

EDİTÖR

Doç. Dr. Ceren KARAMAN

**KİMYA
MÜHENDİSLİĞİ**

Alanında Araştırmalar ve Değerlendirmeler

**ARALIK
2024**

İmtiyaz Sahibi / Yaşar Hız
Yayına Hazırlayan / Gece Kitaplığı
Birinci Basım / Aralık 2024 - Ankara
ISBN / 978-625-430-672-3

© copyright

2024, Bu kitabın tüm yayın hakları Gece Kitaplığı'na aittir.
Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir
yolla çoğaltılamaz.

Gece Kitaplığı

Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak
Ümit Apt No: 22/A Çankaya/ANKARA
0312 384 80 40
www.gecekitapligi.com / gecekitapligi@gmail.com

Baskı & Cilt

Bizim Büro
Sertifika No: 42488

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ALANINDA ARAŞTIRMALAR VE
DEĞERLENDİRMELER**

EDİTÖR

Doç. Dr. Ceren KARAMAN

gece
kitaplığı

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

BÖLÜM 1

GRAFEN, TÜREVLERİ, ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE UYGULAMA ALANLARI

Duygu ANAKLI 7

BÖLÜM 2

AMONYAĞIN HİDROJEN TAŞIYICI OLARAK KULLANIMI

Ayşegül AŞKIN 29

CHAPTER 3

INVESTIGATION OF THE PEPPERMINT OIL INCORPORATED PECTIN BASED EMULSION FILMS TO BE USED AS ACTIVE PACKAGING MATERIAL

Kadir YILMAZ, Irem ÇAKAL,

Ayca AYDOĞDU EMİR, Savas GURDAL 47

”

BÖLÜM 1

GRAFEN, TÜREVLERİ, ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE UYGULAMA ALANLARI

Duygu ANAKLI¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, ORCID ID:
0000-0002-6788-3480

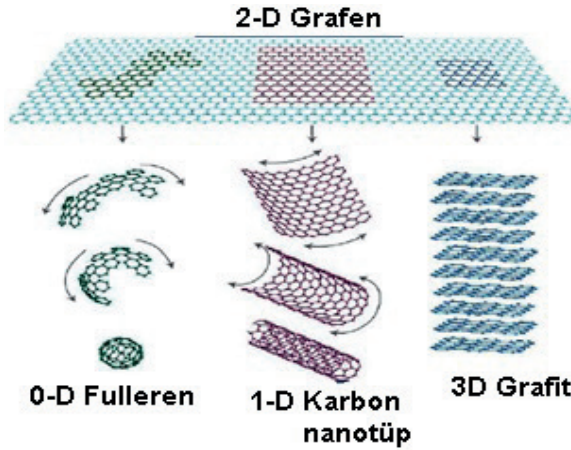
1. GİRİŞ

Bu bölümde grafenin önemi, türevleri, sentez yöntemleri ile uygulama alanları hakkında genel bir bakış sunulmaktadır. Grafen malzeme biliminin 21'inci yüzyılın başlarında tanıtılan ve en çok yankı uyandıran malzemelerden bir tanesidir. Altıgen yapıda birbirine bağlanmış karbon atomlarından oluşan tek katmanlı ve 2 boyutlu bu kristalin malzeme grafen olarak adlandırılmıştır. Grafen termal, elektriksel ve mekanik özelliklerinin benzersiz ve heyecan verici kombinasyonu nedeniyle dünyanın dört bir yanındaki mühendislerin ve araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir. Grafen ve türevlerinin temel özelliklerini ve uygulamalarını vurgulayan bu bölüm, grafen içeren teknolojilerin geliştirilmesindeki rollerini anlamak için temel bir kaynaktır.

1.1. Grafen

Manchester Üniversitesinde çalışan bilim insanlarından Andre K. Geim ve Konstantin S. Novoselov 2004'te, grafit kristallerini oluşturan altıgen şeklinde dizilmiş karbon atomu katmanlarını ayırarak grafen elde etmeyi başarmışlardır. Geim, Novoselov ve arkadaşları, yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tek katmanlı grafen yapıyı elde etmişler ve bu başarılarıyla 2010 yılında Fizik alanında Nobel ödülünü almaya hak kazanmışlardır (Singh et al., 2011). Grafenin geldiği aile olan karbon, DNA ve dünyadaki tüm hayat için temel teşkil ederek, periyodik tablodaki en etkileyici element olarak ortaya çıkmaktadır. Bilim dünyasında oldukça heyecan uyandıran grafene aslında günlük hayatımızda da oldukça sık rastlamaktayız. Karbon birçok farklı formda bulunabilmekte iken en yaygın ve en bol bulunan formu grafitir. 1789 yılında Mineralog Werner tarafından isimlendirilen grafit, karbonun modifikasyonu olduğu açıklamasıyla Scheel'in (1742-1786) yardımıyla tanınmıştır. Grafit hekzagonal yapısı ile birlikte yığılmış şekilde karbon plakaları içermektedir. Örneğin, kurşun kalemlerin içindeki grafit, grafen tabakalarının üst üste binmesiyle oluşmuş bir yapıdır. Bir diğer moleküler sıfır-boyutlu karbon formu olan fulleren ise, 60 karbon atomundan oluşmakta ve C60 olarak adlandırılmaktadır. Bu yapı, en yaygın fulleren olan C60'ın yüzeyinin bir küre haline getirilmesine olanak sağlayan 20 hekzagon ve 12 pentagondan oluşan ve futbol topuna benzer bir yapıyla sergilenmektedir. Karbonla ilişkili diğer bir form olan karbon nanotüplerse (CNTs) silindirik nanoyapıya sahip tek boyutlu (1D) bir fullerendir ve uçları da fullerenlerle aynı şekilde yarı küre şeklinde görünmektedir. Bunlar da grafen plakalarının belirli bir açı boyunca yuvarlanarak sarılmasıyla meydana gelen tüplerdir. Metalik tek duvarlı nanotüpler grafenle beraber elektronik ve mekanik özellikleriyle birlikte birçok benzerliğe sahiptirler. CNT'ler, onları nanoteknoloji için değerli kılan olağanüstü elektriksel ve optik özelliklere sahiptir (Kroto et al., 1985; Oberlin et al., 1976; Iijima & Ichihashi, 1993).

Grafen genel anlamda karbon atomlarının tek düzlemde altıgen yapıda dizilmesiyle oluşan iki boyutlu (2D) kristalin bir yapıdır. Başka bir deyişle grafen, hekzagonal kafes düzleminde düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı tek atom kalınlığında bir malzemedir. Kuvvetli bağ yapısı sayesinde grafen, muazzam elektriksel, elektrokimyasal, optik, termal ve mekanik özellikler sağlaması yanında iyi bir kimyasal kararlılık da sergilemektedir. Tek tabakalı grafen ultra yüksek spesifik yüzey alanı (teorik değeri, $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ve olağanüstü elektriksel ($15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), elektron hareketliliği ve yaklaşık olarak 1100 GPa Young modülü ile 130 GPa çekme mukavemeti gibi üstün özelliklere sahiptir. Grafen, $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ termal iletkenliği ile CNTs ile altın, gümüş ve bakır gibi metallere göre çok daha yüksek bir iletkenlik sergilemektedir (Jibrael & Mohammed, 2016; Ahmadi & Amini, 2011; Thomas et al., 2014; Chua & Pumera, 2015; Pham et al., 2013). Grafenin ısı iletkenliğinin bakırdan 10 kat daha fazla olduğu bilinmektedir. Elektron iletkenliği ise elektronik cihazlarda kullanılan silisyumdan 100 kat daha fazladır. Çelik ile kıyaslandığında çelikten yaklaşık 300 kata kadar daha güçlü olup, ısıyı iyi iletmediği bilinen bir diğer karbon allotropu olan elmasan da çok daha iyi bir ısı iletkenidir. Aşağıda Şekil 1’de 2-D grafen, karbon allotroplarının tanımlanması için başlangıç noktası olarak verilmiştir. Burada, 3-D grafit, 1-D karbon nanotüp ve 0-D fulleren konfigürasyonlarına yol açan çeşitli allotroplara katlanabilen bir grafen tabakası gösterilmektedir.



Şekil 1. 2D grafen tabakasından ortaya çıkan farklı karbon allotropları (Das et al., 2015).

Grafenin üç düzlem içi sp^2 hibritlenmiş σ bağı ve bir düzlem dışı sarkan π bağı içeren yapısıyla, yeni cihaz uygulamaları için umut verici olan

özellikler sağlamaktadır. Grafenin elektronik yapısında her bir karbon atomu, en yakın üç komşusundan yaklaşık $a = 1,42 \text{ \AA}$ (bağ uzunluğu) uzaklıktadır ve sp^2 -hibritleştirilmiş σ kovalent bağları ile birleşmiştir. σ -bağları grafene yapısal bir fizibilite sağlarken, π -bağları grafenin kendine özgü elektronik özelliklerinin çoğundan sorumlu olmaktadır. İletim ve değerlik bandının ilk Brillouin bölgesinin köşelerindeki en önemli yüksek simetri noktaları K ve K' olarak adlandırılmaktadır. Grafenin elektronik ve taşıma özelliklerinin önemli fiziğinin çoğu, karbon atomlarının π orbitallerinin basit bir en yakın komşu sıkı bağlanma modeli ile iyi bir şekilde temsil edilebilmektedir. π orbitalleri yarı dolu orbitallerdir ve güçlü sıkı bağlanma karakteri sergileyen güçlü bir Coulomb enerji özelliklerine sahiptirler. Ayrıca Fermi yüzeyi ise altı çift koni ile belirlenmektedir. Doplanmamış grafende Fermi seviyesi bu koniklerin bağlantı noktalarında yerleşmiştir. Bu noktada materyalin yoğunluk halleri sıfır olduğundan, içsel grafenin elektriksel iletkenliği oldukça düşüktür ve iletkenlik kuantumunun yaklaşık olarak $\sigma \sim e^2/h$; kesin prefaktör ise halen düşünülmektedir. Fermi seviyesi halen elektriksel alanla değiştirilebilmekte ve böylece materyal uygulanan alanın kutupsallığına bağlı olarak ya n-doplanmış (elektronlarla birlikte) ya da p-doplanmış (boşluklarla birlikte) olabilmektedir. Doplanmış grafen için elektriksel iletkenliği potansiyel olarak oldukça yüksektir (Castro Neto et al., 2009; Chen et al., 2008; Novoselov et al., 2005; Novoselov et al., 2007; Liu et al., 2011).

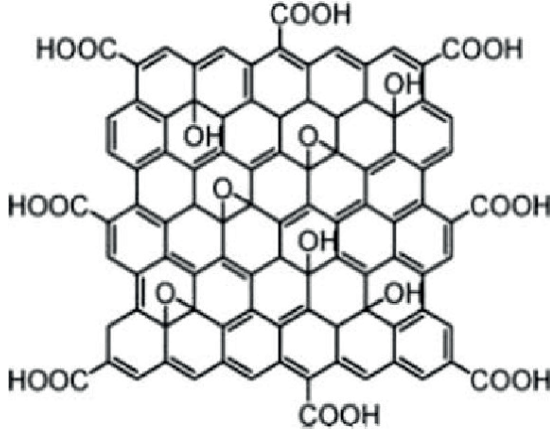
Grafen sahip olduğu geniş yüzey alanı, yüksek iletkenliği, esnekliği ve sağlamlığı ile özellikle nanoteknolojinin çeşitli alanlarında yaygın bir şekilde kullanılan karbon tabanlı bir malzemedir. Grafen genel olarak yüksek-performanslı elektronikte, enerji depolama ve üretme cihazlarında, tarım ve atık su yönetiminde, giyilebilir teknolojide, biyolojik ve kimyasal sensörlerde en çok umut vadeden matrikstir. Hidrofobik ilaçlar için güçlü afinitesi, kararlı kimyasal özellikleri ve grafen bazlı polimer kompozitlerin gelişmiş mekanik özellikleri, onu ilaç salımı, gen terapisi, DNA dizilimi, doku mühendisliği, yapay kaslar ve kanser tedavileri gibi çok çeşitli biyomedikal uygulamalar için de uygun hale getirmiştir. Kullanıldığı sektörlerde grafen ayrıca kompozitleri güçlendirmede, güneş pillerinde, yakıt hücrelerinde, ultra ince karbon filmlerde, elektronik devrelerde, ağır metalleri ayrıştırma, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda kullanılmaktadır. Bu çok çeşitli yerlerde yaygın şekilde kullanım alanı bulmasıyla grafene olan ihtiyaç giderek artmakta ve düşük maliyetli, büyük miktarda grafen üretimi önem kazanmaktadır (Sun et al., 2008 & Al Faruque et al., 2021).

1.2. Grafen Oksit (GO)

Yaklaşık 150 yıl kadar önce ilk kez raporlanan grafit oksit, grafen-bazlı materyallerin uygun maliyetli ve seri üretimleri için prekürsör olarak davranması sebebiyle yoğun bir ilgi çekmiştir. Grafit oksit tabakalı bir ya-

pıdadır, grafit oksit içindeki karbon atomlarının düzlemi ve kenarları ise daha çok oksijen taşıyan fonksiyonel gruplarla düzenlenmiştir. Bu fonksiyonel gruplar tabakalar arasındaki uzaklığı artırmakta ve ayrıca bu kalın tabakaları hidrofilik yapmaktadır. Sonuç olarak, bu oksitlenmiş tabakalar ultrasonikasyon altında dispers olmakta ve böylece suda eksfoliye olabilmektedirler. Eğer eksfoliye olmuş bu levhalar grafen gibi bir ya da birkaç karbon atomu levhası içeriyorlarsa, bu levhaların her biri grafen oksit (GO) olarak adlandırılmaktadır (Pei & Cheng, 2012). GO epoksi, karbonil, karboksil ve hidroksil gibi çeşitli oksijen içeren fonksiyonel gruplarla birlikte grafitin tekli, ikili ya da az tabakalı grafen plakaları olarak incelenmiş bir materyalidir. Grafen oksit, yapısal olarak farklı ancak kimyasal olarak daha çok grafit okside benzeyen, grafit ve grafen arasında bulunan önemli bir malzemedir. Brodie, 1859 yılında grafiti potasyum klorat ve nitrik asit karışımı ile işleyerek grafit oksidi hazırlamıştır. Bu nedenle GO için kısaca, oksijen içeren gruplarla süslenmiş bir grafen formudur denilmektedir. Başka bir tanımla GO, düzleminde ve kenarlarında karboksil, hidroksil veya epoksi grupları gibi daha fazla sayıda oksijen bazlı bileşik içeren bir monomoleküler grafit tabakasıdır. Ucuz ve bol miktardaki grafitten, tek atomlu ve katmanlı bir malzeme olarak elde edilmiştir. Oksijen grupları sayesinde GO, hidrofilik doğası sayesinde herhangi bir organik çözücünde, suda ve farklı matrislerde kolayca dağılabilmektedir. GO'daki bu polar fonksiyonel gruplar ayrıca işleme ve kimyasal fonksiyonlandırmayı daha da geliştirmektedir. Aynı zamanda, bu gruplar yapısal kusurlar oluşturarak ve elektrik iletkenliğini en aza indirerek GO'nun elektronik, mekanik ve elektrokimyasal özellikleri gibi özelliklerini bozmakta ve dolayısıyla GO'nun elektriksel olarak aktif malzemeler ve cihazlarda kullanılmasını sınırlamaktadır (Kandasamy, 2022).

GO'nun yapısı, stokiometrik olmayan karmaşık doğası nedeniyle hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Şekil 2'de GO yapısı gösterilmektedir, burada grafen tabakasında bilindiği üzere epoksi, hidroksil, karbonil, karboksilik gruplar gibi farklı oksijen türleri ve karbon bağlarını içermektedir.



Şekil 2. Grafen oksitin yapısı (Liu et al., 2012).

1.3. İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)

Grafen sentezinin pahalı ve zor olması nedeniyle, grafen oksitten yararlanılarak nispeten daha kolay bir şekilde grafen sentezlenebilmektedir. GO'nun kimyasal olarak indirgenmesiyle elde edilen indirgenmiş grafen oksit, büyük ölçekli grafen seri üretimi için kullanılan en yaygın ve uygun yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal yöntem ek olarak GO'dan grafen eldesinde termal ve elektrokimyasal v.b. indirgeme metodları da kullanılmaktadır. GO indirgendiğinde, indirgenmiş grafen oksit (RGO) olarak adlandırılmaktadır. Başka bir deyişle, RGO genellikle bir çeşit kimyasal olarak türetilmiş grafen olarak kabul görmektedir. Bu grafen materyalleri indirgenmeden artı kalan oksijen ve diğer hetero atomlarla birlikte sp^2 karbon ağının kusurlu plakalarını içeriyor olsalar da, saf grafene çok yakın bir benzerlik içerisindedirler ve grafenin gerektirdiği uygulamalar için de büyük oranda uygundur (Chua & Pumera, 2014). Oksidasyon ve indirgeme işlemi sayesinde karbon katmanları yapı değiştirilmeden izole edilebilmekte ve tek veya birkaç katmanlı grafen levhalar şeklinde üretilebilmektedir. Herhangi bir indirgenme prosesi, hem yapısal hem de özelliklerinde grafitin tekil tabakalarının doğrudan mekaniksel eksfoliasyonundan (örneğin "Se-lobant metodu" gibi) elde edilen saf grafene benzer materyaller üretmeyi amaçlamaktadır (Zhu et al., 2011 & Zhu et al., 2010). Genel olarak, GO'nun RGO'ya indirgenmesiyle RGO hazırlanması için en yaygın kullanılan indirgeyici ajanlar hidrazin, hidrokinon, l-askorbik asit ve sodyum borohidrittir. Çeşitli araştırma çalışmalarında, RGO'nun hazırlanmasında doğaya dost ve oldukça kolay yöntemlerle, bitki ve bitki özlerinin kullanıldığı raporlanmıştır. RGO hazırlanmasında ayrıca proteinler, peptitler ve enzimlerden de yararlanılmakta ve sonuçta kimyasal olarak kolayca sentezlenebilmektedir. RGO'nun hazırlanması için bunlardan başka düşük maliyetli, toksik

olmayan ve biyouyumlu biyomoleküllerin kullanılması da çok fazla emek ve zaman gerektirmediği için tercih edilmektedir. Ek olarak, düşük toksisite terapötik uygulamaları mümkün kılmaktadır (Bazylewski et al., 2018; Akhavan, & Ghaderi, 2010).

RGO ve GO arasındaki temel fark yapılarında bulunan oksijen/karbon oranıdır. Bu O/C sayısının azaltılmasıyla hazırlanan RGO'nun uygulama alanları değişmekte ve farklı kimyasal ve biyolojik alanlarda yer bulmaktadır. Bu nedenle, RGO yüksek iletkenlik, kararlılık ve kimyasal olarak aktif olan kusurlu bölgelerin varlığını göstermektedir ve bu da onu biyosensörlerde aktif bir malzeme olarak potansiyel bir aday haline getirmektedir (Robinson et al., 2008).

1.4. Grafen Üretim Yöntemleri

Grafenin potansiyel ticari ve stratejik uygulamalarından yararlanabilmek amacıyla dünyanın dört bir yanındaki bilim adamları sentezlenmesi için çok çeşitli teknolojilerin geliştirilmesini yoğun bir şekilde takip etmektedirler. Burada ulaşılmak istenilen asıl hedefse, az kusurlu yapıda yani yüksek kalitede ve düşük maliyetli grafenin büyük miktarlarda üretilmesidir. Grafen hazırlamak için sayısız teknik bulunmaktadır. Ancak bunlar başlıca iki ana kategoriye ayrılabilir; tabandan tepeye (CVD, SiC üzerinde epitaksiyel büyüme, ark boşalması, kimyasal sentez vb) ve tepeden tabana (eksfoliasyon metodları vb.) prosesleri şeklindedir.

1.4.1. Tabandan tepeye prosesler:

Grafen üretiminde bilinen ilk yöntem olan Geim ve Novoselov'un yapışkan bantla grafit katmanlarını ayırma tekniği, oldukça basit bir metottur. Bu teknikle elde edilen grafen tek tabakalı olmakla birlikte grafen eldesi çok yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebeple bu yöntem yerine grafen üretiminde çoğunlukla kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılmaktadır. Yüksek kalitede, geniş alanlı ince filmlere dayalı elektronik ve optoelektronik cihazlarda kullanılan grafen genellikle bu CVD metoduyla hazırlanmaktadır. Bu yöntemle grafen üretimi genellikle metan gazı bir karbon kaynağının, bakır folyolar gibi bir metal üzerinde yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta dağılması ve ardından grafenin metal yüzeyinde birikmesiyle sağlanmaktadır. Bu aşamadan sonra elde edilen grafen plakalar silika veya polimer alt tabakaya aktararak üretilmektedir (Peplow, 2013). Minyatürize edilmiş, düşük ağırlıklı, ultra-hızlı ve yüksek frekanslı elektronik ve optoelektronik cihazlar için grafenin kalitesi çok önemlidir; bu nedenle geniş alanlı grafenin mümkünse tek tabakalı şekilde ya da en yüksek saflıkta az tabakalı ince filmler şeklinde ve üniform kalınlıkta üretilmesi gerekmektedir. Dahası üretilen malzemenin az kusurlu, mümkün olduğunca yapısal düzensizlik ve kırışıklardan bağımsız olması istenmektedir. CVD yöntemi bu istenilen ihtiyaçları karşılamak amacıyla grafen film üretimi için ön

plana çıkmasına rağmen grafenin büyük ölçekte üretilmesi için oldukça maliyetlidir.

Grafene-dayalı elektronik cihazlar için kullanılan diğer bir yöntem ise silisyum karbür (SiC) üzerinde Epitaksiyel Grafen (EG)'dir. Grafenin düşük maliyette ve geniş ölçekte hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. bu yöntem tabandan tepeye kimyasal sentezlenme yolları arasındadır. Epitaksiyel büyüme, epitaksiyel bir film üreten monokristal bir substrat üzerinde monokristal bir filmin biriktirilmesi sürecini ifade etmektedir. EG, tek kristalli bir SiC yüzeyinde grafen filmlerinin termal sentezini içermektedir. Bu işlemde kullanılan yüksek sıcaklık ve başka herhangi bir alt tabakaya aktarılamaması yöntemin başlıca dezavantajlarıdır (Saeed et al., 2020).

Grafen üretimine yönelik en yeni tekniklerden biri de, ayrıntılarıyla belirlenmiş boyutlara sahip kontrollü bir şekilde grafen nanoribonlar (GNR'ler) üretmek için karbon nanotüplerin (CNT) fermuarının açılmasını içermektedir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) asit karışımı, katalitik kesme yöntemi, elektrikli sıkıştırma, ve H-tabanlı sıkıştırma, vb. gibi çeşitli deneysel yöntemlerle açılmıştır (Zheng et al., 2020; Li et al., 2016; Tsetseris & Pantelides, 2011). CNT'lerdeki karbon atomları ~ 900 °C'de argon-hidrojen ortamı altında metal nanoparçacıklar üzerinde yayılmaktadır. Bunu takiben, parçacıklar doymuş hale gelmekte ve H₂ ile reaksiyona girmektedir. Kesim, parçacık boyutuna bağlı olarak iki yönden birinde gerçekleştirilebilmektedir. Benzer şekilde, Wang ve arkadaşları susuz asidik ortamda (NH₄)₂S₂O₈ ile oksidatif bölme kullanarak GNR'lerin yukarıdan aşağıya sentezini raporlamıştır (Wang et al., 2020). Kumar ve arkadaşları muhtemelen MWCNT'leri 200-350 mJ lazer darbe enerjisiyle ışınlarak bu sorunu ele almışlardır. Lazer ışınlama yöntemlerinin yüzey kirliliği olmadan GNR'ler üretmek için basit bir yol olduğunu göstermişlerdir. CNT açma ve ardından kırpma işlemi GNR genişliğini etkili bir şekilde azaltabilse de, açma işlemi düşük bir verime sahiptir (Kumar et al., 2011). Bir başka yeni yaklaşımda, Su ve arkadaşları hidrotermal yöntem kullanarak şablonsuz azot ve sülfür katkılı 3D grafen ağlarının (3DGN'ler) sentezini bildirmişlerdir (Su et al., 2013).

1.4.2. Tepeden tabana prosesler:

Grafenin geniş uygulama alanına sahip oluşu, grafenin büyük miktarlarda makul bir maliyette sentezlenmesini gerektirirken, elde edilen saflık derecesi asıl sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Üretim yöntemleri arasında eksfoliasyon tekniklerinin, bu uygun maliyet ve geniş ölçekte grafen üretimini karşılayabilecek büyük bir potansiyele sahip olduğu söylenebilmektedir. Eksfoliasyon metodları başlıca 3 gruba ayrılmaktadır: grafitin 1) mekanik eksfoliasyonu, 2) sıvı faz eksfoliasyonu ve 3) grafit

oksidin kimyasal eksfoliasyonudur. Sıvılarda grafitin eksfoliasyonu, sonikasyon-destekli, kimyasal ve elektrokimyasal teknik şeklinde 3 farklı yolla yapılmaktadır. Grafen, grafitin çoğunlukla DMF (N,N'-dimetil formamid) ve NMP (N-metil pirolidin) gibi organik çözücülerde ultrasonik muamele ile eksfoliye edilmesiyle elde edilmektedir. Hummers' ve/ya geliştirilmiş Hummers' metoduna dayanan kimyasal eksfoliasyon (kimyasal üretim) yöntemi ise, grafen türevlerinin (özellikle grafen oksit) büyük miktarlarda üretilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemde, grafitin aromatik karbon ağı güçlü asitlerin varlığında oksitlenmektedir. Grafitin oksitlenmesi sonucunda elde edilen GO, tekrardan RGO'ya indirgenerek grafene benzemektedir. Grafitten grafen üretmek adına yararlanılan elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ise, daha önceden bahsedilen metodlara kıyasla daha düşük maliyetli, doğaya dost ve sürdürülebilir bir yaklaşımdır. Bu yöntem kullanılarak yapılan deneyler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmektedir. Grafit eksfoliasyonu için literatürde iyonik sıvılar, asitler ve yüksek sıcaklıkta eriyen tuzlar gibi farklı elektrolitler kullanılmaktadır. Diğer taraftan bu metotta zararlı reaktiflerin kullanımı (örneğin; iyonik sıvılar, fosforik asit, pirolitik asitler (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$ gibi), lityum perklorat ve 3-(aminopropil) trietoksi silan gibi), ekstra işlem basamakları, yüksek voltaj ve çok-tabakalı grafen elde edilmesi gibi dezavantajlar da karşımıza çıkmaktadır (Marković et al., 2016). Bu yöntemde hazırlanan grafenin yapısal ve yüzey özellikleri ile sahip olacağı tabaka sayısının kontrolünde eksfoliasyon potansiyeli, süre ve kullanılan elektrolit oldukça önemli yer tutmaktadır. Bu yöntemde mühendislik ve elektrokimyasal hücre tasarımının prensipleri kullanılarak grafen üretimi kolayca gerçekleştirilebilmektedir. İşleyiş açısından incelendiğinde, elektrolit olarak çoğunlukla sıvı çözelti kullanılmakta ve elektriksel akım ile indirgenme-yükseltgenme işlemleri yapılmakta ve böylece grafen plakalarını üretmek için grafit eksfoliye edilmektedir. Proses birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişen aralıkta gerçekleşebilmekte ve ortaya çıkan sonuçlar büyük miktarda grafenin hızlı üretimi için oldukça teşvik edici olmaktadır. Sonuçta elektrolit çeşidi ve konsantrasyonu ile elektroliz süresi, sıcaklığı gibi elektroliz parametreleri ayarlanarak kontrollü üretilen grafenin verimliliği sağlanmaktadır (Ambrosi & Pumera, 2016).

1.5.Grafen-Bazlı Malzemelerin Uygulamaları

Dünyada grafen üretiminin artması ve ürün yelpazesinin genişlemesi, bu malzemenin kullanılabileceği alanların sayısını hızla artırmıştır. Grafen özellikle enerji, çevre, biyotıp ve sensörler gibi birçok sektörde kullanımı için benzersiz nitelikleriyle ön plana çıkmaktadır. Bu sayısız kullanım alanıyla grafen muazzam bir ticari değere de sahip olmaktadır. Otomotiv, havacılık ve denizcilik gibi çok çeşitli mühendislik endüstrilerinde, hafif ancak güçlü malzemelerin kullanılması amaçlanmaktadır. Bu gereksinim,

parça ağırlığını ve gerekli yakıt miktarını azaltarak maliyetlerde bir azalma sağlamaktadır. Daha az yakıt tüketimi ayrıca daha az karbondioksit gazı emisyonuna ve dolayısıyla çevre kirliliğine yol açmaktadır.

Grafen malzemeler, şaşırtıcı yapısal mukavemet ve iletkenlik özellikleriyle havacılık ve uzay endüstrisindeki sayısız uygulamalar için potansiyel rakip olarak ortaya çıkmıştır. Boeing ve Airbus uçaklarında kullanılan parçalarının yaklaşık %50'si, geliştirilmiş mekanik mukavemet, hasar toleransı, termal stabilite ve korozyon direnci özelliklerine sahip kompozitlerden yapılmıştır (Al Faruque et al., 2021). IBM grafen bazlı teknolojiler açısından grafene dayalı transistörler ve ışık dedektörleri çalışmalarını yürütmektedir. Şirket çiplerde silikon yerine grafen kullanımıyla dünyanın en hızlı grafen çipini üretmiştir. Tanınmış otomotiv üreticilerinden Tesla, General Motors ve Ford da grafen takviyeli bataryalar üzerine araştırmalar yürütmektedir. Grafeni çeşitli araçlarında kullanan ilk otomotiv üreticisi olan Ford, grafeni otomotiv parçalarını güçlendirmek, hafifletmek ve motorun daha sessiz çalışması amacıyla kullanmaktadır. Ford Motor, ön motorlardaki pompalar, yakıt rayı, zincir tahrikli dişliler ve kayış tahrikli kasnaklar gibi gürültülü parçaları grafen yapımı parçalarla değiştirmiştir. Grafen/polimer kompozitlerden yapılan farklı denizcilik ekipmanları korozyon etkisinden yüksek oranda korunmakta ve sonuçta daha uzun ömür sergilemektedir. Halihazırda, gövde, till, dümen, omurgalar ve direkler gibi farklı gemi bileşenleri grafen/karbon fiber/polimer kompozitlerden yapılmaktadır (Al Faruque et al., 2021; Mittal et al., 2018; Othman et al., 2019; Kumar et al., 2019).

Kaplama ve kompozitler alanı, grafenin en çok uygulama alanı bulduğu yerlerden biri olmuştur. Grafen içeren kaplama ve kompozitler başlıca otomotiv, boya, inşaat, metal eşya sektörü, uzay ve havacılık ile kişisel bakım ürünleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Grafen kaplama ve kompozitler üzerinde bulundukları yüzeylerin şekillerinin radyo frekansları ve elektromanyetik radyasyon ile algılanmasını güçleştirmektedir. Bu da grafen malzemelerinin savaş platformlarının da düşman tarafından algılanmasının engellenmesinde kullanılmasını teşvik etmektedir. Anti-bakteriyel kaplamalar, izolasyon boya, pas önleyici kaplamalar, morötesi ışın inhibitörleri gibi uygulamalar grafenin yüksek yapışma özelliğine dayanılarak üretilmiştir. Gemi gövdeleri, çimento yapılar, aynalar, pencereler gibi cam yüzeyler ile tekstiller gibi hidrofobik yüzeylerde grafen kaplamalar kullanılmaktadır. Ayrıca grafen kaplamalar üstün kimyasal, nem, UV ve yangına dayanıklı özelliklerine dayalı koruyucu kaplamalar olarak da kullanılabilir (Al Faruque et al., 2021).

Grafen bazlı malzemeler giyilebilir teknolojiler alanında da büyük ilgi görmektedir. Asıl amaçlanan, mükemmel elektrokimyasal özelliklere sahip esnek fiber tabanlı süperkapasitörleri bir araya getirmektir. Örneğin, süper-

kapasitörler (SC'ler) hibrit elektrikli araçlarda, enerji yönetiminde, bellek yedekleme cihazlarında ve endüstriyel güçte kullanılmaktadır (Meng et al., 2017). Enerji depolama ve giyilebilir teknolojiler için SC'ler tasarlamak üzere grafen bazlı fiberleri kullanmak için farklı yaklaşımlar benimsenmiştir (Meng et al., 2017; Seyedin et al., 2019; Zheng et al., 2019; Cai et al., 2019; Zhang et al., 2020). Bunlar arasında, üstün hacimsel enerji yoğunluğu, 1,6 V'luk yüksek bir voltajda tersine çevrilebilir olmasını sağlayan yüksek esnekliğe, mükemmel çevrim kabiliyetine ve mekanik kararlılığa sahip asimetrik bir süperkapasitör dikkat çekmektedir. Bu amaçla geçiş metal oksit nanorodları/indirgenmiş grafen oksit hibrit fiberler kullanılmıştır. Hibrit fiberlerin elektrokimyasal performansı, geçiş metal oksit nanorodları ve rGO arasındaki sinerjik etkilerin bir sonucu olarak önemli ölçüde artmıştır (Ma et al., 2017). Tamamen katı hal simetrik süperkapasitörde ise, iletken grafen ağının gelişmiş elektron taşınımı nedeniyle, bükülme ve gerilme koşulları altında bile önemli elektrokimyasal özellikler bulunmuştur; bu da malzemenin giyilebilir teknolojilerde kullanılmaya uygunluğunu göstermektedir (Jin et al., 2018).

Mükemmel elektrokimyasal özellikleri nedeniyle grafen, çok çeşitli yüzeylerde hedef molekülleri tespit etmek için saf halde ve kompozit formlarında kullanılmıştır. Grafen tabanlı sensörler üzerindeki adsorpsiyon süreci, çeşitli endüstriyel ve çevresel uygulamalar için direnç ve kapasitans değerlerindeki değişim açısından önemlidir. Grafen bazlı sensörlerin avantajlarından bazıları kolay çalışma prensibi, yüksek sağlamlık, mükemmel dayanıklılık ve hassasiyet ve uzun ömürlülük açısından verimli performans sergilemeleridir. Grafen, giyilebilir algılama uygulamaları için kullanılan biyouyumlu sensörler oluşturmak için de kullanılmaktadır. Algılama amacıyla hem sert hem de esnek alt tabakalarla bütünleşebilmiştir. Grafenin saf ve kompozit elektrotlar oluşturduğu yaygın malzemelerden bazıları silikon, polidimetilsiloksan (PDMS), polietilen tereftalat (PET), polianilin ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonattır (PEDOT: PSS). Grafenin bir diğer büyük özelliği de diğer nanomalzemeler ve polimerlerle kolayca konjuge olabilmesidir; bu da yüksek seçicilik ve özgüllüğe sahip sensörler oluşturmaya yardımcı olmuştur (Chakraborty et al., 2022).

Grafen tabanlı bir gaz sensörünün hazırlanma süreci diğer metal tabanlı sensörlere göre daha kolay ve daha uygun maliyetli olduğundan, onun çeşitlendirilmiş alanlardaki uygulama sayısını artırmaktadır. Grafen tabanlı gaz sensörlerinden hava kalitesini, çevreyi taramada ve karbondioksit, metanol, etanol, etilen, formaldehit ve aseton gibi farklı zehirli gazların varlığını algılama amacıyla yararlanılmıştır (Demon et al., 2020 & Tian et al., 2018). Mükemmel elektrotermal dönüşüm verimliliği, yüksek hassasiyet, hızlı tepki ($<0,5$ sn) ve organik çözücü buharına karşı iyi dayanıklılık (~ 5000 döngü) ile metre ölçekli örgü kumaşlara örülebilirler (Cui et al., 2020).

Grafen/polimer kompozitler, özellikle sağlık (Li et al., 2018) ve çevre kontrol sistemleri (Wei et al., 2019) için farklı sensör elemanlarında kullanılmaktadır. Grafen kaplı veya birleştirilmiş fiber veya kumaş tabanlı gaz sensörleri ucuz, dayanıklı, örtülebilir, bükülebilir ve hafif olma gibi mükemmel avantajlara sahiptir (Yun et al., 2015). Ayrıca bunlar, daha önce kullanılan katı hal gaz sensörlerine kıyasla mükemmel yıkanabilirlik ile çeşitli şekillerde tekstil ürünlerine dahil edilebilmektedir (Castano et al., 2014).

Böylece, grafen/polimer kompozitler çevrenin çeşitli zararlı maddelerden korunmasını kolaylaştırmaktadır (Singh et al., 2017 & Liou et al., 2019). Bunun dışında giyilebilir cihazlar olarak kullanılan bu sensörler yardımıyla insan vücut sıcaklığı, kan basıncı ve kalp atışı kolaylıkla ölçülebilmektedir. Grafenin iletkenliğinde insan vücudunun hareketinden veya çevresel değişikliklerden kaynaklanan değişiklikler, istenen sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır (Iqbal et al., 2020).

Yukarda anlatılan uygulama alanlarına ek olarak; hafif, güçlü ve uygun maliyetli spor malzemeleri, çok işlevli özelliklere sahip elyaf takviyeli polimer kompozit malzemelerden yapılmaktadır. Günümüzde, aralarında tenis raketleri, kasklar, hokey sopaları, bisiklet çerçeveleri, kayaklar ve golf sopalarının da bulunduğu çok çeşitli spor malzemeleri grafen/polimer nanokompozitlerden yapılmaktadır (Mittal et al., 2015; Othman et al., 2019; Fu et al., 2020). Grafen bazlı kompozitlerin bir diğer umut verici uygulama alanı da askeri savunma sanayidir. Bu sektörde grafen/polimer kompozitlerden yapılan geniş bir ürün yelpazesi kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet/ağırlık oranı, yüksek sertlik ve diğer çok işlevli özellikler nedeniyle, grafen bazlı fiberle güçlendirilmiş polimer kompozitler balistik vücut zırhı, dronlar ve bazı askeri otomotiv parçalarının yapımında kullanılmaktadır (Ayesha et al., 2019).

Grafen, biyoyuyluluğu nedeniyle biyomedikal uygulamalarda büyük ilgi görmeye devam etmektedir. İnsan duyularıyla ilgili hastalıklar hayat kalitesini negatif yönde etkilediğinden, yapay organlar veya duyuşal cihazlarla restorasyon ve hastalarda duyuların geri kazanılmasına yönelik çalışmalara büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Görüntü sensörleri için yapay retina, yapay kulak zarları, kimyasal sensörler ve dokunma sensörleri gibi insan duyularını taklit etmek için grafen bazlı sensörlerdeki en son gelişmeler yakın zamanda fazlaca çalışılmaktadır. Beyin benzeri işlemciler, geleneksel transistörlerin yanı sıra memristörle ilgili nöromorfik hesaplama ya dayalı olarak tartışılmaktadır. Duyusal sinir sistemi, duyuşal sinyallerin veri işlemesine hizmet etmektedir. İnsan duyu sistemi tipik olarak duyuşal ve reseptörler, sinir yolları ve beyinden oluşmaktadır. Her bir duyu organı tarafından, alıcı alan elektrik akımı veya potansiyelindeki değişikliklere dönüştürülmekte, bu da sinyal yollarıyla iletilebilmekte ve beyindeki diğer

duyularla birleştirilebilmektedir. Grafen memristör tabanlı bireysel yapay sinaps (Zhang et al., 2022; Sun et al., 2021) bir darbe sinyali iletebilmekte ve grafen sinaps dizileri (Huang et al., 2022) bellek (Ji et al., 2020) ve veri işleme için nöromorfik bilgi işleme ev sahipliği yapmaktadır (Juang et al., 2019). Cilde veya elektronik cilde yapılan uyaran (Kim et al., 2021) üzerine, insan sinir refleksleri veya beyin sistemi ile yanıt vermektedir (Chhetry et al., 2021 & Qiao et al., 2022). Grafen bazlı çok katmanlı kompleksler nem, sıcaklık ve ışık aydınlatmasındaki değişime göre harekete geçerek yapay kas görevi görmektedir (Wang et al., 2021 & Héraly et al., 2022).

Grafenden başka uygulamalarda en çok kullanılan türevi olan grafen oksitten de yararlanılmıştır. GO bazlı kompozitlerin yüksek spesifik yüzey alanı, enerji depolama cihazları, sensörler, biyosensörler, biyomedikal uygulamalar, süperkapasitörler ve güneş pillerinde elektrot olarak kullanılması gibi birçok potansiyel uygulamayı mümkün kılmaktadır. Grafen tabanlı alan etkili transistör gibi çeşitli elektronik cihazlar için başlangıç malzemesi olarak da kullanılmaktadır. GO'nun polimerler ve diğer malzemelerle daha kolay karıştırılabilmesi sayesinde gerilme mukavemeti, elastikiyet, iletkenlik gibi kompozit özellikleri geliştirilebilmektedir (Smith et al., 2019). Örneğin, GO pullarının katmanlı düzeni katlanabilir, gerilebilir ve kırışabilir formdadır. Bu yapılardan hidrojen depolama, iyon iletkenleri ve nanofiltrasyon membranları için de yararlanılmaktadır. GO'nun floresan doğası onun antibakteriyel malzemeler, biyo-algılama ve hastalık tespiti ve ilaç taşıyıcıları gibi çeşitli tıbbi uygulamalara katkıda bulunmasını sağlamaktadır (Shang et al., 2012). Hedeflenen uygulamaya bağlı olarak, Grafen oksit çeşitli yollarla fonksiyonelleştirilmekte ve dolayısıyla özellikleri değiştirilebilmektedir. Kimyasal olarak değiştirilmiş grafen oksit, belirli özelliklere sahip olmaktadır:

a.Oksijen fonksiyonelliği sayesinde GO, hidrofilik doğası nedeniyle herhangi bir organik çözücüde, suda veya farklı matrislerde kolayca dağılabilmektedir. Bu, biyolojik cihazların üretimi, optoelektronik ve ayrıca ilaç dağıtımı için uygundur.

b.GO'nun biyoyuymululuk ve DNA bağlama özellikleri, bu malzemeyi hastalık teşhisinde, ilaç dağıtımında ve terapötik uygulamalarda çok uygun hale getirmektedir (Mukherjee et al., 2020). Ayrıca, GO bazlı nanokompozitler yaygın şekilde kanser tedavisinde kullanılmasının yanı sıra Alzheimer hastalığını teşhis etmek için de tercih edilmektedir (Liu et al., 2021).

c.GO'nun sahip olduğu oksijen fonksiyonel grupların varlığıyla biyomoleküllerle kolayca kullanılabilmekte ve bu sayede aglomerasyon büyük ölçüde iyileştirilebilmektedir. Bu biyoalgılama uygulamaları için GO'yu fonksiyonlandirmek üzere biyosensörlerin geliştirilmesi amacıyla Avidin-Biotin, nükleik asitler, peptitler ve proteinler kullanılmıştır (Sharma et al., 2016).

d.GO'nun ayırt edici özelliklerinden biri, kök hücreleri osteoblast olarak bilinen kemik üreten hücrelere dönüştürme yeteneğidir. Gözenekli 3D grafen bazlı iskeleler, kemik doku mühendisliği yoluyla kemik onarımı için kullanılabilir. Gözenekli bir GO iskelesi, fare kemik iliğinden alınan kök hücrelerle tohumlanmıştır. 9 gün sonra, 3D GO iskelelerindeki hücre sayısındaki yaklaşık 8,5 kat artış, kemik dokusunu yenilemek için yeni bir olası araştırma yönü olabilmektedir (Urade et al., 2023).

2.SONUÇLAR

Bu bölümde, grafen, grafen türevleri, üretim yöntemleri ile bunların çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları üzerinde durulmuştur. Karbon elementinin bal peteği örgülü yapısına sahip olan grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender rastlanan örneklerinden biri olarak kabul edilmektedir. Keşfedildiği 2004 yılından bu yana, geleceğin malzemesi olarak öngörülen rolü üstlenebilmesi için büyük miktarda, hızlı, kaliteli, uygun maliyetli grafen üretilmesi için çok çaba sarf edilmiştir. Grafen sentezlenmesi başlıca yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemler olmak üzere 2 grupta incelenebilmektedir. En basit sentez yöntemi, 3D kristal grafitten mekanik eksfoliasyonu içermektedir. Ancak bahsedilen yöntemin basitliğine ve elde edilen pulların iyi kalitesine rağmen, grafen kristallerinin boyutu ve şekli üzerinde kontrol eksikliği, düşük verim, tekrarlanabilirlik ve sürece dahil olan zaman gibi birçok dezavantaja sahiptir. Tek atom kalınlığındaki bu malzemeyi üretmek ve uygulanabilir hale getirmek oldukça zorlu bir sürece tabi olduğu ortadadır. Grafenin sürdürülebilir kitlesel üretimi için uygun yöntemler ise halen araştırılmaktadır.

Grafen sahip olduğu yüksek sertlik ve dayanımı, mükemmel elektriksel ve termal kondüktivitesinin eşsiz bir kombinasyonu dolayısıyla, büyük ölçüde polimer kompozitleri, iletken kaplamalar ve boyalar, yakıt hücre bataryaları, katalizörler ve ultrakapasitörler gibi uygulamalar için sınırsız fırsatlar tanıyan bir malzemedir. Ayrıca üretilen grafen malzemeler ve bunların kompozitleri, grafen ve türevlerinin mükemmel mekanik özellikleri ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle başka birçok uygulama alanında da kullanılmaktadır. Sensörler, güneş pilleri için elektrotlar, farklı spor malzemeleri, uçak ve otomobil parçaları ile çerçeveleri grafen bazlı malzemelerin uygulamaları için verilebilecek bazı örneklerdir. Grafen biyomedikal ve ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılmaktadır; ancak bu olağanüstü malzemenin tüm olumlu özelliklerinin kullanılması için odaklanmış ayrıntılı araştırmalara ihtiyaç vardır. Bu, antimikrobiyal yönlerin araştırılmasını, biyoyumumluluğun artırılmasını ve çevrenin korunması için toksik elementlerin giderilmesinde grafen malzemelerin uygulanmasını içermektedir. Bunların dışında, tüm uygulama alanlarında çığır açabilecek mükemmel mekanik özelliklere sahip daha yüksek elektrik iletkenliği gösterebilen optimum ve çevre dostu bir grafen indirgeme süreci bulmak için daha fazla

araştırma yapılması gerekmektedir.

Özetle, grafen bu dünyada çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere çeşitli şekillerde uyarlanabilen harikulade bir malzemedir. Yapılan gelecek projeksiyonlarıyla grafenin üretimde en çok tercih edilen malzemelerden biri olacağı görülmektedir.

3. KAYNAKLAR

- Ahmadi, R., & Amini, M. K. (2011). Synthesis and characterization of Pt nanoparticles on sulfur-modified carbon nanotubes for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 7275-7283. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.013>
- Akhavan, O., & Ghaderi, E. (2010). Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria, *ACS Nano*, 4: 5731–5736. <https://doi.org/10.1021/nn101390x>
- Al Faruque, M.A.; Syduzzaman, M.; Sarkar, J.; Bilisik, K.; & Naebe, M. (2021). A review on the production methods and applications of graphene-based materials. *Nanomaterials*, 11: 2414. <https://doi.org/10.3390/nano11092414>
- Ambrosi, A., & Pumera, M. (2016). Electrochemically exfoliated graphene and graphene oxide for energy storage and electrochemistry applications, *Chemistry A European Journal*, 22: 153 –159. <https://doi.org/10.1002/chem.201503110>
- Ayesha, K. (2019). Scope of Polymer/Graphene Nanocomposite in Defense Relevance: Defense Application of Polymer/Graphene, N. Ramdani içinde, *Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications* (s. 296–315) IGI Global: Hershey, PA, USA. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-7838-3.ch010>
- Bazylewski P., Van Middelkoop, S., Divigalpitiya R., & Fanchini, G. (2018). Few-layer molybdenum disulfide nanosheets functionalized with L-cysteine for selective capture of Cd²⁺ ions, *FlatChem*, 11: 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.11.001>
- Cai, B., Shao, C., Qu, L., Meng, Y., & Jin, L. (2019). Preparation of sulfur-doped graphene fibers and their application in flexible fibriform micro-supercapacitors. *Frontiers of Materials Science*, 13: 145–153. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0455-2>
- Castano, L.M., & Flatau, A.B. (2014). Smart fabric sensors and e-textile technologies: A review. *Smart Materials and Structures*, 23: 053001. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/5/053001>
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81: 109-162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Chakraborty, A., Nuthalapati, S., Nag, A., Afsarimanesh, N., Md. Alahi, Md.E.E., & Altinsoy, M. E. (2022). A critical review of the use of graphene-based gas sensors. *Chemosensors*, 10: 355. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090355>
- Chen, JH., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3: 206–209. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.58>

- Chua, C. K., & Pumera, M. (2015). Monothiolation and reduction of graphene oxide via one-pot synthesis: hybrid catalyst for oxygen reduction, *ACS Nano*, 9, 4193–4199. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00438>
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43: 291-312. <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>
- Chhetry, A., Sharma, S., Barman, S. C., Yoon, H., Ko, S., Park, C., Yoon, S., Kim, H., & Park, J. Y. (2021). Black phosphorus@laser-engraved graphene heterostructure-based temperature-strain hybridized sensor for electronic-skin applications. *Advanced Functional Materials*, 31: 2007661. <https://doi.org/10.1002/adfm.202007661>
- Cui, G., Cheng, Y., Liu, C., Huang, K., Li, J., Wang, P., Duan, X., Chen, K., Liu, K., & Liu, Z. (2020). Massive growth of graphene quartz Fiber as a multi-functional electrode. *ACS Nano*, 14: 5938–5945. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01298>
- Das, S., Sudhagar, P., Kang, Y.S., & Choi, W. (2015) Synthesis and Characterization of Graphene, W. Lu, J-B. Baek, L. Dai içinde, *Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems* (s. 85-131), NJ: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. <https://doi.org/10.1002/9781118980989.ch3>
- Demon, S.Z.N., Kamisan, A.I., Abdullah, N., Noor, S.A.M., Khim, O.K., Kasim, N.A.M., Yahya, M.Z.A., Manaf, N.A.A., Azmi, A.F.M., & Halim, N.A. (2020). Graphene-based materials in gas sensor applications: A review. *Sensors and Materials*, 32: 759–777. <https://doi.org/10.18494/SAM.2020.2492>
- Fu, B., & Gao, J. (2020). Study on the Application of Graphene Polymer Material in Sports Equipment. *Journal of Physics: Conference Series*, 1676: 012044. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1676/1/012044>
- Héraly, F., Zhang, M., Åhl, A., Cao, W., Bergström, L., & Yuan, J. (2022). Nanodancing with moisture: Humidity-sensitive bilayer actuator derived from cellulose nanofibrils and reduced graphene oxide. *Advanced Intelligent Systems*, 4: 2100084. <https://doi.org/10.1002/aisy.202100084>
- Huang, M., Li, Z., & Zhu, H. (2022). Recent advances of graphene and related materials in artificial intelligence. *Advanced Intelligent Systems*, 4: 2200077. <https://doi.org/10.1002/aisy.202200077>
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363: 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Iqbal, A.A., Sakib, N., Iqbal, A.P., & Nuruzzaman, D.M. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, 12: 100815. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100815>
- Ji, X., Zhao, X., Tan, M. C., & Zhao, R. (2020). Artificial perception built on memristive system: visual, auditory, and tactile sensations. *Advanced Intelligent Systems*, 2: 1900118. <https://doi.org/10.1002/aisy.201900118>

- Jibrael, R. I., & Mohammed, K. A. (2016). Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. *Optik*, 127: 6384-6389. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.101>
- Jin, C., Wang, H.-T., Liu, Y.-N., Kang, X.-H., Liu, P., Zhang, J.-N., Jin, L.-N., Bian, S.- W., & Zhu, Q. (2018). High-performance yarn electrode materials enhanced by surface modifications of cotton fibers with graphene sheets and polyaniline nanowire arrays for all-solid-state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 270: 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.067>
- Jung, Y. H., Park, B., Kim, J. U., & Kim, T. I. (2019). Bioinspired electronics for artificial sensory systems. *Advanced Materials*, 31: 1803637. <https://doi.org/10.1002/adma.201803637>
- Kandasamy, S. K. (2022). Graphene oxide, Y. Al-Douri içinde, Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology Fundamentals and Applications (s. 155-172) Elsevier: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-01826-8>
- Kim, S., Roe, D. G., Choi, Y. Y., Woo, H., Park, J., Lee, J. I., Choi, Y., Jo, S. B., Kang, M. S., Song, Y. J., Jeong, S., & Cho, J. H. (2021). Artificial stimulus-response system capable of conscious response. *Science Advances*, 7:eabe3996. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abe3996>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318: 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- Kumar, A., Sharma, K., & Dixit, A. R. (2019). A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications, *Journal of Materials Science*, 54: 5992–6026. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03244-3>
- Kumar, P., Panchakarla, L.S., & Rao, C.N.R. (2011). Laser-induced unzipping of carbon nanotubes to yield graphene nanoribbons, *Nanoscale*, 3: 2127-2129. <https://doi.org/10.1039/C1NR10137D>
- Li, Y., Liao, Y., Su, Z. (2018). Graphene-functionalized polymer composites for self- sensing of ultrasonic waves: An initiative towards “sensor-free” structural health monitoring. *Composites Science and Technology*, 168: 203–213.
- Li, YS., Liao, JL., Wang, SY., & Chiang, WH. (2016). Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons, *Scientific Reports*, 6:22755. <https://doi.org/10.1038/srep22755>
- Liou, Y.-R., Lin, H.Y., Shen, T.L., Cai, S.Y., Wu, Y.H., Liao, Y.M., Lin, H.I., Chen, T.P., Lin, T.Y., & Chen, Y.F. (2019). Integration of Nanoscale and Macro-scale Graphene Heterostructures for Flexible and Multilevel Nonvolatile Photoelectronic Memory. *ACS Applied Nano Materials*, 3: 608–616. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02149>

- Liu, J., Xue, Y., & Dai, L. (2012). Sulfated graphene oxide as a hole-extraction layer in high-performance polymer solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3: 1928–1933. <https://doi.org/10.1021/jz300723h>
- Liu, L., Ma, Q., Cao, J., Gao, Y., Han, S., Liang, Y., Zhang, T., Song, Y., & Sun, Y. (2021). Recent progress of graphene oxide-based multifunctional nanomaterials for cancer treatment, *Cancer Nano*, 12:18. <https://doi.org/10.1186/s12645-021-00087-7>
- Liu, M., Yin, X., Ulin-Avila, E., Geng, B., Zentgraf, T., Ju, L., Wang, F., & Zhang, X. (2011). A graphene-based broadband optical modulator. *Nature*, 474:64–67. <https://doi.org/10.1038/nature10067>
- Marković, Z.M., Budimir, M. D., Kepić, D. P., Holclajtner-Antunović, I. D., Marinović-Cincović, M. T., Dramićanin, M. D., Spasojević, V. D., Peruško, D. B., Špitalský, Z., Mičušík, M., Pavlović, V. B., & Todorović-Marković, B. M. (2016). Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene, *Royal Society of Chemistry Advances*, 6: 39275-39283. <https://doi.org/10.1039/C6RA04250C>
- Ma, W., Chen, S., Yang, S., Chen, W., Weng, W., Cheng, Y., & Zhu, M. (2017). Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor based on transition metal oxide nanorods/reduced graphene oxide hybrid fibers with high energy density. *Carbon*, 113: 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.051>
- Meng, Y., Jin, L., Cai, B., & Wang, Z. (2017). Facile fabrication of flexible core-shell graphene/conducting polymer microfibers for fibriform supercapacitors. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7: 38187–38192. <https://doi.org/10.1039/C7RA06641D>
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S.-J., Lee, W. R. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>
- Mittal, G., Rhee, K. Y., Mišković-Stanković, V., & Hui, D. (2018). Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications, *Composites Part B: Engineering*, 138: 122-139. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.028>
- Mukherjee, S., Bytesnikova, Z., Ashrafi, A. M., Adam, V., & Richtera L. (2020). Graphene Oxide as a Nanocarrier for Biochemical Molecules: Current Understanding and Trends, *Processes*, 8: 1636. <https://doi.org/10.3390/pr8121636>
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva I.V., Dubonos, S.V., & Firsov, A.A. (2005). Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Novoselov, K.S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S.V., Stormer, H.L., Zeitler, U., Maan, J.C., Boebinger, G.S., Kim, P., & Geim, A.K. (2007). Room-tem-

- perature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315:1379-1379. <https://doi.org/10.1126/science.1137201>
- Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32: 335-349. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)
- Othman, N. H., Ismail, M. C., Mustapha, M., Sallih, N., Kee K. E., & Jaal, R. A. (2019). Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 135: 82-99.
- Pei, S., & Cheng, HM. (2012). The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50: 3210-3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Peplow, M. (2013). Graphene: The quest for supercarbon, *Nature*, 503: 327–329. <https://doi.org/10.1038/503327a>
- Pham, C.V., Eck, M., Krueger, M. (2013). Thiol functionalized graphene oxide as a base material for novel graphene-nanoparticle hybrid composites, *Chemical Engineering Journal*, 231: 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.007>
- Qiao, Y., Li, X., Wang, J., Ji, S., Hirtz, T., Tian, H., Jian, J., Cui, T., Dong, Y., Xu, X., Wang, F., Wang, H., Zhou, J., Yang, Y., Someya, T., & Ren, T. L. (2022). Intelligent and multifunctional graphene nanomesh electronic skin with high comfort. *Small*, 18: 2104810. <https://doi.org/10.1002/smll.202104810>
- Robinson, J. T., Perkins, K., Snow, E. S., Wei, Z., & Sheehan, P. E. (2008). Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano Letters*, 8: 3137–3140. <https://doi.org/10.1021/nl8013007>
- Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A., & Al-Nasrallah, E. (2020). Chemical vapour deposition of graphene—synthesis, characterisation, and applications: A review, *Molecules*, 25: 3856. <https://doi.org/10.3390/molecules-25173856><https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.030>
- Seyedin, S., Zhang, P., Naebe, M., Qin, S., Chen, J., Wang, X., & Razal, J.M. (2019). Textile strain sensors: A review of the fabrication technologies, performance evaluation and applications. *Materials Horizons*, 6: 219–249. <https://doi.org/10.1039/C8MH01062E>
- Sharma, D., Kanchi, S., Sabela, M. I., & Bisetty, K. (2016). Insight into the biosensing of graphene oxide: Present and future prospects, *Arabian Journal of Chemistry*, 9: 238-261. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2015.07.015>
- Singh, E., Meyyappan, M., Nalwa, H.S. (2017). Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9: 34544– 34586. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07063>
- Singh, V., Joung, D., Zhai L., Das S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56: 1178–1271. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>
- Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng S., Liu B., & Sun, L. (2019). Synthesis,

- properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites, *Nano Materials Science*, 1: 31-47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
- Sun, L., Li, Q., Ren, H., Su, H., Shi, Q.W., & Yang, J. (2008). Strain effect on electronic structures of graphene nanoribbons: A first-principles study. *The Journal of Chemical Physics*, 129:074704. <https://doi.org/10.1063/1.2958285>
- Sun, Y., Lin, Y., Zubair, A., Xie, D., & Palacios, T. (2021). WSe₂/graphene heterojunction synaptic phototransistor with both electrically and optically tunable plasticity. *2D Materials*, 8: 035034. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abfa6a>
- Su, Y., Zhang, Y., Zhuang, X., Li, S., Wu, D., Zhang, F., & Feng, X. (2013). Low- temperature synthesis of nitrogen/sulfur co-doped three-dimensional graphene frameworks as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 62: 296-301. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.067>
- Thomas, H.R., Marsden, A.J., Walker, M., Wilson, N.R., & Rourke, J. P. (2014). Sulfur-functionalized graphene oxide by epoxide ring-opening. *Angewandte Chemie*, 53: 7613 -7618. <https://doi.org/10.1002/anie.201404002>
- Tian, W., Liu, X., & Yu, W. (2018). Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: A review. *Applied Sciences*, 8: 1118. <https://doi.org/10.3390/app8071118>
- Tsetseris, L., & Pantelides, S. T. (2011). Graphene nano-ribbon formation through hydrogen-induced unzipping of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 99: 143119. <https://doi.org/10.1063/1.3648105>
- Urade, A. R., Lahiri, I., & Suresh, K.S. (2023). Graphene properties, synthesis and applications: A review, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 75: 614–630. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>
- Wang, T., Wang, Z., Salvatierra, R.V., McHugh, E., & Tour, T.M. (2020). Top-down synthesis of graphene nanoribbons using different sources of carbon nanotubes, *Carbon*, 158: 615-623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.033>
- Wang, W., Han, B., Zhang, Y., Li, Q., Zhang, Y. L., Han, D. D., & Sun, H. B. (2021). Laser-induced graphene tapes as origami and stick-on labels for photothermal manipulation via marangoni effect. *Advanced Functional Materials*, 31: 2006179. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006179>
- Wei, P., Zhu, Z., Song, R., Li, Z., & Chen, C. (2019). An ion-imprinted sensor based on chitosan-graphene oxide composite polymer modified glassy carbon electrode for environmental sensing application. *Electrochimica Acta*, 317: 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.136>
- Yun, Y.J., Hong, W.G., Choi, N.-J., Kim, B.H., Jun, Y., & Lee, H.-K. (2015). Ultrasensitive and highly selective graphene-based single yarn for use in wearable gas sensor. *Scientific Reports*, 5: 10904. <https://doi.org/10.1038/>

srep10904

- Zhang, M., Wang, X., Yang, T., Zhang, P., Wei, X., Zhang, L., & Li, H. (2020). Polyaniline/graphene hybrid fibers as electrodes for flexible supercapacitors. *Synthetic Metals*, 268: 116484. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116484>
- Zhang, S., Guo, J., Liu, L., Ruan, H., Kong, C., Yuan, X., Zhang, B., Gu, G., Cui, P., Cheng, G., & Du, Z. (2022). The self-powered artificial synapse mechanotactile sensing system by integrating triboelectric plasma and gas-ionic-gated graphene transistor. *Nano Energy*, 91: 106660. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106660>
- Zheng, QF., Guo, Y., Liang, Y., & Shen, Q. (2020). Graphene Nanoribbons from Electrostatic-Force-Controlled Electric Unzipping of Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Applied Nano Materials*, 3: 4708–4716. <https://dx.doi.org/10.1021/acsanm.0c00710>
- Zheng, X., Yao, L., Qiu, Y., Wang, S., & Zhang, K. (2019). Core–sheath porous polyaniline nanorods/graphene fiber-shaped supercapacitors with high specific capacitance and rate capability. *ACS Applied Energy Materials*, 2: 4335–4344. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00558>
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K., J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A., & Ruoff, R. S. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332: 1537-1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for Ultracapacitors. *Carbon*, 48: 2118-2122. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.001>

”

BÖLÜM 2

AMONYAĞIN HİDROJEN TAŞIYICI OLARAK KULLANIMI

Ayşegül AŞKIN¹

¹ Prof. Dr., Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik
Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü ORCID: 0000-
0002-5781-3905

1.Giriş

Son yıllarda karbondioksit (CO_2) gibi sera gazlarının açığa çıkmasının neden olduğu küresel ısınmanın etkilerinden kaynaklı çevresel sorunlarla mücadelede hidrojen ekonomisine odaklanılması zararlı emisyonların azaltılmasında temel stratejilerden biri olmuştur (Lan vd., 2012). 2017’de kurulan Karbon Nötrlüğü Koalisyonu (Carbon Neutrality Coalition), ulusal sera gazı emisyonlarını 2050 yılına kadar sıfıra indirmeyi taahhüt etmiştir. Bu koalisyon Paris Anlaşması’nın uzun vadeli hedeflerine ulaşmak için iddialı iklim stratejileri geliştirmeyi kabul eden bir grup öncü ülkeyi bir araya getirmiştir.

Elektrikli araçlara güç sağlamak amacıyla hidrojen (H_2) yakıt hücrelerinin kullanılması ile son kullanıcıda sıfır emisyona ulaşılması hedeflenmektedir. Ancak, hidrojenin depolanma zorluğu dünya çapında odaklanılması gereken bir sorundur. Hidrojen fiziksel ve kimyasal yöntemle depolanabilir. Fiziksel depolama sıvı hidrojen veya sıkıştırılmış hidrojen şeklinde olur. Sıkıştırılmış hidrojen hacim fazlalığı, sıvı hidrojen ise kaynama sızıntısı sorunları yaratır.

Metal hidritler, kompleks hidritler, organik-inorganik framework vb. potansiyel katı hidrojen depolama malzemeleri, araştırmacılar tarafından detaylı olarak araştırılmıştır (Grochala ve Edwards, 2004; Satyapal vd., 2007; Eberle vd., 2009; Graetz, 2009; Murray vd., 2009; Hu ve Zhang, 2010; Jain vd., 2010; Lim vd., 2010; Kojima, 2019). Hidrojen ayrıca amonyak, metanol veya metan gibi hidrojen içeren kimyasallarda da dolaylı olarak depolanabilir.

Amonyak (NH_3) karbon içermeyen kimyasal enerji taşıyıcısıdır. Amonyak bazlı diğer karbon içermeyen maddeler hidrazin, amonyak boran, metal amin tuzlarıdır. Amonyum karbonat, amonyum bikarbonat ve üre gibi hem amonyak hem de karbon içeren potansiyel hidrojen taşıyıcı olabilen bazı kimyasallar da vardır. Bu kimyasallardaki karbonun yarattığı karbondioksit emisyonu sorunu büyük ölçüde bu kimyasalların sentezinde kullanılan karbonun kaynağına da bağlıdır. Biyokütle amonyum karbonat ve ürenin sentezi için gerekli iyi bir karbon kaynağıdır. Karbon kaynağı biyokütle veya karbondioksit yakalama kaynaklı ise burada karbondioksitin tasarrufu önemlidir (Lan et al, 2012).

Dünya genelinde üretilen amonyağın %80’inden fazlası tarımda (üre ve amonyum tuzları şeklinde) gübre olarak kullanılmaktadır. Nitrik asit üretimi, poliamidlerin üretimi, çeşitli farmasötik ve temizlik ürünlerinin üretimi amonyağın diğer kullanım alanlarıdır (Bazzanella vd., 2017; Jabarivelisdeh vd., 2022)

Sentezlenen amonyak düşük karbon ekonomisi için ideal bir enerji vektörüdür. Amonyakın enerji vektörü olarak kullanılmasının düşük maliyet ve depolama kolaylığı gibi çeşitli avantajları vardır. Amonyak sentezi için en yaygın yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren ve büyük miktarda fosil enerji tüketen Haber-Bosch sürecidir (Tawalbeh vd., 2022). Biyokütleinin gazlaştırılması ile sentez gazı üretilir (H_2 ve CO). Amonyak, hidrojen ve havadan ayrıştırılan azot ile Haber-Bosch süreci ile sentezlenir. Haber-Bosch süreci yaygın olarak amonyak üretiminde kullanılan olgun bir teknolojidir (Feibelman, 2005). 2019 yılında dünya çapında amonyak üretimi 235 Mt'a ulaşmıştır. Bu üretim için gerekli hidrojenin yaklaşık %4'ü elektrikten üretilmiştir ve bu da kısmen fosil yakıtların yakılmasıyla elde edilmiştir (Ghavam vd., 2021). Doğal gazın hidrojene dönüşümü %65-75 civarında enerji tasarrufu sağlarken doğal gazın amonyağa dönüşümü biraz daha düşük (%60-65 oranında) enerji tasarrufu sağlar (Abbas ve Daud, 2010; Lan vd., 2012). Yeşil amonyak üretmek için mevcut amonyak tesisleri yeşil hidrojen kullanımına geçebilir veya yeni tesisler kurulabilir.

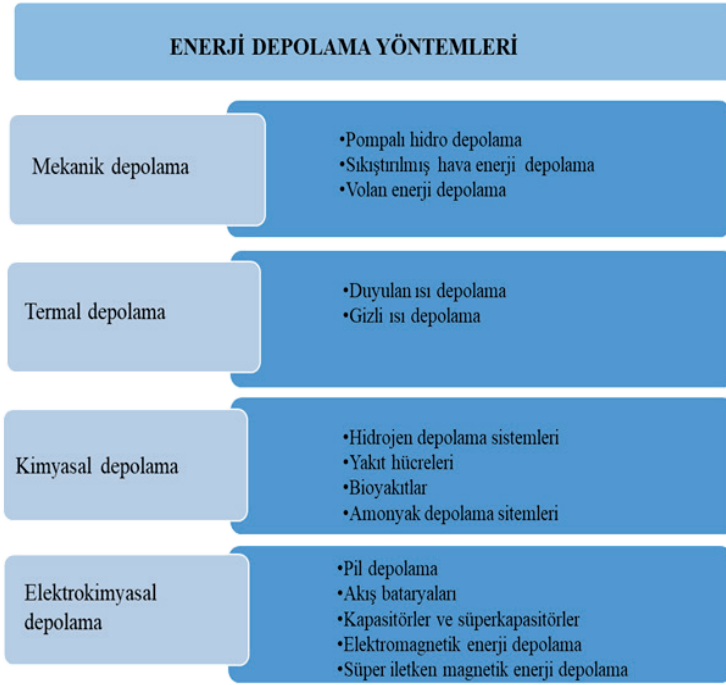
Bu çalışmanın amacı, çevresel sürdürülebilirlik için düşük karbonlu enerji taşıyıcısı olarak amonyağa dikkat çekmek ve hidrojen ekonomisine geçişte karbon ayak izini düşüren kritik bir çözüm olarak amonyağı ön plana çıkarmaktır.

2. Enerji Depolama Yöntemleri

Enerji depolama amacıyla başlıca mekanik, termal, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler olarak sınıflandırılan pek çok yöntem kullanılmaktadır (Şekil 1).

Enerji depolama teknolojileri, birkaç saniyeden birkaç güne kadar değişen aralıkta enerji sağlayabilmektedir. Enerji depolama sistemleri depolama süresi temel alınarak, kısa süreli ve uzun süreli depolama sistemleri olarak da sınıflandırılabilir.

Kimyasal depolama yöntemleri kimyasal tepkimeler vasıtası ile enerjinin depolandığı ve serbest bırakıldığı yöntemlerdir. Diğer depolama yöntemlerine göre kolay taşınabilirlik, yüksek özgül enerji değerleri ve ortamın uzun süre stabil kalması gibi bazı avantajlara sahiptir (Tawalbeh vd., 2022).



Şekil 1. Enerji depolama yöntemleri (Alami, 2020)

Tipik bir hidrojen depolama sisteminde, elektrokimyasal bir dönüştürücü olan elektrolizer tarafından elektrik yardımı ile suyu oluşturan oksijen ve hidrojen atomları ayrıştırılır ve hidrojen tanklarda depolanır. Hidrojen, diğer yakıtlara göre birim kütle başına daha yüksek bir kimyasal enerjiye (üst ısı değeri: $141,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$; alt ısı değeri: $120,0 \text{ kJ.kg}^{-1}$) sahiptir (Van Wylen ve Sonntag, 1986). Moleküler hidrojenin bağlarında depolanan kimyasal enerjiye yanma yoluyla ulaşılır ve serbest bırakılır. Bu reaksiyonun ürünü su buharı olduğundan hidrojen, fosil yakıtlara karşı temiz bir alternatif yakıt olarak değerlendirilmektedir. Ancak, hidrojenin yaklaşık %95'inin fosil yakıtlardan gelmesi nedeniyle hidrojenin temiz enerji durumu sorgulanmaktadır. Her ne kadar güneş enerjisi kullanarak suyun elektrolizi ile yenilenebilir ve temiz hidrojen üretmek mümkünse de bu teknoloji şu anda laboratuvar ölçekli sistemlerle sınırlıdır (Kalogirou vd., 2016; Bhosale vd., 2017). Bu şekilde üretilen hidrojen emisyon ve sera gazları üretimine sebep olmadığı için yeşil hidrojen olarak adlandırılır. Fosil yakıtlardan elde edilen hidrojen ise “mavi hidrojen” olarak isimlendirilir. Bu proses özellikle karbondioksit tutma fonksiyonu ile üretildiği için “mavi hidrojen” olarak adlandırılmıştır. Hidrojen üretiminde özellikle karbondan arındırılmış bir süreç emisyon oranlarında azalma açısından oldukça önemlidir.

Hidrojenin ucuz ve güvenli şekilde depolanması ve taşınmasındaki zorluklar onu çoğu uygulama için birincil enerji kaynağı olarak kullanılmasını olumsuz şekilde etkilemektedir. Hidrojen boru hatları, tüp römorkları, gaz formunda silindirler ve sıvı formda kriyojenik tanklarla taşınabildiğinden kapsamlı bir dağıtım ağı gerektirir. Hidrojenin enerji kapasitesi yüksek olmasına rağmen enerji yoğunluğu düşüktür. Düşük enerji yoğunluğunun arttırılması, sıkıştırılması ve sıvılaştırılması ile mümkündür, ancak bu süreç oldukça masraflıdır (Gerboni ve Salvador, 2009).

Hidrojenin enerji üretimi ve depolanması amacıyla daha verimli kullanılmasını sağlamak için farklı çözümler üretilmiştir. Örneğin, depolama ve taşıma sorunların üstesinden gelmek amacıyla hidrojeni kimyasallar/yakıtlara dönüştürecek çok sayıda reaksiyon önerilmiştir. Enerjiden gaza dönüştürme (The power-to-gas method) yöntemi ile hidrojen ve karbondioksit (endüstriyel atıklardan toplanır veya havadan ayrıştırılır) metana, enerjiden sıvıya dönüştürme yöntemi ile metanole dönüştürülür. Bu yakıtların ana yanma ürünü olan karbondioksit tekrar yakıt stoğunu tazelemek için kullanılır (Tawalbeh vd., 2022).

Hidrojen depolama yöntemleri genel olarak iki kategoriye ayrılabilir; fiziksel (gaz ve sıvı halde) ve malzeme bazlı depolama. Gaz hali depolama genellikle 350-700 bar'lık yüksek basınçlı tanklarda yapılabilirler. Hidrojenin kaynama noktası 252,8°C dir. Kaynama noktası sıcaklığından dolayı sıvı hidrojenin depolanması için kriyojenik soğutma yöntemleri gerektirir (Emeksiz ve Kara, 2022; Energy Efficiency & Renewable Energy)

3.Amonyakın Depolama ve Taşınma Avantajları

Amonyak 1 MPa ve 25 °C de kolaylıkla sıkıştırılarak sıvılaştırılır ve ağırlıkça %17,6 hidrojen içerir, bu da onu yoğun bir hidrojen depolama ortamı yapar. Hafif basınç (10 bar) veya düşük sıcaklık (-33°C) altındaki bir sıvıdır. Sıvılaştırma için son derece düşük sıcaklıklar (-253°C) gerektiren hidrojenin daha kolay sıvılaştırılabilir. Bu durum gaz halindeki hidrojene kıyasla taşımayı kolaylaştırır. Endüstrilerde yaygın olarak kullanıldığından amonyakın depolanması ve taşınması için kurulu bir altyapı mevcuttur.

Hidrojenin yakıt olarak kullanılması, fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişte önemli bir yoldur. Amonyak, teorik hidrojen dönüşüm verimliliği %89,3 olan ve hidrojene kıyasla daha az yanıcı olan bir maddedir. Amonyak uzun depolama süreleri boyunca stabil kalır. Amonyak, hidrojenin dolaylı olarak güvenli ve etkin depolanması ve taşınması amacıyla kolaylıkla sıvılaştırılarak taşınabilir (Kojima ve Yamaguchi, 2020).

Amonyak doğada sadece tuzları halinde bulunur ve bitkinin ihtiyaç duyduğu önemli bir azot taşıyıcısıdır. Endüstriyel atık gazlardaki amon-

yum tuzları da yeryüzünde biriken azota önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Amonyak önemli bir azot taşıyıcısı olduğu kadar aynı zamanda önemli bir hidrojen taşıyıcısıdır. Amonyakın kimyasal formülü her bir azot atomu için üç hidrojen atomu içermektedir. Ayrıca sıvı amonyak sıvı hidrojenen %50 daha fazla özgül enerji yoğunluğuna (5.15 kWh.kg^{-1}) sahiptir ve depolama açısından hidrojene göre avantajlıdır. Bu sebeple önde gelen düşük sıcaklıktaki sıvı yakıtlardan biri olarak görülmektedir (Tawalbeh vd., 2022).

Amonyak, hidrojen taşıyıcısı olarak, doğrudan yanmalı motorlarda yakıt kaynağı olarak, yakıt hücrelerindeki amonyak uygulamalarında, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarla kendisini oluşturan elementlere döngüsel ayrıştırılması ve tekrar birleştirilmesi gibi farklı enerji dönüşüm süreçlerinde kullanılmaktadır.

Maliyetinin düşük olması, yangınlık risklerinin çok fazla olmaması, kolay sızıntı tespiti, geleneksel yakıtların yanma ürünü olan karbondioksitten kaynaklı küresel ısınmanın neden olduğu çevresel sorunlara neden olmaması gibi avantajlar amonyağı enerji depolama için çekici bir hale getirmektedir.

Amonyakın hidrojen taşıyıcısı olarak ekonomik açıdan uygulanabilirliği birçok değerlendirmenin konusu olmuştur. Araştırmalar, amonyağın daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ve yerleşik depolama altyapısı nedeniyle doğrudan hidrojen taşımacılığına kıyasla daha düşük taşıma maliyeti sunduğunu gösteriyor. Bu çalışmalar, özellikle büyük ölçekli hidrojen depolama ve dağıtımı için amonyak bazlı sistemlerin ölçeklenebilirliğini vurgulamaktadır (Hasan vd., 2020).

Amonyakın karbondioksit içermeyen hidrojen taşıyıcı olarak kullanımına dikkat çekmek için, Japonyada Temiz Yakıt Amonyak Derneği (Clean Fuel Ammonia Association (CFAA)) kurulmuştur. Amonyakın üretimi, kullanımı, depolanması ve taşınmasına yönelik araştırmalar ve geliştirmeler pek çok ülkede devam etmektedir (Ammonia Energy Association).

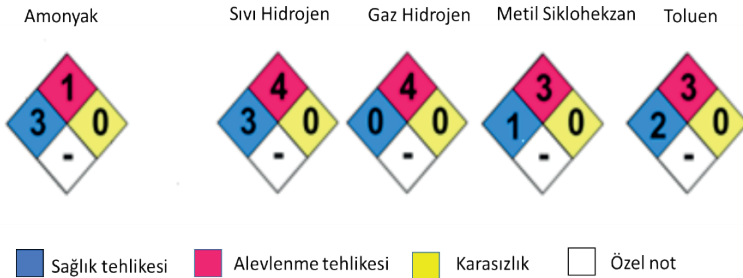
Avrupa Deniz Güvenliği Ajansının (European Maritime Safety Agency, 2022) “denizcilikte biyoyakıtların potansiyeline ilişkin güncelleme raporu”nda dünya genelinde büyük yeşil amonyak projelerinin yıllık 133 Mt. üretim kapasitesine ulaştığı bildirilmiştir. Avrupa Birliği tarafından finanse edilen Ship FC projesi gibi projeler, gemilerde verimli bir şekilde hidrojen üretebilen merkezi olmayan amonyak reformerlerine odaklanarak, gemiler için amonyakla çalışan yakıt hücrelerini göstermeyi amaçlamaktadır. Denizcilik sektörü, çoğunlukla giderek katılan hava emisyonları kısıtlamaları ve iklim mevzuatı nedeniyle bir dizi önemli zorlukla karşı karşıyadır. Raporda sektörde geniş yelpazedeki teknolojiler ve yakıt çözümleri arasında susuz amonyak uzun vadeli potansiyel bir yakıt olarak tanımlanmış,

pazara nispeten hızlı bir şekilde girebileceği ve sıfır veya sıfıra yakın bir karbon çözümü sunabileceğine değinilmiştir. Yine bu raporda denizcilik paydaşlarına bilinçli düzenleme ve yatırım yapmaları için gerekli bilgileri sağlamak amacıyla deniz yakıtı olarak amonyağın kullanım özellikleri, üretimi, uygunluğu ve sürdürülebilirliği hakkında bilgi verilmektedir. Ayrıca, tekno-ekonomik bir değerlendirme ve ticari durumu inceleyen bir dizi ayrıntılı risk temelli vaka çalışması yapılmış, amonyağın deniz yakıtı olarak kullanılmasının güvenlik açısından sonuçlarına dikkat çekilmiştir.

4.Amonyakın Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Tehlike Sınıflandırması

Amonyak üretim tesislerine talep artmaktadır. Ancak büyük üretim tesisleri için güvenlik protokolleri ve düzenlemeler gereklidir. Amonyakın yangınlık tehlikesi düşük, toksisite ise yüksektir (Kojima, 2024).

Amerika Birleşik Devletleri Milli Yangından Korunma Kurumu, acil müdahale sırasında maddelerin tehlikelerini tanımlamak için NFPA 704 (National Fire Protection Association 704); tehlikeli madde standart işaretleme sistemini kurmuştur. Yangın karosu veya tehlike karosu olarak bilinen işaret maddelerin özelliklerini belirten dört bölmeden oluşmaktadır. kırmızı “yanıcı”, mavi “sağlığa zararlı”, sarı “kimyasal tepkime ihtimali (kararsızlık)” ve beyaz “özel tehlike durumunun (oksidan, asit, alkali, aşındırıcı, radyoaktif, suyla kararsız)” belirtir. Beyaz haricindeki renkli alanlar 0 (tehlikesiz normal madde) 4 (ciddi tehlike)’e kadar beş seviyeyi gösterir. Şekil 2 de bazı hidrojen enerji taşıyıcılarının yangın karosu işaretlerinin karşılaştırması verilmiştir. Amonyakın alevlenme riski sıvı ve gaz hidrojenle karşılaştırıldığında daha azdır. Amonyak esas olarak göz ve solunum yolu tahrişi gibi yüksek sağlık tehlikesi yaratmaktadır. Amonyakın sağlık tehlike riski sıvı hidrojenle aynı seviyededir (3). Sıvı hidrojenin oksijen eksikliğinden dolayı boğulma ve donma tehlikesi riski bulunmaktadır. Bununla birlikte gaz hidrojenin sağlık riski sıfırdır.



Şekil 2. Hidrojen taşıyıcısı organiklerin yangın karoları (Cameo Chemicals)

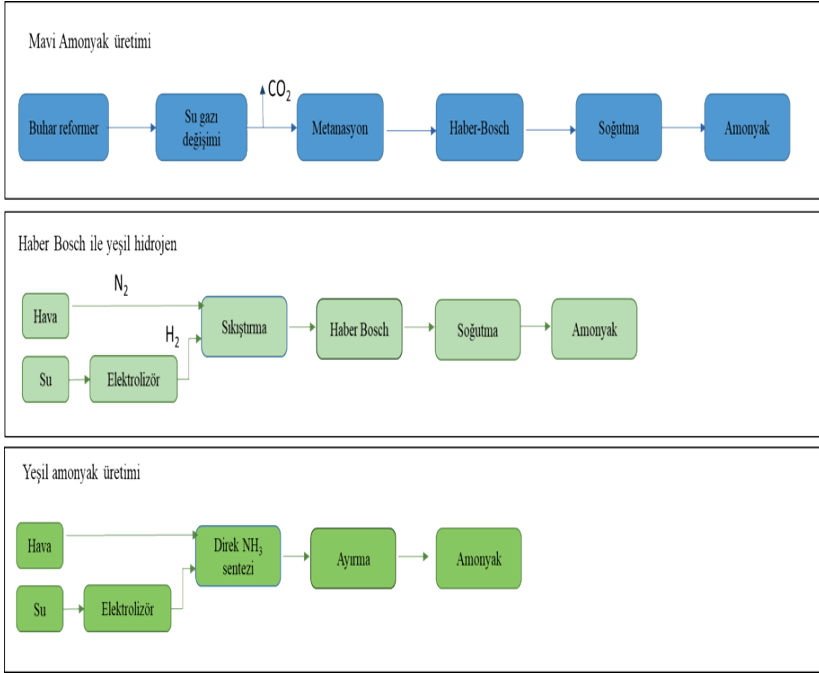
5.Çevresel Sürdürülebilirlik Açısından Amonyakın Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Avantajları

Amonyak (NH_3), çevresel sürdürülebilirlik açısından hidrojen taşıyıcısı olarak önemli avantajlar sunar. Amonyak, yanma ya da yakıt hücresinde kullanıldığında yalnızca su (H_2O) ve azot (N_2) üretir. Karbondioksit salınımı yapmaz. Fosil yakıtlara kıyasla düşük karbonlu bir alternatif sunarak enerji sektöründeki çevresel baskıyı azaltır. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak yapılan “yeşil amonyak” üretimi, karbon salınımını daha da düşürerek çevresel etkileri minimize eder. Amonyak, 33°C ’de sıvılaştırılabilir ve mevcut sıvı taşıma altyapılarıyla güvenli bir şekilde taşınabilir. Bu, hidrojenin sıkıştırılması ya da kriyojenik depolama zorunluluklarına kıyasla enerji tüketimini azaltır (Yüzbaşıoğlu vd., 2021, Tawalbeh vd., 2022). Hidrojenin gaz formunda taşınmasına kıyasla amonyağın taşınması ve depolanması daha az enerji gerektirir (Lan vd., 2012). Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektriği amonyak üretimi için kullanmak, bu enerjinin uzun süreli depolanmasını ve kullanılmasını sağlar. Yenilenebilir enerji ile üretilen amonyak, kolay taşınabilir bir enerji kaynağı olarak küresel enerji ticaretini destekleyerek fosil yakıtların yerini alabilir. Amonyakın yakılması veya yakıt hücrelerinde kullanılması, azot oksit (NO_x) gibi kirleticilerin açığa çıkmasına neden olsa da uygun katalizörler kullanılarak düşük düzeyde olan bu salınımlar tamamen kontrol edilebilir. Amonyak, tarım sektöründe gübre olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple, doğrudan fosil yakıt kullanımından kaynaklanan toprak ve su kirliliği, amonyak kullanımında görülmez. Enerji taşıyıcısı olarak kullanımı, azot döngüsüne dahil edilebilir, böylece sürdürülebilir bir kaynak yönetimi sağlanır (Negro vd., 2023). Kullanılmış amonyak, yeniden enerji üretimi veya diğer endüstriyel süreçlerde geri dönüştürülebilir. Deniz taşımacılığında amonyak kullanımı, gemi yakıtlarının sebep olduğu karbon emisyonlarını büyük ölçüde azaltabilir (Kojima, 2024).

6.Yeşil Amonyak Üretimi

Yenilenebilir enerji kaynaklarıyla üretilen yeşil amonyak, sürdürülebilir hidrojen depolama ve taşıma için umut verici bir çözüm sunmaktadır. Amonyak sentezi verimliliğini artırmak ve enerji tüketimini azaltmak için yeni katalizörler, malzemeler ve stratejilere odaklanan çalışmalar giderek artmaktadır.

Mavi ve yeşil amonyak üretimi, emisyon yoğunluklu geleneksel amonyak üretimine düşük karbonlu alternatif üretim yöntemleri olarak önerilmektedir. Yeşil ve mavi amonyak üretimi kullanılan hidrojen üretim yöntemine göre farklılık gösterir (Şekil 3). Yeşil amonyak suyun elektrolizinden üretilir ve neredeyse sıfır karbondioksit açığa çıkar. Mavi amonyak, doğal gaz başta olmak üzere fosil yakıtlar kullanılarak, karbon yakalamasının da eklenmesiyle geleneksel yolla üretilir (Mayer vd., 2023).



Şekil 3. Amonyak üretim teknolojileri (Ahmed vd., 2024).

Araştırmacılar, Haber-Bosch süreci gibi geleneksel yöntemlere kıyasla amonyak sentezini daha verimli hale getirerek enerji maliyetlerini düşüren yöntemler geliştirmeye odaklanmıştır. Hidrojen ekonomisindeki rolü önemli olan bu çalışmalar aşağıdaki başlıklarda detaylandırılmıştır.

6.1. Elektrokatalitik ve fotokatalitik azot indirgeme

Amonyakın elektrokatalitik ve fotokatalitik olarak eldesinde kullanılan elektrokatalizörler ve fotokatalizörler üzerine yapılan araştırmalar enerji tüketimini azaltmaya yönelik yeni yaklaşımları vurgulamaktadır. Çalışmalarda özellikle metal ve metal olmayan katalizörler ve ılımlı koşullarda azot fiksasyonunun verimliliğini önemli ölçüde artıran, dolayısıyla enerji kullanımını azaltan fotokatalitik malzemelerdeki gelişmeler tartışılmaktadır (Ismael ve Wark, 2024).

Fotokatalitik azot fiksasyonu üzerine yapılan son çalışmalar, fotokatalistlerin güneş ışığı altında azotu amonyağa indirgeme verimliliğini arttırmada önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Katalitik bölgeleri artıran ve azot moleküllerinin aktivasyonunu artıran yeni fotokatalitik malzemeler geliştirilmiştir. Bu gelişmeler, yenilenebilir güneş enerjisini kullanarak amonyak sentezi için daha sürdürülebilir ve enerji açısından verimli bir yol sunmaktadır.

Bu araştırmacılarından Lin ve ark. (2022) çalışmalarında katalizörleri ve sentez verimliliklerini karşılaştırarak azotun amonyağa indirgenmesinde elektrokatalizörler ve fotokatalizörlerdeki gelişmeleri vurgulamış ve katalitik aktiviteyi iyileştirmeye yönelik yöntemleri tartışmışlardır.

Li ve ark. (2023) makalelerinde iyon katkılama, heterobağlantı (heterojunction) yapısı ve tek atomlu katalizörler gibi katalizör performansını iyileştirmeye yönelik stratejilerle birlikte, fotoelektrokatalitik (PEC) amonyak sentezindeki en son gelişmeleri derlemiştir.

Han ve arkadaşlarının (2021) yaptığı inceleme çalışmasında fotokatalitik amonyak sentezindeki zorluklara ve ilerlemelere odaklanılmakta olup, verimliliği ve seçiciliği artırmada yüzey ve arayüzey mühendisliğine vurgu yapılmaktadır.

6.2. Lityum aracılı süreçler yoluyla elektrokimyasal sentez

Geleneksel amonyak sentezi yöntemindeki denge kısıtlamalarını bertaraf etmek amacıyla, lityum kullanılarak azot moleküllerinin aktive edildiği elektrokimyasal süreçlerin önerildiği çalışmalar yapılmaktadır. Bu yaklaşım, lityumun indirgenmesi için gereken yüksek elektrik potansiyelleri nedeniyle endüstriyel uygulama için henüz uygun olmasa da, amonyakın verimli bir şekilde üretilmesi için umut vaat ederek daha düşük enerji girdileriyle sürdürülebilir amonyak üretiminin sağlanmasında önemli bir rol oynayabilir (Andersen vd., 2020; Krishnamurthy, 2020; Gomez ve Garzon, 2021; Suryanto vd., 2021; Cai vd., 2023).

6.3. Fosfat elektrolitleri kullanılarak elektrokimyasal amonyak sentezi

Bu süreç fosfat iyonu bazlı elektrolitler kullanılarak (örn $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$) elektrokimyasal amonyak sentezi olup, elektroliz temelli azot ve su kullanılarak amonyak üretimini içerir. Fosfat elektrolitleri, reaksiyon sırasında protonların (H^+) iletilmesine yardımcı olur ve bu da nitrürleşme reaksiyonunun verimliliğini artırır. Son zamanlarda, azot ve su (hidrojen yerine) elektrolizi ile amonyak sentezinde hidrojen üretim adımını atladığından büyük ilgi görmüştür. Güneş, rüzgar veya denizcilik gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektrikle bu süreç karbondioksit emisyonlarını azaltmak açısından caziptir. Fosfat elektrolitlerinin yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösteriler, Fosfat elektrolitlerinin proton iletme kapasitesi azotun indirgenmesi sırasında hidrojen iyonlarının kolayca hareket etmesini sağlar. Bu sayede düşük voltaj altında amonyak sentezi gerçekleşir bu sayede geleneksel Haber-Bosch sürecine kıyasla daha düşük enerji tüketimi sağlar.

Fosfat elektrolitlerinin etkinliği ve verimi doğru elektrot malzemelerinin seçimi, proton kaynağının stabilitesi ve elektrot yüzeyinin korun-

masına bağlıdır. Bu tür elektrokimyasal sistemlerin endüstriyel ölçeklere taşınabilmesi için optimizasyon çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Garagounis vd., 2014; Imamura ve Kubota, 2019; Kubota, 2023; Liao vd.,2024.)

6.4. Amonyak sentezi için hidrojen geçirgen membranlar

Bazı çalışmalar, elektrokimyasal amonyak sentez hücrelerine hidrojen geçirgen membranları dahil etmiştir. Bu membranlar, su elektrolizinden üretilen hidrojen iyonlarının geçmesine ve bir katalizör üzerinde (rutenyum, paladyum, palladium/gümüş gibi) azot ile reaksiyona girerek amonyak üretmesine izin verir. Bu yöntem orta sıcaklıklarda (~250°C) çalışır ve geleneksel amonyak sentezine göre enerji açısından daha verimli bir alternatif sunar. Bu konuda yapılan çalışmalar Hidrojen geçirgen membranların özelliklerini, performansını, zorluklarını ve bunların verimli amonyak sentezi için elektrokimyasal reaktörlere entegrasyonunu açıklamaya yoğunlaşmıştır (Song ve Hu, 2007; Weng vd., 2021; Nagaishi vd., 2023, Kubota, 2023).

7.Amonyagin Hidrojene Parçalanması

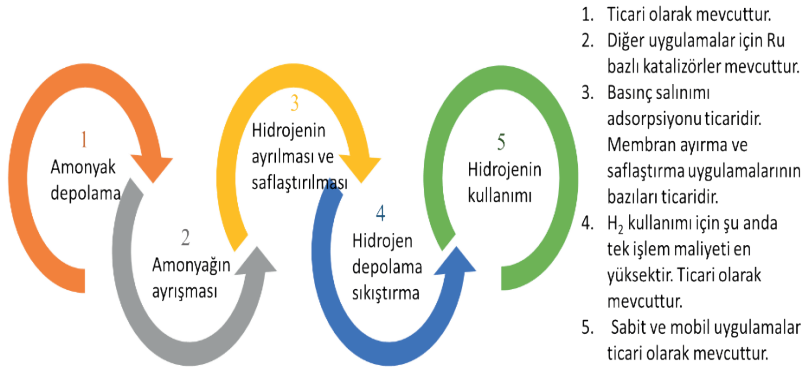
Amonyaktan katalitik ve elektrokimyasal olarak hidrojen üretme yöntemleri üzerine yapılmış çalışmalarda özellikle katalitik malzemeler ve reaktör tasarımıındaki gelişmelerin yanı sıra amonyak parçalama verimliliğini artırmadaki zorluklar tartışılmaktadır. Aynı zamanda, üretim maliyetleri ve ölçeklendirme potansiyeli de dahil olmak üzere, hidrojen depolamak için amonyak kullanmanın ekonomik yönlerine de değinilmektedir (Lamb vd., 2019; Huang vd., 2022; Sun vd., 2022).

Hidrojen eldesi için katalitik olarak amonyagin ayrışması, amonyak sentezinin tersidir ($2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) ve endotermik bir süreçtir ($\Delta H=91,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Katalizör eşliğinde atmosferik basınçta ve 400 °C sıcaklıkta %99 verime ulaşılır (Sun vd., 2022). ΔH 'si toplam enerji değişimidir ve katalitik reaksiyonun basamaklı gerçek sürecini temsil etmez. Deneyisel olarak NH_3 sentez ve bozunma hızlarının (heterojen katalizörlerin çoğunda), öncüllerin ve ürünlerin katalizör yüzeyine kimyasal adsorpsiyonunun enerji düzeyini belirten Sabatier kuralına (Sabatier, 1920) uyduğu bulunmuştur. Bu kural, bir katalizörün aktivitesi ile reaktanların yüzeyini bir miktar kaplamasını sağlamak için yeterli adsorpsiyon enerjisi arasında bir uyum olduğunu gösterir. Her ne kadar ayrışma tepkimesi basamakları Sabatier kuralına uysa da her malzeme farklı sayıda ve türde aktif bölgeye sahip olduğundan, bu durum heterojen katalizörlerin aktifliklerinin karşılaştırılmasını zorlaştırır.

Temiz hidrojen üretmek için termokatalitik, fotokatalitik, plazma katalitik ve elektrokatalitik amonyak ayrışması gibi farklı teknikler geliştiril-

miştir. Temiz üretim süreci, etkin ve düşük maliyetli katalizör kullanımı, güvenli üretim için reaktörlerin büyük ölçekte uygulanabilirliği açısından her yöntemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Huang vd., 2023; Lu vd. 2024). Amonyakın ayrışması için rutenyum (Ru) başta olmak üzere ve soy metal bazlı katalizörlerin kullanımı üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Son yıllardaki çalışmalarda özellikle rutenyumun yüksek maliyeti yüksek katalitik aktiviteye sahip rutenyum bazlı katalizörlerin büyük ölçekli uygulamalarını kısıtladığından rutenyum alternatif olabilecek değerli olmayan bir metalin aranmasına odaklanılmıştır (Huang vd., 2020;; Lucentini vd. 2021; Sun vd., 2022).

Depolanan amonyak ve hidrojenden enerji üretme süreci adımları ve teknolojilerin ticari olarak kullanımı Şekil 4'te özetlenmiştir.



Şekil 4. Amonyaktan hareketle hidrojen enerjisi üretme süreci adımları ve teknolojilerin ticari varlığı (Lamb vd., 2019).

8.Amonyakın Yakıt Hücrelerinde Kullanımı

Amonyak, özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonu ve depolama kolaylığı nedeniyle yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere büyük bir potansiyele sahiptir. Hidrojen yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere amonyaktan üretilebilirken, amonyak ve ilgili kimyasallar da doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Amonyakın doğrudan amonyak yakıt hücreleri (AFC'ler) için bir yakıt olarak kullanımı ve proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) gibi dolaylı sistemler için bir hidrojen kaynağı olarak kullanımı üzerine yapılmış araştırmalar bulunmaktadır. Bu hücreler amonyakın hidrojene parçalanmasını gerektirir ve çalışmaların çoğu amonyak parçalama verimliliğini ve hidrojen saflığını iyileştirmeye odaklanmıştır. Katalitik sistemler ve membran reaktörlerdeki gelişmeler, amonyaktan elde edilen hidrojenin saflığını ve verimini arttırmıştır. Rut-

henyum bazlı katalizörler gibi etkili katalizörler, bu sürecin anahtarıdır. Amonyagın toksisitesi ve yüksek sıcaklıklarda istenmeyen bileşiklerin oluşumu ile ilgili zorluklara rağmen, katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) gibi sistemlerde doğrudan amonyak yanması da araştırılmaktadır. SOFC’lerde amonyagın doğrudan yakılması üzerine yapılan çalışmalarda, uygun katalizör ve elektrot malzemeleriyle yüksek verim elde edilmiştir (Cechetto vd., 2021; Zhai vd., 2023)

Sonuç ve Tartışma

Artan karbonsuzlaştırma ihtiyacından hareketle, hidrojen enerjisi fosil enerjiye alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Ancak depolanması ve taşınmasıyla ilgili sorunlar nedeniyle uygulamalarda hidrojenin ölçeklenebilir kullanımı tam olarak gelişmemiştir. Bu açıdan amonyagın ayrıştırılması yoluyla yerinde enerji üretimi için amonyagın hidrojen taşıyıcısı olarak kullanılması üzerine yoğunlaşan çalışmalar önem arz etmektedir. Amonyagın yakıt hücrelerinde kullanımı, sürdürülebilir enerji üretimi için önemli bir yol sunar ve gelecekte hidrojen ekonomisinin temel taşlarından biri olma potansiyeline sahiptir.

Günümüzde amonyagın sentezi için kullanılan enerji yoğun yöntem, karbon ayak izini artırabilir. Ancak, yenilenebilir enerji tabanlı “yeşil amonyak” teknolojileri bu sorunu çözebilir. Membran reaktörler de dahil olmak üzere yeni katalitik yaklaşımlar, amonyak dönüşüm oranlarının artırılması ve daha düşük sıcaklıklarda neredeyse tamamen ayrışmanın sağlanması konusunda umut vaat etmektedir. Araştırmalar, katalizörlerin verimliliğini artırarak ve güvenlik endişelerini azaltarak amonyak kullanımını daha yaygın hale getirebilecek yenilikçi çözümlere odaklanılmalıdır.

Kaynaklar

- Abbas, H. F., & Wan Daud, W. M. A. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1160–1190. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.036
- Ahmed, H. S., Yahya, Z., Ali khan, W., & Faraz, A. (2024). Sustainable pathways to ammonia: A comprehensive review of green production approaches. *Clean Energy*, 8(2), 60–72. doi:10.1093/ce/zkae002
- Alami A.H., in: Alami A.H. (Ed.), General Concepts BT - Mechanical Energy Storage for Renewable and Sustainable Energy Resources, (2020) Cham: Springer International Publishing. 13-20. doi:10.1007/978-3-030-33788-9_2
- Ammonia Energy Association, <https://www.ammoniaenergy.org> (Erişim:18.12.2024)
- Andersen, S. Z., Statt, M. J., Bukas, V. J., Shapel, S. G., Pedersen, J. B., Krempel, K., ... Chorkendorff, I. (2020). Increasing stability, efficiency, and fundamental understanding of lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Energy & Environmental Science*, 13(11), 4291–4300. doi:10.1039/d0ee02246b
- Bazzanella, A. M., Ausfelder, F., & DECHEMA. (2017). Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry. The European Chemical Industry Council, 168.
- Bhosale, R., Kumar, A., AlMomani, F., & Gupta, R. B. (2017). Solar thermochemical zno/znsO₄ water splitting cycle for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23474–23483. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.190
- Cai, X., Shadike, Z., Cai, X., Li, X., Luo, L., An, L., ... Zhang, J. (2023). Membrane electrode assembly design for lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Energy & Environmental Science*, 16(7), 3063–3073. doi:10.1039/d3ee00026e
- Cameo Chemicals, Database of Hazardous Materials, <https://cameochemicals.noaa.gov> (Erişim:18.12.2024)
- Carbon Neutrality Coalition, <https://carbon-neutrality.global/> (Erişim:18.12.2024)
- Cechetto, V., Di Felice, L., Medrano, J. A., Makhouloufi, C., Zuniga, J., & Gallucci, F. (2021). H₂ production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *Fuel Processing Technology*, 216, 106772. doi:10.1016/j.fuproc.2021.106772
- Clean Fuel Ammonia Association <https://greenammonia.org/> (Erişim:18.12.2024)
- Eberle, U., Felderhoff, M., & Schüth, F. (2009). Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36), 6608–6630. doi:10.1002/anie.200806293

- Emeksiz, C., & Kara, B. (2022). Enerji depolama Teknolojilerinin incelenmesi Ve Karşılaştırmalı Analizi. *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, 6(2), 134. doi:10.36287/ijmsit.6.2.134
- Energy Efficiency & Renewable Energy. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> (Erişim:18.12.2024)
- European Maritime Safety Agency, 2022 Update on potential of biofuels in shipping, EMSA, Lisbon
- Feibelman, P. J. (2005). Thoughts on starting the hydrogen economy. *Physics Today*, 58(6), 13–14. doi:10.1063/1.1996455
- Garagounis, I., Kyriakou, V., Skodra, A., Vasileiou, E., & Stoukides, M. (2014). Electrochemical synthesis of ammonia in solid electrolyte cells. *Frontiers in Energy Research*, 2. doi:10.3389/fenrg.2014.00001
- Gerboni, R., & Salvador, E. (2009). Hydrogen transportation systems: Elements of risk analysis. *Energy*, 34(12), 2223–2229. doi:10.1016/j.energy.2008.12.018
- Ghavam, S., Vahdati, M., Wilson, I. A., & Styring, P. (2021). Sustainable Ammonia Production Processes. *Frontiers in Energy Research*, 9. doi:10.3389/fenrg.2021.580808
- Gomez, J. R., & Garzon, F. (2021). Preliminary economics for green ammonia synthesis via lithium mediated pathway. *International Journal of Energy Research*, 45(9), 13461–13470. doi:10.1002/er.6674
- Graetz, J. (2009). New approaches to hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 73–82. doi:10.1039/b718842k
- Grochala, W., & Edwards, P. P. (2004). Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical Reviews*, 104(3), 1283–1316. doi:10.1021/cr030691s
- Han, Q., Jiao, H., Xiong, L., & Tang, J. (2021). Progress and challenges in photocatalytic ammonia synthesis. *Materials Advances*, 2(2), 564–581. doi:10.1039/d0ma00590h
- Hasan, M. H., Mahlia, T. M., Mofijur, M., Rizwanul Fattah, I. M., Handayani, F., Ong, H. C., & Silitonga, A. S. (2021). A comprehensive review on the recent development of ammonia as a renewable energy carrier. *Energies*, 14(13), 3732. doi:10.3390/en14133732
- Hu, Y. H., & Zhang, L. (2010). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Advanced Materials*, 22(20). doi:10.1002/adma.200902096
- Huang, X., Lei, K., Mi, Y., Fang, W., & Li, X. (2022). Recent Progress on Hydrogen Production from Ammonia Decomposition: Technical Roadmap and Catalytic Mechanism. *Molecules*, 28(13), 5245. doi:10.3390/molecules28135245
- Huang, C., Yu, Y., Tang, X., Liu, Z., Zhang, J., Ye, C., ... Zhang, R. (2020). Hydrogen generation by ammonia decomposition over CO/CEO2 catalyst: Inf-

- fluence of support morphologies. *Applied Surface Science*, 532, 147335. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147335
- Imamura, K., & Kubota, J. (2019). Ammonia synthesis from nitrogen and water at intermediate temperatures and elevated pressures by using an electrochemical hydrogen-membrane reactor with supported Ru catalysts and phosphate electrolytes. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(6), 1406–1417. doi:10.1039/c9se00049f
- Ismael, M., & Wark, M. (2024). A recent review on photochemical and electrochemical nitrogen reduction to ammonia: Strategies to improve NRR selectivity and Faradaic efficiency. *Applied Materials Today*, 39, 102253. doi:10.1016/j.apmt.2024.102253
- Jabarivelisdeh B., Jin E., Christopher P. Masane E., 2002, Ammonia Production Processes from Energy and Emissions Perspectives: A Technical Brief <https://www.c-thru.org/wp-content/uploads/2022/12/Ammonia-Technical-Brief-June2022.pdf>
- Jain, I. P., Jain, P., & Jain, A. (2010). Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 303–339. doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.250
- Kalogirou, S. A., Karellas, S., Badescu, V., & Braimakis, K. (2016). Exergy analysis on solar thermal systems: A better understanding of their sustainability. *Renewable Energy*, 85, 1328–1333. doi:10.1016/j.renene.2015.05.037
- Kojima, Y. (2019). Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18179–18192. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.05.119
- Kojima, Y. (2024). Safety of ammonia as a hydrogen energy carrier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 732–739. doi:10.1016/j.ijhydene.2023.06.213
- Kojima, Y., & Yamaguchi, M. (2020). Ammonia storage materials for nitrogen recycling hydrogen and energy carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 10233–10246. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.145
- Krishnamurthy, D., Lazouski, N., Gala, M. L., Manthiram, K., & Viswanathan, V. (2021). Closed-loop electrolyte design for lithium-mediated ammonia synthesis. *ACS Central Science*, 7(12), 2073–2082. doi:10.1021/acscentsci.1c01151
- Kubota, J. (2023). Ammonia Synthesis from Nitrogen and Water Using an Electrochemical Hydrogen-Membrane Reactor, Ru Catalyst, and Phosphate Electrolytes. In: Aika, Ki., Kobayashi, H. (eds) *CO₂ Free Ammonia as an Energy Carrier*. Springer, Singapore. doi:10.1007/978-981-19-4767-4_22
- Lamb, K. E., Dolan, M. D., & Kennedy, D. F. (2019). Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7), 3580–3593. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.024

- Lan, R., Irvine, J. T. S., & Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1482–1494. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.004
- Li, P., Liu, Y., Mushtaq, M. A., & Yan, D. (2023). Recent progress in ammonia synthesis based on photoelectrocatalysis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 10(16), 4650–4667. doi:10.1039/d3qi00683b
- Liao, G., Smith Jr., R. L., Guo, H., & Qi, X. (2024). Review of carbon-based catalysts for electrochemical nitrate reduction and green ammonia synthesis. *Green Chemistry*, 26(24), 11797–11831. doi:10.1039/d4gc04640d
- Lim, K. L., Kazemian, H., Yaakob, Z., & Daud, W. R. (2010). Solid-state materials and methods for hydrogen storage: A critical review. *Chemical Engineering & Technology*, 33(2), 213–226. doi:10.1002/ceat.200900376
- Lin, S., Zhang, X., Chen, L., Zhang, Q., Ma, L., & Liu, J. (2022). A review on catalysts for electrocatalytic and photocatalytic reduction of N_2 to ammonia. *Green Chemistry*, 24(23), 9003–9026. doi:10.1039/d2gc03174d
- Lu, Z., Jiang, B., Chen, Z., Shi, J., Jing, D., Lu, Y., & Liu, M. (2024). Advancements in thermocatalytic ammonia decomposition for hydrogen production. *The Innovation Energy*, 1(4), 100056. doi:10.59717/j.xinn-energy.2024.100056
- Lucentini, I., García Colli, G., Luzi, C. D., Serrano, I., Martínez, O. M., & Llorca, J. (2021). Catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru supported on CeO₂ for hydrogen production: Effect of metal loading and kinetic analysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 286, 119896. doi:10.1016/j.apcatb.2021.119896
- Mahmood, S., Iqbal, S., Wang, Z., Ammar, M., Iqbal, M. J., Bahadur, A., ... Ibrahim, H. A. (2024). Emerging electrocatalysts for green ammonia production: Recent progress and future outlook. *Arabian Journal of Chemistry*, 17(10), 105950. doi:10.1016/j.arabjc.2024.105950
- Mayer, P., Ramirez, A., Pezzella, G., Winter, B., Sarathy, S. M., Gascon, J., & Bardow, A. (2023). Blue and green ammonia production: A techno-economic and life cycle assessment perspective. *iScience*, 26(8), 107389. doi:10.1016/j.isci.2023.107389
- Murray, L. J., Dincă, M., & Long, J. R. (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294. doi:10.1039/b802256a
- Nagaishi, S., Hayashi, R., Hirata, A., Sagara, R., & Kubota, J. (2024). Ammonia synthesis from nitrogen and steam using electrochemical cells with a hydrogen-permeable membrane and Ru/Cs⁺/C Catalysts. *Sustainable Energy & Fuels*, 8(5), 914–926. doi:10.1039/d3se01527k
- National Fire Protection Association 704, <https://www.nfpa.org/> (Erişim:18.12.2024)
- Negro, V., Noussan, M., & Chiaramonti, D. (2023). The potential role of ammonia

- for hydrogen storage and transport: A critical review of challenges and opportunities. *Energies*, 16(17), 6192. doi:10.3390/en16176192
- Pinzón, M., Romero, A., de Lucas Consuegra, A., de la Osa, A. R., & Sánchez, P. (2021). Hydrogen production by ammonia decomposition over ruthenium supported on SiC Catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94, 326–335. doi:10.1016/j.jiec.2020.11.003
- Sabatier P. (Ed.), (1920) *La catalyse en chimie organique*, Béranger, Paris
- Sartbaeva, A., Kuznetsov, V. L., Wells, S. A., & Edwards, P. P. (2008). Hydrogen Nexus in a Sustainable Energy Future. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 79. doi:10.1039/b810104n
- Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G., & Ordaz, G. (2007). The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today*, 120(3–4), 246–256. doi:10.1016/j.cattod.2006.09.022
- Song, T., & Hu, P. (2007). Insight into the adsorption competition and the relationship between dissociation and association reactions in ammonia synthesis. *The Journal of Chemical Physics*, 127(23). doi:10.1063/1.2799984
- Sun, S., Jiang, Q., Zhao, D., Cao, T., Sha, H., Zhang, C., Song, H., & Da, Z. (2022). Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112918. doi:10.1016/j.rser.2022.112918
- Suryanto, B. H., Matuszek, K., Choi, J., Hodgetts, R. Y., Du, H.-L., Bakker, J. M., ... MacFarlane, D. R. (2021). Nitrogen reduction to ammonia at high efficiency and rates based on a phosphonium proton shuttle. *Science*, 372(6547), 1187–1191. doi:10.1126/science.abg2371
- Tawalbeh, M., Murtaza, S. Z. M., Al-Othman, A., Alami, A. H., Singh, K., & Olabi, A. G. (2022). Ammonia: A versatile candidate for the use in Energy Storage Systems. *Renewable Energy*, 194, 955–977. doi:10.1016/j.renene.2022.06.015
- Van Wylen J. and Sonntag R. E., *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, English/SI Version, 3rd ed. (New York: John Wiley & Sons, 1986), p. 723.
- Weng, G., Ouyang, K., Lin, X., Xue, J., & Wang, H. (2021). Proton conducting membranes for hydrogen and ammonia production. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(10), 1739–1770. doi:10.1039/d1re00207d
- Yüzbaşıoğlu, A. E., Avcı, C., & Gezerman, A. O. (2022). The current situation in the use of ammonia as a sustainable energy source and its industrial potential. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100307. doi:10.1016/j.crgsc.2022.100307
- Zhai, L., Liu, S., & Xiang, Z. (2023). Ammonia as a carbon-free hydrogen carrier for fuel cells: A perspective. *Industrial Chemistry & Materials*, 1(3), 332–342. doi:10.1039/d3im00036b



CHAPTER 3

INVESTIGATION OF THE PEPERMINT OIL INCORPORATED PECTIN BASED EMULSION FILMS TO BE USED AS ACTIVE PACKAGING MATERIAL

*Kadir YILMAZ¹, Irem CAKAL²,
Ayca AYDOGDU EMIR³, Savas GURDAL⁴*

1 Öğr. Gör. Dr., Canakkale Onsekiz Mart University, Energy Resources Research and Application Center, Canakkale, Turkey, 0000-0003-0275-0916

2 Department of Food Technology, Faculty of Canakkale Applied Sciences, Canakkale Onsekiz University, Canakkale, Turkey

3 Doç. Dr., Department of Food Technology, Faculty of Canakkale Applied Sciences, Canakkale Onsekiz University, Canakkale, Turkey, 0000-0003-3877-9200

4 Öğr.Gör. Dr., Canakkale Onsekiz Mart University, Science and Technology Research and Application Center, Canakkale, Turkey, 0000-0002-1149-4371, savas.gurdal@comu.edu.tr

1.Introduction

Global consumption of plastic packaging has risen exponentially over the past decades, driven by its cost-effectiveness and versatility in various applications. However, this rapid increase has raised alarms about the ecological and health consequences associated with its production and disposal. The increasing environmental and health concerns surrounding traditional plastic packaging have catalyzed the search for sustainable and functional alternatives. Conventional plastics, while effective in food preservation, are non-biodegradable and contribute significantly to environmental pollution, leading to long-term ecological damage (Yildiz & Emir, 2024). In response, biopolymer-based films have emerged as a promising solution. These materials offer biodegradability, renewability, and the capacity to incorporate active agents for enhanced functionality, addressing the dual challenge of environmental sustainability and food safety (Khachani et al., 2023).

Among biopolymers, pectin stands out due to its excellent film-forming properties, biocompatibility, and versatility. Derived from plant cell walls, pectin is a polysaccharide that has found extensive application in active food packaging. Its inherent properties make it ideal for encapsulating functional agents such as antimicrobials and antioxidants, which can enhance food safety and extend shelf life (Almasi et al., 2020). Pectin-based films combined with essential oils have demonstrated strong antimicrobial and antioxidant activities, making them suitable for various food packaging scenarios, particularly for perishable foods (Norcino et al., 2020).

Essential oils, derived from plant extracts, have gained significant attention for their natural antimicrobial and antioxidant properties. These oils, including thyme, cinnamon, marjoram, and star anise, contain bioactive compounds that inhibit microbial growth and protect against oxidative spoilage in food products. Pectin films infused with thyme and lemon-grass essential oils have been shown to enhance barrier properties, tensile strength, and water vapor resistance, all while demonstrating strong antimicrobial effects (Lin et al., 2020); (Khah et al., 2021). Additionally, copaiba oil nanoemulsions and garlic essential oils have been successfully incorporated into pectin films, resulting in superior efficacy against both Gram-positive and Gram-negative bacteria (dos Santos et al., 2023). Such studies highlight the versatility of pectin as a biopolymer for developing active packaging solutions.

Among essential oils, peppermint oil stands out due to its high content of menthol and menthone, which provide potent antimicrobial activity against pathogens such as *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. These pathogens are significant contributors to food spoilage and food-

borne illnesses, emphasizing the need for effective antimicrobial agents (Emir et al., 2024). Recent studies have demonstrated the successful integration of peppermint oil into biopolymer matrices. For instance, peppermint oil-infused films have been shown to significantly extend the shelf life of chicken fillets by reducing microbial contamination and maintaining freshness for longer periods (Yildiz & Emir, 2024).

To further optimize the application of essential oils in packaging, researchers have increasingly employed emulsion technologies. Emulsions, particularly nanoemulsions, improve the stability and dispersion of essential oils in pectin matrices, ensuring consistent antimicrobial activity and controlled release of active compounds over time (Mendes et al., 2020). Such controlled release systems are particularly beneficial for prolonging the antimicrobial effects during storage and transportation. Pectin films containing essential oil nanoemulsions, such as thyme or marjoram, have been shown to provide additional functionality, including enhanced mechanical and barrier properties (Almasi et al., 2020).

In addition to essential oils, functionalization of pectin with bioactive compounds such as phenolics has further elevated the antimicrobial and antioxidant properties of these films. Advances in extraction techniques, such as microwave- and enzyme-assisted methods, have enabled the production of high-quality pectin with enhanced structural and functional properties (Kumar et al., 2020). Moreover, combinations of pectin with other biopolymers, including chitosan and gelatin, have further expanded the scope of these materials, enabling improved mechanical strength, moisture resistance, and overall film stability. Gelatin-pectin films infused with rosemary essential oil demonstrated superior antimicrobial activity and moisture barrier properties, making them highly effective for high-moisture food applications (Jovanovic et al., 2021); (Yeddes et al., 2020).

Despite these advancements, there are still challenges in optimizing the compatibility between pectin and essential oils within the polymer matrix. Factors such as hydrophilicity, mechanical properties, and long-term storage stability must be carefully balanced to ensure the films maintain their functional integrity over time (Khachani et al., 2023). Encapsulation techniques, such as Pickering emulsions and composite nanoparticles, have been shown to improve the dispersion and stability of essential oils in pectin films, addressing many of these limitations (Ben-Fadhel et al., 2020); (Hassan et al., 2021).

This study seeks to address these gaps by investigating the antimicrobial properties of pectin emulsion films containing peppermint oil and evaluating their efficacy in active food packaging. By leveraging emulsion technologies and exploring the interactions between peppermint oil and

pectin, this research aims to develop innovative packaging materials that offer consistent antimicrobial activity, enhanced mechanical properties, and controlled release capabilities. These findings will contribute to the growing body of knowledge on biopolymer-based packaging solutions and support the transition toward more sustainable food preservation systems.

2. Method

2.1 Preparation of Pectin-Based Emulsion Film Solutions with Peppermint oil

To develop pectin-based films, solutions were prepared by incorporating 1% (w/v) lecithin, 1% (w/v) glycerol, and peppermint essential oil at concentrations of 0.5%, 1%, and 1.5% (w/v) into a 5% (w/v) pectin solution. The different formulations were labeled as P0.1, P0.2, and P0.3, respectively, based on the concentration of peppermint oil used. The prepared mixtures were subjected to high-speed homogenization at 20,000 rpm for 5 minutes using a high-shear homogenizer to ensure a uniform dispersion of all components. To ensure thorough mixing and uniform film formation, the solutions were degassed under vacuum conditions to remove any air bubbles that may have formed during the homogenization process. The resulting film-forming solutions were then poured into Petri dishes in equal volumes (e.g., 25 mL per dish) and left to dry under ambient conditions for a specified period (e.g., 48–96 hours) until the films were completely formed. The preparation method was optimized to achieve a uniform dispersion of oil droplets within the pectin matrix. This was critical to enhance the functional properties of the films, such as hydrophobicity and mechanical integrity. Additionally, the incorporation of lecithin served as an emulsifier, improving the stability of the oil-in-water dispersion, while glycerol acted as a plasticizer, enhancing the flexibility and reducing the brittleness of the films. Peppermint oil was selected not only for its antimicrobial and antioxidant properties but also for its potential to impart a desirable aroma to the films, making them suitable for applications in food packaging or edible film technologies.

2.2 Characterization of the Films

2.2.1 Thickness Measurement

The thickness of the films was measured using a hand-held micrometer with a precision of 0.01 mm. Measurements were taken at five different locations on each film to account for potential variations in thickness. The average thickness for each sample was calculated and reported as the mean of these measurements. This procedure was repeated for at least five independent film samples to ensure reproducibility and accuracy.

2.2.2 Density and Moisture Content

To determine the density and moisture content, square sections measuring $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ were cut from the films. The average thickness of each sample was determined from two randomly selected measurement points. The initial weight of the samples (M1) was recorded using a precision analytical balance with an accuracy of 0.1 mg. Following this, the samples were dried in a laboratory oven set to $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 hours to remove moisture. After drying, the samples were weighed again to record their final weight (M2).

The bulk density (g/cm^3) of the films was calculated using Equation (1):

$$\text{Bulk Density (g/cm}^3\text{)} = \frac{M2}{\text{Thickness} \times \text{Area}}$$

The moisture content (%) was calculated using Equation (2):

$$\% \text{Moisture Content} = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100$$

These calculations enabled the evaluation of the film's structural integrity and water retention properties, which are critical for determining the suitability of the films for various applications such as food packaging or edible coatings.

2.2.3 Optical Properties (Opacity)

The optical properties of the films were assessed by measuring their opacity using a UV-visible spectrophotometer. The absorbance of each film at 600 nm (A600) was recorded for two replicates per film sample. Opacity was calculated using Equation (3):

$$\text{Opacity} = A600 / \text{Thickness}$$

This parameter was used to evaluate the light-blocking ability of the films, which is important for applications where protection against light-induced degradation is necessary.

2.2.4 Water Vapor Permeability (WVP)

The water vapor permeability of the films was assessed using a modified approach based on the ASTM E-96 standard method (reference). Custom-designed cylindrical polyacetal (Delrin) test chambers with an internal diameter of 40 mm were utilized for the experiments. Each test cup was

filled with 30 mL of distilled water, and the film samples were carefully secured over the opening using screws. To prevent any leakage of water vapor, a rubber gasket was placed between the film and the cup's rim.

The test cups were then placed inside desiccator cabinets pre-conditioned to maintain a relative humidity (RH) of 15–20%. The RH inside the test cups was assumed to be 100% due to the presence of water, while the external RH and temperature conditions were monitored using a digital hygrometer (ThermoPro TP50, USA). This setup ensured a controlled environment for the accurate measurement of water vapor transmission through the films.

2.2.5 Antimicrobial Activity

The antimicrobial activity of the films was assessed using the inhibition zone assay as described by Aydogdu et al. (2020). Film discs with a diameter of 1 cm were prepared and placed on petri dishes containing Mueller-Hinton agar. *Escherichia coli* O157:H7 and *Staphylococcus aureus* were used as representative strains for Gram-negative and Gram-positive bacteria, respectively.

Bacterial cultures were grown in LB broth at 37 °C for 24 hours to reach the exponential growth phase. The bacterial concentration was standardized to an optical density of 0.9 at 600 nm using a UV-visible spectrophotometer. Subsequently, 0.1 mL of the prepared bacterial suspension was spread uniformly onto the agar surface. The film discs were placed onto the inoculated agar plates, which were then incubated at 37 °C for 24 hours to promote bacterial growth.

After incubation, the presence of a clear inhibition zone surrounding the film discs was recorded as evidence of antimicrobial activity. The diameter of the inhibition zone was measured in millimeters and reported for each bacterial strain. This method enabled the quantification of the films' ability to inhibit microbial growth, highlighting their potential as active antimicrobial materials.

3. Results and Discussion

The physical properties of the pectin-based films incorporated with varying concentrations of peppermint oil, including water vapor permeability (WVP), opacity, moisture content, and optical properties, are summarized in Table 1. These parameters provide valuable insights into the structural, barrier, and optical performance of the films, which are critical for their potential applications, particularly in food packaging.

Table 1. Physical characteristics of pectin_peppermint oil films

Film	Moisture Content (%)	Density (g/cm ³)	Opacity (A mm ⁻¹)	WVP x 10 ⁻¹⁰ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
P_0.1	18.90± 0.99 ^{ab}	1.63±0.28 ^{ab}	4.41±0.31 ^{bc}	4.924±0.344 ^{ab}
P_0.2	18.99±1.40 ^{ab}	2.04±0.05 ^{ab}	5.71±0.06 ^b	4.803±0.074 ^b
P_0.3	18.33±1.33 ^b	2.15±0.17 ^a	8.58±0.56 ^a	4.864±0.076 ^b
Control	23.38±0.72 ^a	1.43±0.11 ^b	3.83±0.07 ^c	5.867±0.301 ^a

3.1 Moisture Content

The moisture content of the films ranged between 18.33% and 18.99%, with the control film showing a significantly higher moisture content of 23.38%. This indicates that the addition of peppermint oil and other components in the experimental films reduced their capacity to retain water. The decrease in moisture content can be attributed to the hydrophobic properties of peppermint oil, which potentially reduces water interaction within the film matrix. Interestingly, there was no significant difference among the experimental groups (P_0.1, P_0.2, P_0.3), suggesting that variations in peppermint oil concentration (0.5% to 1.5%) did not strongly influence moisture retention.

Maintaining lower moisture content in films is desirable for applications where high moisture levels could compromise the mechanical or barrier properties. These results align with findings in previous studies, which observed a reduction in moisture content when hydrophobic compounds, such as essential oils, were incorporated into biopolymer films.

3.2 Density

Film density ranged from 1.43 g/cm³ (control) to 2.15 g/cm³ (P_0.3), with an increasing trend observed as the concentration of peppermint oil was raised. The highest density observed in P_0.3 suggests that the higher oil concentration might lead to a more compact and less porous film structure. This increase in density could be attributed to the oil droplets filling voids within the matrix, creating a denser network.

In contrast, the control film exhibited the lowest density, which is consistent with its higher moisture content. The reduced density in the control films could also indicate the presence of air pockets or a less tightly

packed polymer matrix. These density values are comparable to those of other biopolymer films, as reported in the literature, such as chitosan- and starch-based films.

3.3 Opacity

Opacity values ranged from 3.83 A mm^{-1} (control) to 8.58 A mm^{-1} (P_0.3), with a significant increase observed as the concentration of peppermint oil increased. The higher opacity in the P_0.3 films suggests that the incorporation of higher amounts of peppermint oil resulted in greater light scattering within the matrix, likely due to the presence of dispersed oil droplets.

The control films exhibited the lowest opacity, indicating that they were the most transparent among the tested formulations. Transparency is often a critical property in packaging applications where consumer visibility of the product is desired. However, the increased opacity in the experimental films could be beneficial for applications requiring UV protection, as the higher opacity would better shield the product from light-induced degradation.

3.4 Water Vapor Permeability (WVP)

The water vapor permeability (WVP) values ranged from $4.803 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (P_0.2) to $5.867 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (control), with the control films showing the highest WVP. This suggests that the control films, with their higher moisture content and lower density, were less effective at preventing water vapor transmission.

The experimental films (P_0.1, P_0.2, and P_0.3) demonstrated improved barrier properties compared to the control, likely due to the hydrophobic nature of peppermint oil, which creates a more impermeable network. Interestingly, no substantial differences were observed in WVP among the experimental groups, indicating that increasing peppermint oil concentration beyond 0.5% did not result in further significant improvements in water vapor resistance.

3.5. Antimicrobial Activity of Pectin-Peppermint Oil Films

The antimicrobial efficacy of pectin-based films enriched with peppermint oil was evaluated against both Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria by measuring the diameters of inhibition zones (Table 3). The results demonstrated selective antimicrobial activity, as the films exhibited significant inhibition zones against *S. aureus* but showed no measurable activity against *E. coli*.

Table 2. Inhibition zone values of pectin_peppermint oil films

Films	Diameter of inhibition zone (mm)	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
P_0.1	18.50±0.80 ^a	0.00±0.00
P_0.2	19.20±1.00 ^a	0.00±0.00
P_0.3	18.00±0.70 ^a	0.00±0.00

Means ± standard deviation in the same column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

The diameters of the inhibition zones for *S. aureus* ranged between 18.00 ± 0.70 mm and 19.20 ± 1.00 mm for the experimental films (P_0.1, P_0.2, and P_0.3). Notably, the slight variations in inhibition zone sizes among the films suggest that the concentration of peppermint oil (0.5%, 1%, or 1.5%) had no statistically significant effect ($p > 0.05$) on the antibacterial activity against *S. aureus*. This consistent antimicrobial effect can be attributed to the bioactive compounds in peppermint oil, such as menthol and menthone, which are known to disrupt bacterial cell membranes and interfere with cellular processes.

The robust activity against *S. aureus* confirms that pectin films incorporated with peppermint oil hold promise for applications targeting Gram-positive bacterial contamination, particularly in food packaging where these bacteria are common pathogens. In contrast, none of the tested films demonstrated inhibition zones against *E. coli*, indicating that the peppermint oil-containing pectin films were ineffective against this Gram-negative bacterium. The absence of inhibition zones (0.00 ± 0.00 mm for all formulations) is consistent with previous findings where the outer lipopolysaccharide layer of Gram-negative bacteria acts as a barrier, reducing susceptibility to hydrophobic antimicrobial agents such as essential oils.

This observation underscores the limitations of peppermint oil in combating Gram-negative pathogens like *E. coli*, as their structural resistance mechanisms, including efflux pumps and the outer membrane, hinder the action of bioactive compounds. In contrast, none of the tested films demonstrated inhibition zones against *E. coli*, indicating that the peppermint oil-containing pectin films were ineffective against this Gram-negative bacterium. The absence of inhibition zones (0.00 ± 0.00 mm for all formulations) is consistent with previous findings where the outer lipopolysaccharide layer of Gram-negative bacteria acts as a barrier, reducing susceptibility to hydrophobic antimicrobial agents such as essential oils.

This observation underscores the limitations of peppermint oil in combating Gram-negative pathogens like *E. coli*, as their structural resistance mechanisms, including efflux pumps and the outer membrane, hinder the action of bioactive compounds.

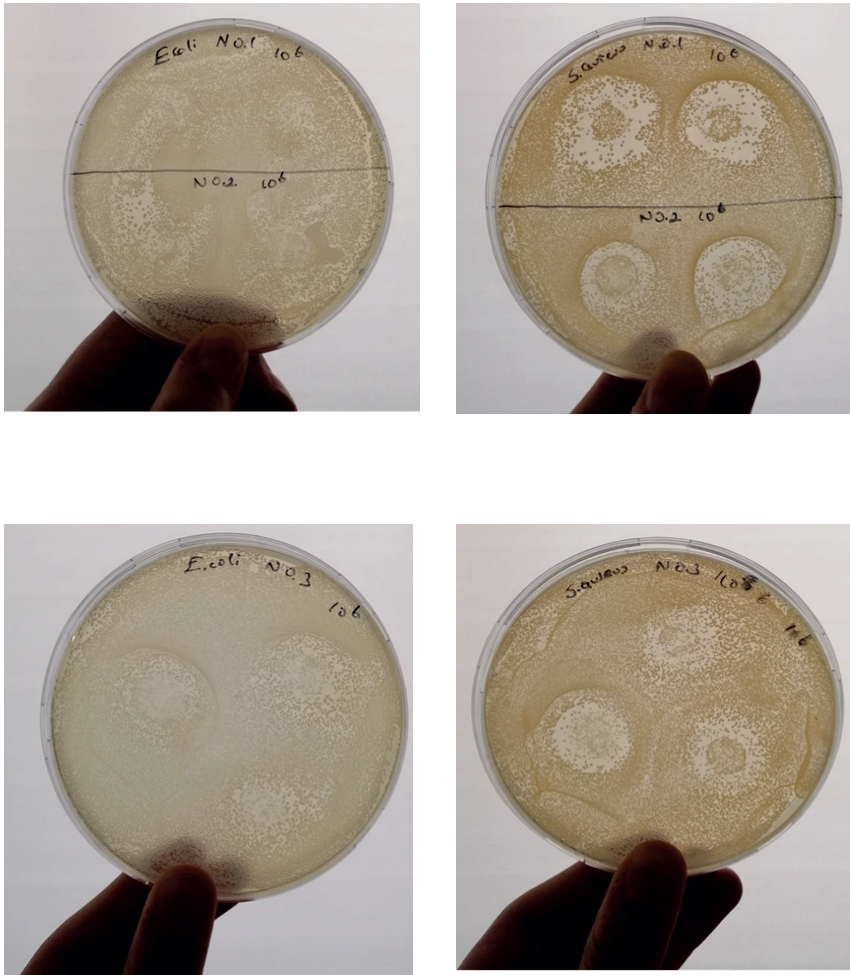


Figure 1: Bacterial culture plates showing the incubation results with GG films: (Top) *E. coli* cultures and (Bottom) *B. subtilis* cultures

The results reveal a selective antimicrobial performance of the pectin-peppermint oil films, which were highly effective against *S. aureus* but inactive against *E. coli*. The selective activity could influence the applicability of these films in real-world scenarios. For instance, their efficacy against *S. aureus* makes them suitable for controlling Gram-positive bacteria in food packaging or biomedical applications. However, their lack of activity against *E. coli* highlights the need for additional strategies, such as combining peppermint oil with other antimicrobials or incorporating synergistic agents like nanoparticles or other essential oils, to broaden the spectrum of antimicrobial activity.

Conclusion

The results demonstrate that the addition of peppermint oil significantly influenced the properties of the films. While increasing peppermint oil concentration improved density and opacity, it had minimal impact on moisture content and WVP beyond a certain threshold. These findings suggest that peppermint oil incorporation can be tailored to enhance specific film properties, making them suitable for applications such as food packaging where barrier properties and UV protection are essential.

Furthermore, the observed antimicrobial activity aligns with the hydrophobic nature of peppermint oil, which allows it to integrate effectively into the pectin matrix and diffuse into the surrounding medium to inhibit bacterial growth. The stability and uniformity of the inhibition zones suggest that the films maintained their structural integrity during testing, a desirable feature for practical applications.

Acknowledgments

This study was supported by the TÜBİTAK 2209-A funding program with İrem Cakal's coordination.

References

1. Almasi, H., Azizi, S., & Amjadi, S. (2020). Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (*Origanum majorana* L.) essential oil. *Food Hydrocolloids*, 99, 105338. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105338>
2. Ben-Fadhel, Y., Maherani, B., Manus, J., Salmiéri, S., & Lacroix, M. (2020). Physicochemical and microbiological characterization of pectin-based gelled emulsions coating applied on pre-cut carrots. *Food Hydrocolloids*, 101, 105573. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105573>
3. dos Santos, V. S., Lorevice, M. V., & Moura, M. R. (2023). Combining chitosan nanoparticles and garlic essential oil as additive fillers to produce pectin-based nanocomposite edible films. *Polymers*, 15. <https://doi.org/10.3390/polym15102244>
4. Emir, A. A., Yildiz, E., & Kirtıl, E. (2024). Peppermint oil-infused polylactic acid films: A novel approach for antimicrobial and biodegradable food packaging. *Polymer Engineering & Science*, 64, 2943–2955. <https://doi.org/10.1002/pen.26737>
5. Hassan, E., Abou Elseoud, W. S., Abo-Elfadl, M. T., & Hassan, M. (2021). New pectin derivatives with antimicrobial and emulsification properties via complexation with metal-terpyridines. *Carbohydrate Polymers*, 268, 118230. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118230>
6. Jovanovic, J., Ćirković, J., Mutavdžić, D., & Branković, G. (2021). Chitosan and pectin-based films and coatings with active components for application in antimicrobial food packaging. *Progress in Organic Coatings*, 158, 106349. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOT.2021.106349>
7. Khachani, R., El Galiou, O., & Laglaoui, A. (2023). Stability of antimicrobial, antioxidant, and functional properties of pectin-based film incorporated with *Thymus capitatus* and *Cinnamomum verum* essential oils. *Journal of Food Safety*. <https://doi.org/10.1111/jfs.13097>
8. Khah, M. D., Ghanbarzadeh, B., & Rufegari, L. (2021). Effects of virgin olive oil and grape seed oil on physicochemical and antimicrobial properties of pectin-gelatin blend emulsified films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 262-274. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.020>
9. Kumar, M., Tomar, M., & Kennedy, J. (2020). Emerging trends in pectin extraction and its antimicrobial functionalization using natural bioactives for application in food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 105, 223–237. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2020.09.009>
10. Li, W., Li, W., & Wang, L. (2023). Thymol-loaded Zein-pectin composite nanoparticles as stabilizer to fabricate Pickering emulsion of star anise essential oil for improved stability and antimicrobial activity. *Journal of Food Science*, 88, 3807-3819 <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16700>

- 11.Lin, D., Zheng, Y., & Wu, Z. (2020). Study on physicochemical properties, antioxidant, and antimicrobial activity of okara soluble dietary fiber/sodium carboxymethyl cellulose/thyme essential oil active edible composite films incorporated with pectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1241-1249. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.005>
- 12.Mendes, J. F., Norcino, L. B., & Mattoso, L. H. C. (2020). Correlating emulsion characteristics with the properties of active starch films loaded with lemongrass essential oil. *Food Hydrocolloids*, 100, 105428. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105428>
- 13.Norcino, L. B., Mendes, J. F., & Oliveira, J. E. (2020). Pectin films loaded with copaiba oil nanoemulsions for potential use as bio-based active packaging. *Food Hydrocolloids*, 106, 105862. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105862>
- 14.Yeddes, W., Djebali, K., & Hammami, M. (2020). Gelatin-chitosan-pectin films incorporated with rosemary essential oil: Optimized formulation using mixture design and response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 92-103 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.092>
- 15.Yildiz, E., & Emir, A. A. (2024). Expanding the shelf life of chicken fillets by the use of polylactic acid (PLA) active films: An investigation of orange oil antibacterial potential. *Polymer Engineering & Science*, 64, 2569–2578. <https://doi.org/10.1002/pen.26710>