thermal properties of nano-SiO₂/paraffin phase change material (PCM) for solar thermal energy storage applications, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42 19 (2020) 2420-2433.
- Kumar N., Bharti A., Kumar P., Applications of waste egg shell and egg shell membrane: a review, *Materials Physics and Mechanics*. 50(2) (2022) 485-494.
- Kunowsky M., Marco-Lózar J. P., Linares-Solano A., Material Demands for Storage Technologies in a Hydrogen Economy, *Journal of Renewable Energy*, (2013) 878329.

- Lamara, F., Bounar, N., Solsona, B., Llopis, F. J., Pico, M. P., Domínguez, D.A., López, M.L., Serrano, A., Assessing the Electrochemical Performance of Different Nanostructured CeO₂ Samples as Anodes for Lithium-Ion Batteries Appl. Sci. 12 (2022) 22.
- Lan J., Cao D., Wang W., Ben T., Zhu G., High-capacity hydrogen storage in porous aromatic frameworks with diamond-like structure, Journal of Physical Chemistry Letters, 1 6 (2010)978-981.
- Lee, H., Park, D. G., Park, J., Kim, Y.H., Kang, J. K., Amorphized Defective Fullerene with a Single-Atom Platinum for Room-Temperature Hydrogen Storage. Adv. Energy Mater. (2023) 2300041.
- Li S., Guo S., Gong D., Kang N., Fang K.G., Liu Y., Nano composite composed of MoO_x-La₂O₃Ni on SiO₂ for storing hydrogen into CH₄ via CO₂ methanation, International Journal of Hydrogen Energy, 44 3 (2019) 1597-1609.
- Li, Y., Li, L., Yu, J., Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry, Chem, 3 6 (2017) 928-949.
- Light sources community website,
<https://lightsources.org/lightsources-of-the-world/>(Erişim tarihi: **29 Mart 2023**)
- Liu, H. ve Zwart, P. H., Determining pair distance distribution function from SAXS data using parametric functionals, Journal of structural biology, 180 1 (2012) 226–34.
- Liu, S., Liu, J., Liu, X. ve ark., Hydrogen storage in incompletely etched multilayer Ti₂CT_x at room temperature, Nature Nanotechnol., 16 (2021) 331–336.
- Liu, T., Liu, G. Porous organic materials offer vast future opportunities. Nature Commun., 11 (2020) 4984.
- Mansilla, A.C. T., Mejia, E. D., Influence of Separation Techniques with Acid Solutions on the Composition of Eggshell Membrane. International Journal of Poultry Science, 16 (2017) 451- 456.
- Margeta, K., and Farkaš, A., Introductory Chapter: Zeolites - From Discovery to New Applications on the Global Market. Zeolites - New Challenges. IntechOpen., 2020.
- Martiez J.G., Nanotechnology for the Energy Challenge, 2nd Ed., Wiley,2013.
- Martos, I.M., Calvo, A.M., Ania, C.O., Parra, J.B., Luna, J.M.V., Calero, S., Role of hydrogen bonding in the capture and storage of ammonia in zeolites, Chemical Engineering Journal, 387 (2020) 124062.

- Matsuda S., Motoaki H., Michio M., Takashi M., Masanori U., Yoshio S., Correlation between temperature coefficient of elasticity and fourier transform infrared spectra of silicon dioxide films for surface acoustic wave devices, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 58 8 (2011) 1684-1687.
- May, N., Lauren, M., Trends in Polyoxometalates, *Research Small Angle X-ray Scattering of Group V Polyoxometalates*, Nova Science Publishers Inc., 151-170, 2015.
- Meiramkulova, K., Kydyrbekova, A., Devrishov, D., Nurbala, U., Tuyakbayeva, A., Zhangazin, S., Ualiyeva, R., Kolpakova, V., Yeremeyeva, Y., Mkilima, T., Comparative Analysis of Natural and Synthetic Zeolite Filter Performance in the Purification of Groundwater. *Water* 15 (2023) 588.
- Melkiyur, I., Rathinam, Y., Kumar, P.S., Sankaiya, A., Pitchaiya, S., Ganesan, R., Velauthapillai, D., A comprehensive review on novel quaternary metal oxide and sulphide electrode materials for supercapacitor: Origin, fundamentals, present perspectives and future aspects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173 113106 (2023) 1364-0321.
- Minakshi, M., Higley, S., Baur, C., Mitchell, D. R. G. , Jones, R. T., Fichtner M., Calcined chicken eggshell electrode for battery and supercapacitor applications, *RSC Adv.*, 9 (2019) 26981 –26995.
- Minakshi, M., Visbal, H., Mitchell, D. R. G., Fichtner, M., Bio-waste chicken eggshells to store energy, *Dalton Trans.*, 47 47 (2018) 16828-16834.
- Moshoeshe M. Tabbiruka M.S.N., Obuseng V., A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, *American Journal of Materials Science* 7(5) (2017) 196-221.
- Nguyen, T.P., Nguyen, D.L.T., Nguyen, V.-H., Le, T.-H., Vo, D.-V.N., Trinh, Q.T., Bae, S.-R., Chae, S.Y., Kim, S.Y., Le, Q.V., Recent Advances in TiO₂-Based Photocatalysts for Reduction of CO₂ to Fuels. *Nanomaterials* 10 (2020) 337.
- Nie, G., Luan, Y ; Kou, Z., Jiang, J.; Zhang, Z., Yang, N., Wang, J., Long, Y., Fiber-in-tube and particle-in-tube hierarchical nanostructures enable high energy density of MnO₂-based asymmetric supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 582 (2021) 543–551.

- Nielsen, S. S., Toft, K. N., Snakenborg, D., Jeppesen, M. G., Jacobsen, J. K., Vestergaard, B., Kutter, J. P., Arleth, L., BioXTAS RAW, a software program for high-throughput automated small-angle X-ray scattering data reduction and preliminary analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2009) 959-964.
- Nishihara, H., Hou, P.-X., Li L.-X., Ito, M., Uchiyama M., Kaburagi, T., Ikura, A., Katamura, J. Kawarada, T., Mizuuchi, K., Kyotani, T., High-pressure hydrogen storage in zeolite-templated carbon, *J. Phys. Chem. C*. 113 8 (2009) 3189–3196.
- Noreña, L., Aguilar, J., Mugica, V., Gutiérrez M., Torres. M., *Materials and Methods for the Chemical Catalytic Cracking of Plastic Waste, Material Recycling – Trends and Perspectives*. (2011)151-174.
- Olabi, A.G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M.A., Al- Alami, A.H., Critical review of energy storage systems, *Energy*, 214 (2021) 118987.
- Öğüt, E, Kip, Ç, Gökçal, B, Tuncel, A., Aggregation-resistant nanozyme containing accessible magnetite nanoparticles immobilized in monodisperse-porous silica microspheres for colorimetric assay of human genomic DNA. *J Colloid Interface Sci*. 15 (2019) 550:90-98.
- Pan S., Goudoulas T. B., Jeevanandam J., Tan K. X., Chowdhury S., Danquah M. K., Therapeutic Applications of Metal and Metal-Oxide Nanoparticles: Dermato-Cosmetic Perspectives, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9 (2021) 2296-4185.
- Peixia, W., Tao, W., Juanji, H, Xiyun, Y, Minmin, L., Nanozymes: A New Disease Imaging Strategy, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8 (2020). 545.
- Prabhu, S., Naveen, K.D., Bangera, S., Bhat, B.S., Production of X-RAYS using X-RAY Tube, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1712 (2020) 012036.
- Qin, C., Zhou, C., Ouyang, L., Liu, J., Zhu, M., Sun, T., & Wang, H., High-pressure hydrogen storage performances of ZrFe₂ based alloys with Mn, Ti, and V addition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16) (2020) 9836-9844.
- Racik, K.M., Guruprasad, K., Mahendiran, M., Enhanced electrochemical performance of MnO₂/NiO nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent cycling stability. *J. Mater Sci: Mater Electron* 30(2019) 5222–5232.
- Rahman, R.O.A., El-Kamash, A.M., Hung, Y.T., Applications of Nano-Zeolite in Wastewater Treatment: An Overview. *Water* . 14 (2022) 137.
- Raja, A., Using MARS Spectral CT for Identifying Biomedical Nanoparticles, 10.13140

(2013) 2.1.1147.3920.

- Ramalla, I., Gupta, R. K., Bansal, K., Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability, *International Journal of Engineering & Technology*, 4 (4) (2015) 509-519.
- Reis, M.C., Sousa, M.F.B., Alobaid, F., Bertran, C.A., Wang, Y., A two-fluid model for calcium carbonate precipitation in highly supersaturated solutions, *Advanced Powder Technology*. 29-7 0921-8831 (2018) 1571-1581.
- Revankar S., Bindra H., Revankar S., *Chemical energy storage, Storage and Hybridization of Nuclear Energy* (1st ed), Academic Press, Pittsburgh, 2019.
- Rietman N., Hüger B., Lieven T., Forecasting the trajectory of electric vehicle sales and the consequences for worldwide CO₂ emissions, *Journal of Cleaner Production*, 261 (2020) 121038.
- Rodriguez, N.A.B., Marie P., Nys, Y., Hincke M.T., Gautron, J., Amorphous calcium carbonate controls avian eggshell mineralization: A new paradigm for understanding rapid eggshell calcification. *J. Struct. Biol.*, 190 (2015) 291-303.
- Roy, B., Krishnan, S.P., Chandrasekaran, Natarajan, M.A., Toxic effects of engineered nanoparticles (metal/metal oxides) on plants using *Allium cepa* as a model system, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 84 (2019) 125-143.
- Salaudeen, A.S., Acharya, B., Heidari, M., Al-Salem, S.M., Dutta, A., Hydrogen-Rich Gas Stream from Steam Gasification of Biomass: Eggshell as a CO₂ Sorbent, *Energy & Fuels*, 34 4 (2020) 4828-4836.
- Salimi, K., Usta, D. D., Çelikbıçak, Ö., Pinar, A., Salih, B., & Tuncel, A., Ti (IV) carrying polydopamine-coated, monodisperse-porous SiO₂ microspheres with stable magnetic properties for highly selective enrichment of phosphopeptides, *Biointerfaces*, 153 (2017) 280–290.
- Samantaray, S.S., Anees, P., Parambath, V.B., Ramaprabhu, S., Graphene supported MgNi alloy nanocomposite as a room temperature hydrogen storage material – Experiments and theoretical insights, *Acta Materialia* 215,(2021).
- Samantaray, S.S., Sangeetha, V., Abinaya, S., Ramaprabhu, S., Enhanced hydrogen storage performance in Pd₃Co decorated nitrogen/boron doped graphene composites, *Int J Hydrogen Energy*, 43 (2018) 8018-8025.
- Sani, A. , Vezzalini, G., Ciambelli, P., Rapacciuolo, M.T., Crystal structure of hydrated and partially NH₄-exchanged heulandite, *Microporous Mesoporous Materials*. 31 (1999) 263-270.

- Sannasi, V., Subbian, K., Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo-capacitance activity, *J Mater Sci: Mater Electron*, 31 (2020) 17120–17132.
- Santosh, K., Ranajit, B., Neeladri, D., Joonseok, K., Chitosan-based zeolite-Y and ZSM-5 porous biocomposites for H₂ and CO₂ storage, *Carbohydrate Polymers*, 232 (2020) 115808.
- Saravanan, M., Rani, R., Metal and Alloy Bonding - An Experimental Analysis- Charge Density in Metals and Alloys. Springer London, 978-1-4471-2204-3 (2012).
- Sasidharan, M., Gunawardhana, N., Yoshio, M., Nakashima K., CeO₂ Hollow Nanospheres as Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Chemistry Letters*. 41 (2012) 386-388.
- SAS Portal, Softwares, <http://smallangle.org/content/software>
(Erişim Tarihi: **10 Nisan 2023**)
- Sekitmen G.B, Öğün E., Sanin S., Bacıoğlu A., Tokpanov E., Andasbayev E., İde S., Evaluation of Fluid Storage Characteristics at Nanoscopic Scale for Some Natural Zeolites. *SSRN Electronic Journal*, (2022).
- Shi, C., Wang, Y., Zhang, C., Yuan, J., Cheng, Y., Jia, B., Zhu, C., Nondestructive Detection of Microcracks in Poultry Eggs Based on the Electrical Characteristics Model. *Agriculture* 12 (2022) 1137.
- Shi Y., Zhou K., Li D., Guyonnet V., Hincke M.T., Mine Y., Avian Eggshell Membrane as a Novel Biomaterial: A Review. *Foods*. 10(9) (2021) 2178.
- Skipper C.V.J., The Kubas Interaction in Transition Metal Based Hydrogen Storage Materials, PhD. Thesis, University College London, 2012.
- Sobri, S., Abdul, Sani, SF, Sabtu, SN, Looi, LM, Chiew, SF, Pathmanathan, D, Chio-Srichan, S, Bradley, D.A., Structural Studies of Epithelial Mesenchymal Transition Breast Tissues. *Sci Rep.*, 6 10(1) (2020) 1997.
- Soylu, M., Gökkuş Ö., Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları, Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences, 6 1 (2017) 11-20 2017.
- Speak Technical Notes, Basics of ATR Spectroscopy,
<https://specac.com/theory-articles/introduction-to-atr-ftir-spectroscopy-part-1-the-basics/> (Erişim Tarihi: **13 Nisan 2023**)
- Speybroeck, V.V., Hemelsoet, K., Joos L., Waroquier, M., Bellb R.G., Catlow, R.C.A., Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry, *Chem.*

Soc. Rev., 44 (2015) 7044-7111.

Su E.P, Justin DF, Pratt CR, Sarin VK, Nguyen VS, Oh S, Jin S. Effects of titanium nanotubes on the osseointegration, cell differentiation, mineralisation and antibacterial properties of orthopaedic implant surfaces, *Bone Joint J.*,100(2018) 9 16.

Sun,Q, Wang, N., Bing,Q., Si, R., Liu, J., Bai,R., Zhang, P., Mingjun Jia, Jihong Yu, Subnanometric Hybrid Pd-M(OH)₂, M = Ni, Co, Clusters in Zeolites as Highly Efficient Nanocatalysts for Hydrogen Generation, *Chem.*3 3 2451-9294 (2017) 477-493.

Stegarescu, A., Lung, I., Leoştean, C., Green Synthesis, Characterization and Test of MnO₂ Nanoparticles as Catalyst in Biofuel Production from Grape Residue and Seeds Oil. *Waste Biomass Valor* 11 (2020) 5003–5013.

Stocker, K., Ellersdorfer, M., Lechleitner, A., Lubensky, J., Raith, J. G., Impact of concentrated acid, base and salt pretreatments on the characteristics of natural clinoptilolite and its ammonium uptake from model solution and real effluents, *Microporous Mesoporous Mater.*, 288 (2019)109553.

Stolz, J., Yang, P., Armbruster, T., Cd-exchanged heulandite: Symmetry lowering and site preference, *Microporous Mesoporous Materials.* 37(2000)233-242.

Svergun, D.I., Restoring Low Resolution Structure of Biological Macromolecules from Solution Scattering Using Simulated Annealing, *Biophys. J.* 76 (1999) 2879–2886.

Tabassum, H., Zou, R., Mahmood, A., Liang, Z., Wang, Q., Zhang, H., Gao, S., Qu, C., Guo, W., Guo, S., A Universal Strategy for Hollow Metal Oxide Nanoparticles Encapsulated into B/N Co-Doped Graphitic Nanotubes as High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Adv. Mater.* 30 (2018) 1705441.

Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzlberger, C., Haberhauer, G., Gerzabek, M., An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. *Environ. Chem. Lett.* 5(2007) 9–12.

Thamaphat, K., Limsuwan, P. Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM., *Materials Science*, (2008) 37495628.

The Materials Project. "Materials Data on MnO₂ by Materials Project". United States. (2020). <https://materialsproject.org/materials/mp-33009>. (Erişim tarihi:23 Mart 2023)

The Materials Project. Materials Data on SiO₂ by Materials Project. United States: N. p. (2020).<https://www.osti.gov/dataexplorer/biblio/dataset/1272701>. (Erişimtarihi:23 Mart 2023)

- The Materials Project. "Materials Data on TiO₂ by Materials Project".
<https://materialsproject.org/materials/mp-2657> . (Erişim tarihi: **23 Mart 2023**)
- Trewhella, J., Hendrickson, W.A., Kleywegt, G.J., Sali, A., Sato, M., Schwede, T., Svergun, D. I., Tainer, J. A., Westbrook, J., Berman, H.M., Report of the PDB Small-Angle Scattering Task Force: data requirements for biomolecular modeling and the PDB, *Structure*, 21 (**2013**) 875–881.
- Torit, J., Pihusut, D. Phosphorus removal from wastewater using eggshell ash. *Environ Sci Pollut Res.* 26 (**2019**) 34101–34109.
- Tosun R.B., Hamaloğlu K.Ö., Tuncel A., Bimetallic Pd-Au Nanoparticles Supported Monodisperse Porous Silica Microspheres as an Efficient Heterogenous Catalyst for Fast Oxidation of Benzyl Alcohol, *Chemistry Select*, 7 (**2022**) 28.
- Tosun, R.B, Kip, Ç., Tuncel A., Polymeric template assisted synthesis of monodisperse-porous manganese oxide microspheres: a new nanozyme with oxidase-like activity allowing biomolecule determination via bimodal sensing *New J. Chem.*, 43 (**2019**) 18505-18516.
- US DOE, Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles, U.S Drive (**2017**) 1-29.
- USGS, Zeolites (Natural) Report,
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-zeolites.pdf>
(Erişim tarihi: **16 Mart 2022**)
- Uzunoglu M., Alam,S.M., Fuel-Cell Systems for Transportations, Power Electronics Handbook, Butterworth-Heinemann (Fourth Edition), 1091-1112, **2018**.
- Vegaa, L.E.R., Leivab, D.R., Leal, Netoc, R.M., Silvaa, W.B., Silvab, R.A., Ishikawab, T.T., Kiminamib, C.S., Botta W.J., Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy.* 43 10 (**2018**) 1016. Wagner, L., Overview of energy storage methods, *Research Report*, **2007**.
- Waheed M., Yousaf M., Shehzad A., Raheem M., Kashif M. Khan I., Khan M.R., Ahmad N., Aadil R.N., Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: A comprehensive review, *Trends in Food Science & Technology*, 106 (**2020**) 78-90
- Wang, Q., Johnson, J.K., Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *J. Chem. Phys.* 110 (**1990**) 577–586.

- Xiao, M., Yang, X., Pen, Y., Guo, Y., Wei, Y., Ge, M., Yu X., Confining shell-sandwiched Ag clusters in MnO₂-CeO₂ hollow spheres to boost activity and stability of toluene combustion. *Nano Res.* 15 (2022) 7042–7051.
- Yıldırım, D., Gökçal, B., Büber, E., Kip, Ç., Demir, M. C., Tuncel, A. A new nanozyme with peroxidase-like activity for simultaneous phosphoprotein isolation and detection based on metal oxide affinity chromatography: Monodisperse-porous cerium oxide microspheres, *Chemical Engineering Journal*, 403 (2021) 126357.
- Yuan J., Li W., Wu Y., Hydrogen storage and low-temperature electrochemical performances of A₂B₇ type La-Mg-Ni-Co-Al-Mo alloys, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27 2 (2017).169-176.
- Yue, B., Liu,S., Chai, Y., Wu,G., Guan,N., Li,L.,Zeolites for separation: Fundamental and application, *Journal of Energy Chemistry.* 71 2095-4956 (2022) 288-303.
- Yu L, Zhang G, Yuan C, Lou XW. Hierarchical NiCo₂O₄@MnO₂ core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes. *Chem Commun (Camb).* 7;49(2) (2013)137-9.
- Zadorozhnyy, V. Yu,Klyamkin, S. N.,Zadorozhnyy, M. Yu,Effect on mechanic activation on compatibility of metal hydride materials, *Journal of Alloys and Compounds* (2017).
- Zhang, W., Zhang, B., Jin, H., Li, P., Zhang, Y., Ma, S., Waste eggshell as bio-template to synthesize high capacity δ-MnO₂ nanoplatelets anode for lithium ion battery, *Ceramics International*, 44 (2018) 20441-20448.
- Zhang, X., Zhang, H., Chang, F., Ashraf, U., Han, W., Peng, W., Liu, Q., Liu, F., Zhang, Y., Duan, L. Sedimentary grain-size record of Holocene runoff fluctuations in the Lake Lugu watershed, SE Tibetan Plateau, *The Holocene.* (2020) 1-10.
- Zhao, H., Gu,T., Zheng, Y., Li,Z, Rational design of Co₃S₄-CoN@N-doped carbon hollow spheres with polar S-Co-N bond as bifunctional host materials for lithium-sulfur batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 953 170171 (2023) 0925-8388,
- Zbair, M., Bennici, S., Survey Summary on Salts Hydrates and Composites Used in Thermochemical Sorption Heat Storage: A Review., *Energies*,14 (2021) 3105.
- Ziental, D., Goslinska B.C., Mlynarczyk D.T., Sobotta, A.G., Stanisz B., Goslinski, T., Sobotta, L., Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. *Nanomaterials* 10 (2020) 387.

EKLER

EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

1. **Bayazit, G.**, Su, E., Okay, O., İde, S., Sterilization studies of hydrogel nanocomposites designed for possible biomedical applications before in vivo research, *Reactive and Functional Polymers*, 180 (10) (2022) 105393.

<http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105393>.

2. **Bayazit Sekitmen G.**, Öğün E., Sanin S., Bacıoğlu A., Tokpanov E., Andasbayev E., İde S., Evaluation of Fluid Storage Characteristics at Nanoscopic Scale for Some Natural Zeolites. *SSRN Electronic Journal*, (2022).

<http://doi.org/10.2139/ssrn.4171413>.

3. Su E., **Bayazit G.**, İde S., Okay O., Butyl rubber-based interpenetrating polymer networks with side chain crystallinity: Self-healing and shape-memory polymers with tunable thermal and mechanical properties, *European Polymer Journal*, 168 (2022).

<http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111098>.

4. Su E., Bilici C., **Bayazit G.**, İde S., Okay O., Solvent-Free UV Polymerization of n-Octadecyl Acrylate in Butyl Rubber: A Simple Way to Produce Tough and Smart Polymeric Materials at Ambient Temperature, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 13, 18, 21786-21799 (2021) 202.

<https://doi.org/10.1021/acsami.1c03814>

EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler

Sözlü Bildiriler

1. Onurcan Bülbül, **Gözde Bayazit Sekitmen**, Hatice Şengül, Semra İde, Nanoscopic Characterization of Aged and Original Nanoplastic Particles Via Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) Technique, Detection in the Aqueous Medium and Differentiation by Type, 15. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi (UBAK), 17 - 18 December 2022, Ankara, Türkiye.

2. **Gözde Bayazit Sekitmen**, Esra Su, Sinem Diken Gür, Semra İde, Oğuz Okay, Sterilization Studies of Hydrogel Nanocomposites Designed for Biomedical Applications

Before In Vivo Research, 5. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy - TURCMOSS 2022, 26-27 March 2022.

3. Hulusi Şahinbaş, **Gözde Bayazit Sekitmen**, Semra İde, Nanoscopic Investigation Of The Interface Structures Formed By Polymer-Based Adhesives Used In The Shoe Industry, Middle East International Conference on Contemporary Scientific Studies ,20-22 September 2021, Beirut, Lebanon.

4. **Gözde Bayazit Sekitmen**, Ezgi Öğün, Selim L. Sanin, Semra İde, Erkin Tokpanov, Yerlan Andeasbayev, Analysis of The Fluid Storage Characteristics of Some Natural Zeolites in Nanoscopic Scale, 9. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, (UBAK) 12 - 13 Aralık 2020 / Ankara, Türkiye.

5. M.Zafer Belirgen, **G. Bayazit Sekitmen**, A. Bacıoğlu,S. İde, Investigation Of EMD Permeability Of Different Fabrics Coated With Nanoparticle Additive Polymer Composite, 9. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, (UBAK) 12 - 13 Aralık 2020 / Ankara, Türkiye. (**Tam Metni Basılı Bildiri:** ISBN: 978-625-7813-08-2)

6. Sultan Öztürk, Sefa Emre Sünbül, Kürşat İcin, **Gözde Bayazit Sekitmen**, Şadan Özcan, Hydrogenation Behavior and Microstructure Evolution of Intermetallic Mg₂Ni Alloy Produced by Vacuum Arc Melting, 4th International Hydrogen Technologies Congress, June 20-23 2019, Edirne, Türkiye. (**Tam metni basılı bildiri:** ISBN: 978-605-66381-6-9)

7. Sultan Öztürk, Sefa Emre Sünbül, Kürşat İcin, **Gözde Bayazit Sekitmen**, Şadan Özcan, Investigation of Hydriding and Thermal Properties of Near-Eutectic Mg-Ni Alloy Fabricated by Rapid Solidification Process, 4th International Hydrogen Technologies Congress, June 20-23 2019, Edirne, Türkiye. (**Tam metni basılı bildiri:** ISBN: 978-605-66381-6-9)

8. Sultan Öztürk, Sefa Emre Sünbül, Kürşat İcin, **Gözde Bayazit Sekitmen**, Şadan Özcan, Characterization of Hydrogen Storable Properties of Mg-Ni Alloy Ribbons Produced by Melt Spinning Method, 4th International Hydrogen Technologies Congress, June 20-23 2019, Edirne , Türkiye. (**Tam metni basılı bildiri:** ISBN: 978-605-66381-6-9)

9. **Gözde Bayazit Sekitmen**, Sefa Emre Sünbül , Kürşat İçin, Şadan Özcan, Hydrogen Storage İn Magnesium And Magnesium Nickel Alloy For Renewable Energy Systems, 34th International Physics Conference, September 2018, Bodrum, Türkiye.

10. Sultan Öztürk , Sefa Emre Sünbül , Kürşat İcin , Bülent Öztürk , **Gözde Bayazit** and Şadan Özcan, Production Of Rapidly Solidified Mg Based Alloy Ribbons By Melt Spinning Method, 1st International Symposium On Light Alloys And Composite Materials (ISLAC'18), March 22-24, **2018**, Karabük,Türkiye.

11. Sultan Öztürk , Sefa Emre Sünbül , Kürşat İcin , Bülent Öztürk , **Gözde Bayazit** and Şadan Özcan, Investigation of Hydriding Properties of Mg₈₀- Ni₂₀ Alloy Ribbons Produced by Melt Spinning Method, 1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials (ISLAC'18), March 22-24, **2018**, Karabük, Türkiye.

Posterler

1. G. Bayazit Sekitmen, R. Babacan Tosun, S. A. Tuncel, S. İde, R&D Studies on metal oxide-based nanoparticles: Structure dependent physical and chemical properties, IUCr 2021-25th Congress of the International Union of Crystallography, 14-22 August 2021,Prague, Czech Republic. (Acta Cryst. (**2021**). A77, C1176. DOI: 10.1107/S0108767321085342)

2. M. Zafer Belirgen, G. Bayazit Sekitmen, S. İde, Grafen/CNT doped polymer based nano composites: RF Shielding properties of the nano composite coated fabric materials IUCr 2021-25th Congress of the International Union of Crystallography, 14-22 August 2021, Prague, Czech Republic. (Acta Cryst. (**2021**). A77, C990-C991. DOI: 10.1107/S0108767321087109)

3. Gözde BAYAZİT, Sefa Emre SÜBÜL, Sultan ÖZTÜRK, Kürşat İÇİN, Şadan ÖZCAN, Mg₆₀Ni₄₀ Alloy Synthesis and Investigation of Hydrogen Storage Properties, 3rd International Hydrogen Technologies Congress, March 15-18, **2018**, Alanya, Türkiye.