



**NİTROJENCE ZENGİN KOVALENT TRİAZİN
KAFES POLİMERLERİNİN HİDROJEN
DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Beyza ARPA

**2022
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ATIK YÖNETİMİ ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ**

**NİTROJENCE ZENGİN KOVALENT TRİAZİN KAFES
POLİMERLERİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Beyza ARPA

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Atık Yönetimi Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ**

**KARABÜK
Ocak 2022**

Beyza ARPA tarafından hazırlanan “NİTROJENCE ZENGİN KOVALENT TRİAZİN KAFES POLİMERLERİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ
Tez Danışmanı, Atık Yönetimi Anabilim Dalı

ONLINE

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Atık Yönetimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 27/01/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ (KBÜ)

ONLINE

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN (KBÜ)

ONLINE

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yüksel AKINAY (YYÜ)

ONLINE

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Beyza ARPA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİTROJENCE ZENGİN KOVALENT TRIAZİN KAFES POLİMERLERİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ

Beyza ARPA

Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Atık Yönetimi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ

Ocak 2022, 71 sayfa

Kovalent triazin kafesler (KTK) yüksek nitrojen miktarları, termal kararlılıkları ve yüksek kimyasal stabilite özellikleri ile pratik uygulamalar için tercih edilen malzemelerdir. Böylelikle KTK'lar enerji depolama, hidrojen depolama, fotokatalitik sistemler ve pekçok uygulamada yüksek avantaj sağlar. Bu tezin amacı, sentezlenen yüzey alanı geniş nitrojence zengin KTK'ların hidrojen depolama seviyelerinin incelenmesidir. Sentezlenen KTK'ların yapısı BET (yüzey alanı ölçümü analizi), XRD (X ışını difraktometre) ve FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizleriyle belirlenmiştir. Yapısı belirlenen KTK'ların yüzey alanları incelenmiş ve hangi koşullar altında (basınç, sıcaklık ve katalizör) hidrojen depolamanın maksimum seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir.

KTK'ların hidrojen depolama kapasitesinin en üst seviyeye çıktığı ortam koşulu 20 bar basınç altında DCP polimerinde gözlenmiştir. Sentezlenen numuneler arasında en düşük depolama miktarı DCBP polimerinde 1 bar basınç altında %1,27; en yüksek depolama miktarı ise DCP polimerinde 20 bar basınç altında %4,02 oranında ölçülmüştür. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ışığında, sentezlenen kovalent triazin kafeslerin hidrojen depolama miktarları farklı basınçlar altında gösterilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Kovalent triazin kafes, Polimer, Hidrojen depolama, Fiziksel adsorpsiyon.

Bilim Kodu : 90302

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF HYDROGEN STORAGE CAPACITIES OF NITROGEN-RICH COVALENT TRIAZINE FRAMEWORKS

Beyza ARPA

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Waste Management**

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Songül KASKUN ERGANİ

January 2022, 71 pages

Covalent triazine frameworks (CTFs) are preferred materials due to their high nitrogen content, chemical stability, porous structure resulting suitable for practical applications. Thus, CTFs provide high advantages in applications such as energy storage, hydrogen storage, photocatalysis and heterogeneous photocatalysis. The aim of this thesis is to investigate the hydrogen storage levels of the synthesized nitrogen-rich CTFs. The structure of synthesized CTFs was determined by BET (Bruner Emmet Teller), XRD (X-ray diffraction) and FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) analyses. The ambient condition in which the hydrogen storage capacity of the CTFs reached the highest level was observed in DCP polymer under 20 bar pressure. Among the synthesized samples, the lowest storage amount was 1.27% under 1 bar pressure in DCBP polymer; the highest storage amount was measured at the rate of 4.02% under 20 bar pressure in DCP polymer. In the light of the data obtained from these experimental studies, the hydrogen storage amounts of the synthesized covalent

triazine frameworks were shown under different pressures.

Key Word : Covalent triazine frameworks, Polymer, Hydrogen storage, Physical adsorption.

Science Code : 90302



TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Songül KASKUN ERGANİ'ye; çalıőmamızda bize malzeme sentezinde yardımcı olan sayın hocamız Dr. Öğr. Üyesi Turgut SÖNMEZ'e; KBÜ – BAP – FYL-2020-2356 numaralı proje adıyla bu yüksek lisans projesini destekledikleri için Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	5
HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	5
2.1. FOSİL YAKITLARDAN HİDROJEN ÜRETİMİ.....	6
2.2. TERMOKİMYASAL PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ.....	7
2.3. FOTOBİYOLOJİK PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ.....	7
2.4. ELEKTROLİZ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ	8
2.5. FOTOELEKTROKİMYASAL PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ.....	8
2.6. FOTOKATALİTİK PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ.....	9
2.7. BİYOHİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	9
2.7.1. Karanlık Fermantasyon.....	10
2.7.2. Fotofermantasyon	11
2.7.3. Biyofotoliz	12
2.7.4. Hibrit Sistem.....	13
BÖLÜM 3	15
HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ.....	15
3.1. HİDROJENİN GAZ HALDE DEPOLANMASI.....	16

	<u>Sayfa</u>
3.2. HİDROJENİN SIVI HALDE DEPOLANMASI	18
3.3. HİDROJENİN METAL HİDRÜRLER İLE DEPOLANMASI.....	19
3.4. HİDROJENİN KARBON BAZLI NANOMALZEMELERDE DEPOLANMASI	20
3.5. KOVALENT TRİAZİN KAFESLER'DE HİDROJEN DEPOLAMA.....	22
BÖLÜM 4	28
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. MALZEMELER.....	28
4.2. NİTROJENCE ZENGİN KOVALENT TRİAZİN KAFES POLİMERLERİNİN SENTEZİ	28
4.3. DENEYLERDE KULLANILAN ÖLÇÜM METOTLARI.....	29
4.3.1. XRD Spektrofotometre	29
4.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometrisi (FT-IR)	29
4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alan Analizi	30
4.3.4. Dinamik Gaz Adsorpsiyon Analizörü	30
4.4. HİDROJENASYON ÇALIŞMALARI	30
BÖLÜM 5	31
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	31
5.1. DCBP Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi	31
5.2. DCP Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi	33
5.3. pDCB Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi	36
5.4. mDCB Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi	38
BÖLÜM 6	44
SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	47

ÖZGEÇMİŞ 55



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Karanlık Fermantasyon	11
Şekil 2.2. Fotofermantasyon.....	11
Şekil 3.1. Hidrojen Depolama Teknolojileri	16
Şekil 3.2. Hidrojen depolama tankına bir örnek.....	17
Şekil 3.3. Hidrojen depolama için kullanılan metal hidrür reaktörünün şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.4. Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüplerde grafen tabakaları arasındaki uzunluk, genişlik ve ayırma mesafesinin tipik boyutlarını gösteren şematik diyagram.	21
Şekil 3.5. Kovalent triazin kafeslerin kimyasal formülü.....	23
Şekil 5.1. DCBP polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri	32
Şekil 5.2. DCBP polimerinin XRD grafiği.....	32
Şekil 5.3. DCBP polimerinin FT-IR analizi sonuçları	33
Şekil 5.4. DCP polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri.	34
Şekil 5.5. DCP polimerinin XRD grafiği	35
Şekil 5.6. DCP polimerinin FT-IR analizi sonuçları	36
Şekil 5.7. pDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri.....	37
Şekil 5.8. pDCB polimerinin XRD grafiği.....	37
Şekil 5.9. pDCB polimerinin FT-IR analizi sonuçları.....	38
Şekil 5.10. mDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri	39
Şekil 5.11. mDCB polimerinin XRD grafiği.....	40
Şekil 5.12. mDCB polimerinin FT-IR analizi sonuçları	41
Şekil 5.13. Sentezlenen KTK'ların hidrojen depolama kapasiteleri	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Hidrojen üretimi için yöntemler, hammaddeleri ve verimleri	6
Çizelge 2.2. Biyohidrojen üretimi için kullanılan biyokütle atıkları ve işleniş şekilleri	13
Çizelge 2.3. Biyolojik hidrojen üretim yollarının avantajları ve dezavantajları	13
Çizelge 3.1. Gaz Hidrojenin Depolama Basıncına Göre Enerji Yoğunluğu.....	18
Çizelge 3.2. En çok çalışılan metal hidritlerin bazı özellikleri	20
Çizelge 3.3. Hidrojen depolama ile ilgili son literatürler.....	26
Çizelge 5.1. KTK malzemelerinin element analizi, Azot fizisorpsiyonu, farklı nitrojen konfigürasyonlarının (piridinik, pirolük ve grafitik N) XPS verileri	41
Çizelge 5.2. Sentezlenen tüm KTK polimerleri için kullanılan her monomer için teorik nitrojen içerikleri ve C/N molar oranları	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C	: karbon
Ca	: kalsiyum
Cr	: krom
CO ₂	: karbondioksit
eV	: elektronvolt
Fe	: demir
H ₂	: hidrojen
HCl	: hidrojen klorür
K	: potasyum
Li	: lityum
Mg	: magnezyum
MgH ₂	: magnezyum hidroksit
Mn	: mangan
N	: azot
Na	: sodyum
Sc	: skandiyum
THF	: tetrahidrofur
Ti	: titanyum
V	: vanadyum
Zr	: zirkonyum

KISALTMALAR

1-3-ph : 1,3-disiyanobenzen

1-4-ph : 1,4-disiyanobenzen

2-6-py : 2,6-disiyanopiridindikarbonitril

4-4biph: 4,4'-Bifenildikarbonitril

AM : Alkali Metaller

BET : Yüzey Alanı Ölçümü Analizi

COF : Covalent Organic Framework (Kovalent Organik Çerçeve)

CTF : Covalent Triazine Framework (Kovalent Triazin Kafes)

DCBP : 4-4 bifenil Monomerinden Sentezlenen Kovalent triazin kafes polimeri

DCP : 2,6-piridindikarbonitril monomerinden sentezlenen kovalent triazin kafes polimeri

DOE : Department Of Energy (ABD Enerji Bakanlığı)

FT-IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

KTK : Kovalent Triazin Kafes

KTK-1: Altıgen Gözenekli Kristal Kovalent Triazin Kafesler

mDCB: 1,3-disiyanobenzen monomerinden sentezlenen kovalent triazin kafes polimeri

MEC : Mikrobiyal Elektroliz Hücreleri

MOF : Metal Organik çerçeveler

pDCB : 1,4-disiyanobenzen monomerinden sentezlenen kovalent triazin kafes polimeri

PEM : Polimer Membran Elektrolitler

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TAM : Toprak Alkali Metaller

XPS : X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi

XRD : Taramalı Elektron Mikroskobu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hidrojen bir proton ve bir elektrondan oluşan periyodik cetvelin başında bulunan en hafif elementtir. Hidrojen, gezegendeki en yaygın gazdır. 1766 yılında element olarak keşfi Henry Cavendish tarafından gerçekleştirilmiştir. Hidrojenin adı, 1781 yılında Antoine Laurent de Lavoisier tarafından Yunancada su anlamına gelen “Hidro” ve oluşum anlamına gelen “genes” terimlerinin birleşimi olarak ortaya çıkmıştır. Hidrojenin bir elementten ziyade gaz olarak keşfi ise 1782 yılında ise Jacques Charles tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Dünya’da bulunan maddelerin %90’ından fazlası hidrojen elementi içeriğine sahiptir. Hidrojen genel olarak oksijen, karbon ve diğer elementler ile birleşik oluşturur. Oluşan birleşikler suda, fosil yakıtlarda ve pek çok hidrokarbon bileşiklerde yer almaktadır. [2]. Güneş ise genel anlamda hidrojenden oluşmakta olup dünyanın güneşten aldığı enerji hidrojenin füzyon tepkimesine bağlı olarak helyuma dönüşmesiyle meydana gelmektedir [3]. Hidrojen gazı birim ağırlığı başına 122 kJ/g gibi yüksek enerji içeriğine sahiptir [4].

Hidrojen gazı, birincil bir enerji kaynağı olmayıp bir enerji taşıyıcısıdır. Enerji talebini, enerji kaynağından son kullanıcıya taşımaktadır [5]. Kullanım verimi yüksek, çevre dostu bir enerji taşıyıcısı ve aynı zamanda yakıt olan hidrojen, 21. yüzyılın yakıtı olarak kabul edilmektedir çünkü hidrojen, oksijen ile yüksek enerjide yakıldığında oluşum sadece sudur [6]. Bu durum, sudan sürdürülebilir olarak üretilmesine imkân sağlamaktadır.

Ülkemizde ve dünyada her geçen gün artış gösteren nüfus ve gelişen teknoloji, enerji gereksinimini de arttırmaktadır. Söz konusu gelişmeler enerji faaliyetinin artması konusunda önemli etkide paya sahiptir. Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, sıfır emisyon potansiyeli, ekonomik olarak uygulanabilir olması ve yeşil enerji

kaynaklarından üretilmesi nedeniyle umut vaat eden enerji taşıyıcısıdır [7].

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %80'i fosil yakıtlar tarafından karşılık görmektedir. Yenilenemeyen enerji kaynakları sınıfında yer alan fosil yakıtlar sürekli kullanım sebebiyle tükenmektedir. Toplam küresel enerji ihtiyacının %40'ı petrolle karşılanırken bu tüketimin %90'ı taşımacılık sektöründe kullanılmaktadır. Kuruyan ve kurumakta olan petrol rezervleri petrol üreticilerini katran, kum ve petrol kalıntısı gibi atıklara yöneltmekte fakat bu atıkların işlem görmesi maliyeti artırdığı için petrol fiyatlarının artışı gözlemlenmektedir [8].

Fosil yakıtların temelinde karbon, hidrojen, kükürt ve azot atomları bulunmaktadır. Bu yakıtların tüketimi karbondioksit, sülfürdioksit ve karbonmonoksit gazlarını açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan gazların uzun süreli salınımı çevre ve canlıyı etkileyen olumsuz sonuçların ortaya çıkmasına sebebiyet vermektedir [9]. Hidrojen enerjisi, gün geçtikçe gelecekteki uygulamalar için çevreye zarar vermeyen bir alternatif enerji kaynağı olarak fosil yakıtların yerini almayı başarmaktadır [10]. Hidrojen kullanım uygulamaları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Rafineriler, dizel yakıtın kükürt miktarını azaltmak ve hidrokarbon dönüşümünü iyileştirmek için hidrojen kullanır [11].
- Otomobil üreticileri hidrojen yakıt hücreli araçlarda sıfır emisyonlu hidrojen kullanabilir [12].
- Kimya endüstrisinde hidrojen, esas olarak amonyak ve metanol sentezi için kullanılır [13].
- Hidrojen, uzun şarj sürelerine gereksinim duymadığından roket motorlarında roket yakıtı olarak kullanılabilir [14].

Mevcut durumdaki enerji krizi, ekonomi ve toplum gelişimi konusunda engel teşkil etmektedir. Fosil yakıtlara alternatif olarak; çevre kirliliğini de en aza indirecek temiz, kolay bulunabilir ve yenilenebilir enerji kaynakları önemini arttırmaktadır. [15]. Güneş, rüzgâr ve hidrojen enerjisi; temiz, sürdürülebilir ve olumsuz çevresel etkisi en düşük seviyede olan ihtiyaca karşılık enerji kaynağı olarak ortaya çıkmıştır. Artan

enerji gereksinimi ile yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep her geçen gün artış göstermeye devam etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi şu şekilde sıralanabilir;

- **Çevre Kirliliği:** Yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlara kıyasla çok daha düşük kirlenici madde konsantrasyonu oluşturduğu bilinmektedir. Örnek verecek olursak; elektrik üretimi için çok fazla su tüketimi gerçekleşmektedir. Yakılan kömür özellikle yüzey sularının arsenik ve kurşuna benzer ağır metallerle kirlenmesine sebep olurken karbondioksit, kükürtdioksit, azot oksitler ve civa; gaz salınımları ile de atmosfere zarar vermektedir [15]. Benzin ve diğer petrol ürünleri de kömürle benzer kirliliklere sebebiyet vermektedir. Bu zararlı gazların atmosfere salınması solunum bozuklukları gibi sağlık sorunlarına ve ozon tabakasının zarar görmesi ile oluşabilecek asit yağmurları gibi çevresel sorunları beraberinde getirmektedir [8].
- **İklim Değişikliği:** Fosil yakıt kullanım fazlalığı atmosferdeki karbondioksit oranını artırmakta olup beraberinde sera etkisi ve küresel ısınmaya bağlı iklim değişikliklerine sebep olmaktadır [16]. Yaşanabilecek iklim değişikliği sorunları tarım sektörüne ciddi zararlar vermekte olup egzotik fauna ve floranın yok olmasına, temiz su kaynaklarının tüketilmesine ve bölgesel hastalıkların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [17].
- **Erişilebilirlik:** Fosil yakıtlar rezerv sınırlılığı ve yeni kaynak bulma zorluğuna sebep olurken yenilenebilir enerji kaynaklarına ulaşmak fosil yakıtlara nazaran daha kolaydır.
- **Emniyetli, İstikrarlı, Güvenli:** Fosil yakıtlar rezerv sınırlılığı, fiyatına etki eden pek çok sebebe bağlı olarak istikrarsızlığının yanısıra insan ve çevre sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ise erişilebilirliğinin kolaylığı, çevre ve insan sağlığına zararlı etkilerinin daha düşük olması sebebiyle emniyetli, istikrarlı ve güvenilirdir [18].

Hidrojenin üretilmesi alanında gerçekleştirilen çalışmaların yanı sıra hidrojen depolanması ve taşınması da araştırmaların yoğun halde sürdürüğü konulardır. Hidrojen; gaz halde tanklarda, sıvılaştırılmış halde -253°C derecenin muhafazası sağlayabilecek tanklarda, kimyasal olarak metal hidrürlerde ve fiziksel adsorpsiyon vasıtasıyla karbon bazlı ve gözenekli malzemelerde depolanmaktadır. Hidrojen, üretim, depolama ve taşıma sırasında doğru şekilde kullanılmazsa, yanıcı veya patlayıcı özelliği nedeniyle tehlikeli teşkil edebilmektedir [19].

Hidrojen enerjisinin bazı avantajları;

- Enerji kaynaklarının çoğu hidrojen üretiminin hammaddesi olabilir.
- Hidrojen enerjiye dönüştürüleceği son aşamada oldukça verimlidir. Yani hidrojen enerjisi ile ilk enerji kaynağı korunmuş olur.
- Hidrojen taşınabilir enerji kaynağıdır.
- Hidrojen en yüksek miktarda gaz formunda ve diğer formlarda depolanabilir.
- Hidrojen güvenlik tedbirleri uygun şekilde uygulandığı takdirde oldukça güvenli bir yakıttır.
- Diğer yakıtlara nazaran çevre kirliliği oluşumu çok azdır.

Hidrojenin en önemli özelliklerinden bir tanesi de depolanabilir olmasıdır. Bilinen en hafif gaz olması sebebiyle depolanmasında sorunlar karşımıza çıkabilmektedir. Hidrojen kullanımının yaygınlaşabilmesi için verimi yüksek, etkin yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma, hidrojen depolama yöntemlerinde çeşitliliklerin olması ve geliştirilmesi konusunda destek sağlamaktadır. Hidrojen depolamada dört ana teknik kullanımı söz konusu olup bu teknikler; gaz halde depolama, sıvı halde depolama, metal hidrürler ile depolama ve gözenekli malzemelerde depolamadır. Bu malzemelerden bir tanesi, gözenekli yapısı oldukça fazla ve yüzey alanı gayet geniş olan hidrojen depolama alanında literatürde genellikle teorik hesaplama yapılan çalışmalar bulunan kovalent triazin kafeslerdir. 2008 yılında Thomas ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar esnasında kovalent triazin kafesler (KTK) keşfedilmiştir. KTK'lar enerji depolama ve fotokatalitik uygulamalarda sıklıkla kullanılmakta ve yüksek nitrojen içeriği sayesinde hidrojen depolama alanında da son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır.

BÖLÜM 2

HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarından da üretilebilen alternatif bir enerji kaynağıdır [20]. Hidrojen üretiminde geleneksel ve biyolojik yöntemler kullanılabilir. Geleneksel yollarla hidrojen üretimi termokimyasal ve elektrokimyasal olarak yüksek sıcaklık, basınç ve enerji kullanılarak gerçekleştirilen metotlardır. Geleneksel metotlar genellikle çevre dostu olmayan metotlar olarak değerlendirildiğinden biyolojik metotlar ile hidrojen üretimi alternatif bir metottur [21]. Biyolojik metotlar ile hidrojen üretimi avantajları şu şekilde sıralanabilir [22];

- Normal şartlar altında (25°C, 1 atm) gerçekleşebilmesi,
- Karbon monoksit ve hidrokarbon oluşumunun gerçekleşmemesi
- Atıkların hammadde olarak kullanılabilirliği.

Çizelge 2.1’de farklı ham maddelerden farklı üretim verimlerinde hidrojen gazı üretim yöntemleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1. Hidrojen üretimi için yöntemler, hammaddeleri ve verimleri [23].

Hidrojen Üretim Yöntemleri	Kaynaklar	Verim (%)	İşlem Süresi
Buhar Dönüşüm	Hidrokarbonlar	70 – 85	Hızlı
Kısmi Oksidasyon	Hidrokarbonlar	60 – 75	Hızlı
Ototermal Dönüşüm	Hidrokarbonlar	60 – 75	Kısa
Plazma Dönüşüm	Hidrokarbonlar	9 – 85	Uzun
Sıvı Faz Dönüşüm	Karbonhidratlar	35- 55	Orta
Biyokütle Gazifikasyonu	Biyokütle	35 - 50	Hızlı
Fotoliz	Güneş Işığı + Su	0,5	Uzun
Karanlık Fermantasyon	Biyokütle	60 – 80	Uzun
Işıklı Fermantasyon	Biyokütle + Güneş Işığı	0,1	Uzun
Mikrobiyal Elektroliz Hücreleri (MEC)	Biyokütle + Elektrik	78	Uzun
Alkali Elektroliz Cihazı	Su (H ₂ O) + Elektrik	50 – 60	Hızlı
Polimer Membran Elektrolitler (PEM)	Su (H ₂ O) + Elektrik	55 – 70	Kısa
Katı Oksit Elektroliz Hücresi	Su (H ₂ O) + Elektrik + Isı	40 – 60	Orta
Fotoelektrokimyasal Su Ayrışımı	Su (H ₂ O) + Güneş Işığı	12,4	Uzun

Hidrojen üretim yöntemleri aşağıdaki gibidir;

- Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi
- Termokimyasal prosesle hidrojen üretimi
- Fotobiyolojik prosesle hidrojen üretimi
- Elektrokimyasal proses ve su elektrolizi ile hidrojen üretimi
- Fotoelektrokatalitik prosesle hidrojen üretimi
- Fotokatalitik prosesle hidrojen üretimi
- Biyokütleden hidrojen üretimi

2.1. FOSİL YAKITLARDAN HİDROJEN ÜRETİMİ

Hidrojen üretimi fosil yakıtlardan ticari olarak pek çok yoldan sağlanabilmektedir.

- Doğalgazın buhar reformasyonu
- Doğalgazın katalitik bozulması

- Ağır yağların kısmi oksidasyonu
- Kömürün gazlaştırılması

Üretimi gerçekleştirilen hidrojen miktarının %95 kadarı buhar reformasyonu yöntemi ile yapılabilmektedir. Buhar reformasyonu termal bir proses olup, doğalgaz ve hafif hidrokarbonların nikel destekli katalizörlerde buhar ile reaksiyonun gerçekleştirilmesi işlemidir. Proses sonucunda hidrojen ve karbondioksit karışımı açığa çıkmaktadır. Hidrojen üretiminde ticari seçim olarak etkin şekilde en çok kullanılan yöntemdir [24].

Hidrojen üretiminde bir başka termal metot ise hidrokarbonların kısmi oksidasyonunun kullanılmasıdır. Bu üretim yönteminde hafif hidrokarbonlar kullanılabilirdiği gibi aynı zamanda ağır yağlar da kullanılabilir. Fakat bu metotta oksidasyon saf oksijenle sağlanıyor olup söz konusu metot maliyeti artırmaktadır. Proses bitiminde hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit gaz karışımı açığa çıkar [25].

2.2. TERMOKİMYASAL PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Suyun termal olarak 3000 Kelvin'i aştığı sıcaklıklarda dekompozisyon yöntemi ile gerçekleştirilen hidrojen üretim prosesidir. Bu prosesdeki en büyük zorluk reaksiyonu gerçekleştirmek için gereken malzemelerin proses sıcaklığına karşı dayanamamasıdır. İlave olarak çok fazla enerji gereksinimine de ihtiyaç duyulmaktadır [26].

2.3. FOTOBİYOLOJİK PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Biyolojik fermantasyon ile ya da yüksek sıcaklıkta gazlaştırma prosesi ile biyokütleden hidrojen üretim prosesidir. Biyoreaktörler içinde mikroorganizmalar kullanılmakta ve araştırmalar bu şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu modern üretim prosesi ile biyokütleden elektrik üretimi gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Günümüzde yenilenebilir biyokütle hidrojen ekonomisine kaynak olabilecek değerdedir.

2.4. ELEKTROLİZ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Elektroliz, elektrik akımı yardımıyla, bir sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemidir. Suda ise doğru akım desteği ile suyun, oksijen ve hidrojenlerine ayrılması işlemi olarak değerlendirilmektedir. Bu yöntem basit ve çok tercih edilen bir endüstriyel prosestir. Proseste bir elektroliz hücresi içerisinde elektrolit olarak isimlendirilmiş olan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlanarak akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektrota elektron akışı sağlamaktadır. Elektrolit içerisindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijen olarak ayrılmaktadır. Normal basınç ve sıcaklık şartları altında su elektrolizinin sağlanabilmesi için 1,23 volt yeterlidir. Tepkimenin yavaş gerçekleşiyor olması ve meydana gelebilecek başka sebepler ile elektroliz işleminde daha yüksek gerilimlere ihtiyaç duyulabilmektedir. Hidrojen üretim hızı gerçek hidrojen akım şiddeti ile orantılıdır. Ekonomik sebepler ile yüksek akım yoğunlukları çoğunlukla tercih edilmektedir. Bu sebeplerden pratik olarak suyun ayrıştırılabilmesi için her hücre başına gerilim genel olarak 2 volt civarlarındadır. Kuramsal değerlendirilecek olursa, her metreküp oksijen için 2,8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli görülmektedir. Pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı ise bir metreküp hidrojenin üretimi için yaklaşık olarak 4,5 kW-saat arasında değişiklik gösterebilmektedir. Yukarıda bahsi geçen durumlara göre elektroliz işleminin verimi %70 civarlarında olmaktadır. İlerleyen teknolojiye bağlı olarak yapılan son çalışmalarla ortaya çıkarılan ileri elektroliz teknikleri (ileri alkalın elektroliz, katı polimer membran elektrolizi ve seramik oksit elektrolit teknikleri gibi) ile %90 verim elde edilmiştir [25].

2.5. FOTOELEKTROKİMYASAL PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Suyun elektrolizinin fotoelektrokimyasal ışık toplama sistemi yardımı ile sağlama olarak tanımlanabilen bir prosestir. Güneş ışığına maruz bırakılan, sıvı elektrolit içine batırılmış bir yarı iletken hidrojen ve oksijen açığa çıkmasını sağlayabilecek kadar elektrik enerjisi üretebilmektedir. Hidrojenin açığa çıktığı reaksiyonun sonucunda elektronlar elektrolite bırakılmakta olup oksijenin açığa çıktığı reaksiyonda da elektron ihtiyacının karşılanması sağlanmış olur. Fotoelektrokimyasal prosesin, güneş

enerjisinden hidrojen üretimi için verimli bir yöntem olduğu kabul edilmektedir. Hidrojen üretiminin yenilenebilir kaynaklardan sağlanabilmesi hidrojen ekonomisine geçişte büyük önem taşımaktadır. Ancak fotoelektrotların yüksek verim sağlarken maliyetinin düşük olması istenmektedir. Geliştirilmiş olan fotoelektrotların veriminin %10 civarında olduğu göz önüne alınacak olursa hala geliştirilmekte olan bir yöntem olduğu söylenebilmektedir [26].

2.6. FOTOKATALİTİK PROSES İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Katalizör, tepkime hızını arttırarak tepkimenin kısa zamanda dengeye gelmesini sağlayan ve bu tepkime sonucunda değişime uğramayan maddedir. Bu tepkimeyi güneş ışığından faydalanarak sağlayan katalizörler fotokatalizör olarak adlandırılmakta olup suyun bileşenlerine ayrılması sonucu hidrojen üretimini meydana getirir [27]. Yarıiletken malzemeler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bu proses ile suyun bileşenlerine ayrılabilmesi için gelen fotonun fotokatalizör üzerinde adsorplanması gerekmektedir. Adsorplanmanın gerçekleşebilmesi için fotonun enerji seviyesi ile yarıiletken maddenin bant aralığı uyumlu olmalıdır.

Yapılan son çalışmalarda kolay bir sistem olması sebebi ile gelecek vaat eden verimli bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar genel olarak güneş ışığında aktif fotokatalizörler geliştirmek üzerinedir. Bu sebeple reaksiyon incelenmeden önce fotokatalizör yapısının incelenmesi önerilmektedir.

2.7. BİYOHİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Biyohidrojen üretiminin ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilebiliyor olması hidrojen üretim yöntemleri arasında en sürdürülebilir yöntem olmasını sağlamaktadır. Biyohidrojen üretimi için düşük enerji girişi ihtiyacının yanı sıra farklı organik atıkların da bu yöntemde kullanılabilir olması atıkların değerlendirilebilmesi konusunda önem taşımaktadır [28-30].

Ham maddesi biyokütle olan bir hidrojen üretimi için karanlık fermantasyon prosesi kolaylıkla kullanılabilir. Karanlık fermantasyon prosesinin diğer geleneksel

proseslere göre avantaj sağlaması, hidrojen gazı üretiminin normal şartlar altında ve fosil yakıt gereksinimi duymaksızın biyokütle kaynaklarından gerçekleştirilebiliyor olmasıdır.

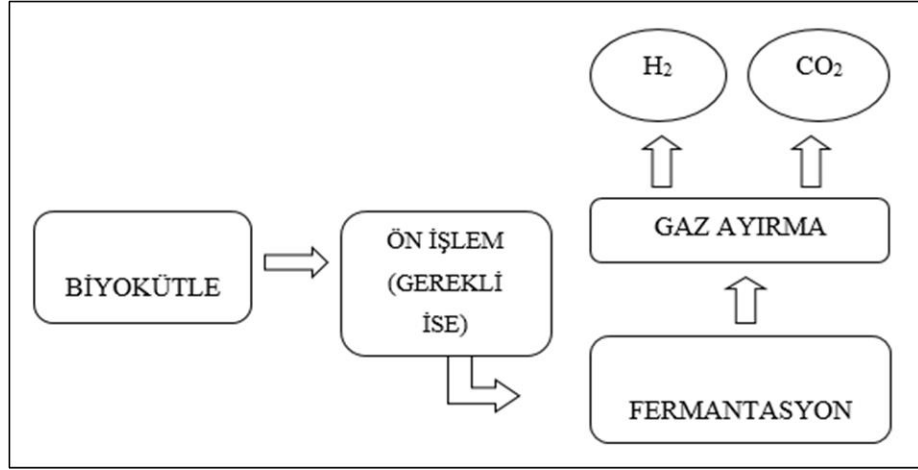
Karbonhidratça zengin biyokütle atıkları veya atık suların hammadde olarak kullanılması ile anaerobik (karanlık fermentasyon) ve fotoheterotrofik (ışık fermentasyon) mikroorganizmalar tarafından biyohidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir.

Biyohidrojen üretim yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- Karanlık fermentasyon
- Fotofermantasyon
- Biyofotoliz
 - a) Doğrudan Biyofotoliz
 - b) Dolaylı Biyofotoliz
- Hibrit sistem

2.7.1. Karanlık Fermantasyon

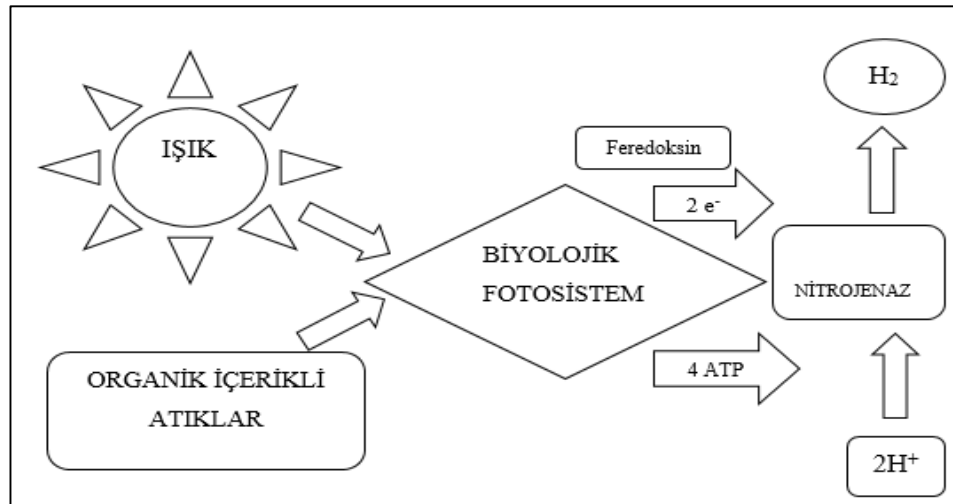
Karanlık fermentasyon prosesinde anaerobik bakteriler kullanılmaktadır. Hidrojen üretimi 30-80°C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Proses için kullanılacak olan biyokütlenin karbonhidratça zengin olması (gıda atıkları vb.), biyolojik olarak kolay parçalanabilir, ucuz ve bol miktarda erişilebilirliğe sahip olması gerekmektedir. Biyolojik olarak kolay parçalanabilen glikoz, laktoz ve sukroz şekerleri proses içinde kullanılabilir. Üretilen hidrojen miktarı pH değeri, hidrolik bekleme süresi ve sıcaklığa bağlıdır. Hidrojen üretimi için genel olarak optimum pH 5.0-6.0 aralığında çalışılmıştır [31]. Karanlık fermentasyon akım şeması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Karanlık Fermantasyon. [32]

2.7.2. Fotofermantasyon

Fotofermantasyon prosesinde fotosentetik bakteriler kullanılmaktadır. Organik materyallerin veya biyokütlenin aynı zamanda güneş enerjisi kullanılarak fotosentetik bakteriler tarafından hidrojen ve karbondioksit haline dönüştürüldüğü anaerobik koşullarda gerçekleştirilen proseslerdir. Hidrojen üretimi için optimum sıcaklık 30-35°C ve pH 7.0 olarak belirlenmiştir. Fototrofik bakteriler, fotosentez için organik ve inorganik elektron kaynakları gerektirmektedir. Kurutulmuş deniz yosunu, agarlar, gözenekli cam, poliüretan köpük vb. birçok pahalı olmayan bileşiklerle çalışmaya izin vermektedir [31]. Fotofermantasyon akım şeması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Fotofermantasyon. [32-33]

2.7.3. Biyofotoliz

Biyofotoliz prosesinde siyanobakteriler ve yeşil mikro algler kullanılmaktadır. Biyofotoliz, kaynaklardan temiz enerji üreten sürdürülebilir ve çevre dostu prostedir. Siyanobakteriler ve yeşil mikroalgler, suyu özel koşullar altında güneş ışığı kullanarak moleküler hidrojen ve oksijene ayıran prosesler olup doğrudan ve dolaylı biyofotoliz olmak üzere iki tür biyofotoliz vardır [34].

2.7.3.1. Doğrudan Biyofotoliz

Doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretimi prosesinde, suyu kimyasal enerjiye dönüştürürken güneş enerjisi ve yosunlar kullanılmaktadır. Doğrudan biyofotoliz içeren organizmalar yeşil yosunlardan *Chlamydomonas reinhardtii* ve siyanobakterilerden *Synechocystis*'dir. Bu proseslerde, hidrojenaz enziminin oksijen varlığına karşı çok hassas olması sebebiyle oksijen içeriği % 0,1'in altında tutulması durumunda hidrojen üretimi başarı göstermektedir. Doğrudan biyofotoliz prosesinin avantajı kolay erişilebilir ve ucuz olması iken dezavantajı ise proses veriminin %5 gibi düşük oranlarda olmasıdır. Son zamanlarda, *Scenedesmus obliquus* mikroorganizmalarının mutantları mikroalglerden elde edilmiştir; mutantlar oksijen varlığında (hidrojen üretimini olumsuz etkileyebilecek durumun aksine) bile daha iyi etki göstererek hidrojen üretimini arttırmıştır [31,34].

2.7.3.2. Dolaylı Biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz ile hidrojen üretimi prosesinde, güneş enerjisini kimyasal enerjiye yani hidrojene dönüştürürken su ile siyanobakteri ve mikroalgler kullanılmaktadır. Sistem iki basamaklıdır. İlk basamak, karbonhidratça zengin biyokütleyi artırmak için fotosentez sistem aracılığıyla büyük miktarda biyokütle üretimidir. İkinci basamak ise, fermentasyonda depolanmış karbonhidratça zengin biyokütle kullanılarak hidrojen üretimidir [34].

2.7.4. Hibrit Sistem

Fermantatif ve fotofermantasyon proseslerini doğrudan ya da seri tip yapılandırmada birleştiren karma sistemlerdir [35]. Çizelge 2.2’de çeşitli hammaddelerden hidrojen üretimi için genel bilgiler verilmektedir.

Çizelge 2.2. Biyohidrojen üretimi için kullanılan biyokütle atıkları ve işleniş şekilleri [36].

BİYOKÜTLE KAYNAĞI	İŞLENİŞ ŞEKLİ
Niştastalı tarımsal atıklar ve gıda endüstrisi atıkları	Niştastalı atıklardan hidroliz yöntemi ile glikoz ve maltoz elde edilmelidir. Sonrasında organik asitlere son olarak ise hidrojene dönüştürülmeliler.
Selülozlu tarımsal atıklar ve gıda endüstrisi atıkları	İnce şekilde öğütülmesi gerçekleştirilerek delignifikasyon aşaması tamamlandıktan sonra niştasta gibi işlenebilir.
Karbonhidratça zengin endüstriyel atıklar	İstenmeyen yabancı maddeler ve besin dengesi sağlanması için ön arıtma gerekli gerçekleştirilebilir, daha sonra niştasta gibi işlenebilir.
Atık su arıtma tesisinde oluşan atık çamurlar	Ön arıtma gerekli olabilir, sonrasında organik asitlere ve son olarak hidrojene dönüşümü sağlanır.

Atık, biyokütle kaynağına göre belirlenmiş olan ön işlemden geçirildikten sonra verimli bir hidrojen gazı üretimi gerçekleşebilir. Atıkların yüzey alanları da hem gerekli ön arıtmada hem de fermantasyon üretiminde etkili olduğu için atığın uygun boyutlara getirilmesi gerekmektedir.

Biyolojik hidrojen üretim yollarının türlerine göre değişen avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Biyolojik hidrojen üretim yollarının avantajları ve dezavantajları [37].

Biyohidrojen Üretim Yolu	Avantajlar	Dezavantajlar
Direkt Biyo-fotoliz	Hidrojen üretiminde su ve hidrojen kullanımı doğrudan sağlanmaktadır.	Işık yoğunluk ihtiyaçları yüksektir. Oluşan oksijen sistem için tehlikeli olup

	Güneş enerjisinin dönüşümü bitkilere kıyasla 10 kat kadar daha fazladır.	eldesini sağlanan fotokimyasal verim düşüktür.
İndirekt Biyo-fotoliz	Siyonabakteri sudan hidrojen üretimi sağlayabilir olup atmosferdeki azot oranını düzeltebilir.	Gaz karışımı %30 O ₂ içerir. H ₂ 'nin degradasyonunu durdurmak amacıyla hidrojenaz enzim alımı kaldırılmalıdır.
Işıklı Fermantasyon	Mevcut bakteri geniş spektrumdaki ışık enerjisinden faydalanabilir. Organik atıklar da kullanılabilir.	Oksijen nitrojenaz için inhibisyona sebep olabilir. Işık dönüşümünde verimlilik (% 1-5) oranlarında oldukça düşüktür.
Karanlık Fermantasyon	Karanlık ortamda tüm gün üretim sağlanabilir. Anaerobik bir proses olmasından dolayı oksijen limitleyici olarak değerlendirilmemektedir. Farklı substratlar karbon kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bütirik, laktik ve asetik asit gibi çeşitli yan ürünler üretilebilir.	Elde edilebilir hidrojen verim nispi olarak düşüktür. Hidrojen veriminde artış görüldükçe fermantasyonda termodinamik elverişsizlik meydana gelir. Üretilen hidrojen gazından karbondioksitin ayrılması gerekir.

BÖLÜM 3

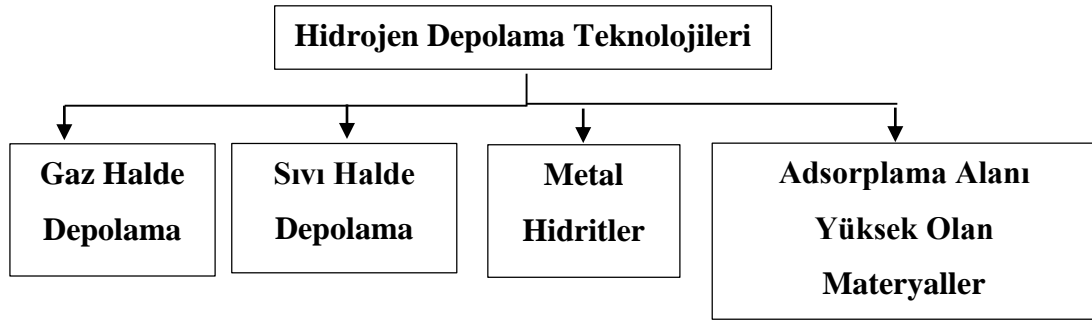
HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

Hidrojen depolanması, hidrojenin etkin bir enerji kaynağı olarak yaygın şekilde kullanılmasının önündeki en önemli ve teknik olarak zorlu engellerden biridir. Hidrojenin birim başına düşen enerji kütlesi diğer enerji kaynaklarına nazaran çok fazladır. Petrol ve doğalgaz ile karşılaştırıldığında birim başına yaklaşık olarak 2.5-3 kat daha fazla enerjiye sahiptir. Hidrojen doğada en çok bulunan element olsa dahi atomik olarak bulunmaz, bileşik halindedir. En yaygın hidrojen bileşiği ise sudur. Bu durum hidrojenin alternatif enerji kaynağı olarak görülmesine sebep olur. İyi bir taşınabilir enerji kaynağı olan hidrojenin taşınabilmesi için depolanması gerekmektedir. Hidrojenin depolanması uygulaması için birçok araştırma yapılmış ve halen yapılmaya devam etmektedir [38].

Hidrojenin küçük hacimlerde yüksek miktarda depolanması, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için önemlidir. Kullanım alanlarına göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabilmekte olup fiziksel olarak ise maddelere tutunarak yüzey etkileşimli ya da kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir. Depolama sorunları nedeniyle dünya çapında hidrojen kullanmak için büyük bir zorluk bulunmaktadır.

Hidrojen depolama malzemelerinin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenmektedir:

- Toksik olmamalıdır.
- Güvenli olmalıdır.
- Düşük maliyetli olmalıdır.
- Yüksek tersinirliğe sahip olmalıdır (≥ 1500 döngü)
- Oda sıcaklığında ve düşük basınç aralıklarında çalışmalıdır.



Şekil 3.1. Hidrojen Depolama Teknikleri.

3.1. HİDROJENİN GAZ HALDE DEPOLANMASI

Hidrojen depolamanın en kolay yolu, hidrojeni alüminyum, karbon fiber veya kompozit malzemelerden yapılmış tanklarda sıkıştırmaktır. Hidrojenin gaz halde depolanması en kolay yol olduğu gibi en çok tercih edilen yöntemdir. Ancak pek çok dezavantaja da sahiptir. Bu tekniğin gerçekleştirilebilmesi için 300-700 barlık yüksek basınçlar gereklidir. Ayrıca depolama işlemi için büyük hacimli tanklara ihtiyaç duyulmaktadır. 100 yıldan uzun süredir hidrojen geleneksel olarak yüksek basınçlı tanklarda gaz halde depolanmakta olup taşınması da gerçekleştirilmektedir. 1898 yılında hidrojen ilk kez 140 bar basınçta 43 litre kapasiteli çelik bir silindir tankta depolanmıştır [39]. 1916 yılında bu silindirik tanklar için ilk kez basınç testi yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda hidrojenin taşınması için onay alınmıştır. Sonrasında ise, bu tanklara endüstriyel standartları karşılamak ve aşırı basınçtan kaçınmak için basınç tahliye vanaları gibi emniyet sistemleri dahil edilmiştir.

Çelik silindir tankların ekonomik anlamda ucuz ve kullanım ömrü olarak sağlamlığının yanı sıra oldukça ağır oluşları gravimetrik olarak düşük enerji yoğunluğuna sebep olmaktadır. Çelik tank kullanımı ile eldesi sağlanan gravimetrik yoğunluğun ağırlıkça %1,5 civarlarında olduğu bilinmekte olup hacimsel yoğunluğu ise 10-12 kg/m³'tür [40].

Karbon fiber kompozit malzemeler ile üretilen modern depolama tankları çelik silindir tanklara göre on kat daha güçlü depolama ekipmanlarıdır. Bu ekipmanlar sayesinde

hidrojen 350 bardan daha yüksek basınçta depolanabilir koşullara erişmektedir. Buna bağlı olarak tanklar, 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanabilmektedir [41].

Otomotiv sektöründe ticari olarak benimsenmiş bir yöntem olan hidrojenin gaz halde depolanma teknolojisi, istenen araç menziline uygun şekilde araç boyutuna da bağlı olarak tank içerisinde 4 ila 7 kg hidrojen depolama gerektirmektedir [42].

Birim başına depolanmak istenen hidrojenin 11 katı miktarında tank ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Hidrojen gazının 1 gramı, atmosferik basınç altında 11 litre hacme karşılık gelmektedir. Hidrojenin çok hafif olmasına bağlı olarak hacimsel enerji yoğunluğu önemli derecede düşüktür.

Depolamanın gerçekleşeceği tankların sıkıştırma işlemi esnasında gerekli olan enerji ihtiyacı, tank sızdırmazlığı için farklı ekipman ihtiyaçları ile yüksek maliyet, taşıma zorluğu ve pratikten uzaklaşma gibi dezavantajları beraberinde getirmektedir [43].



Şekil 3.2. Hidrojen depolama tankına bir örnek.

Hidrojenin gaz halde depolanabilmesi için en çok tercih edilen ticari yöntem basınçlı tank yöntemi olup farklı hidrojen depolama formları için enerji yoğunlukları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Gaz Hidrojenin Depolama Basıncına Göre Enerji Yoğunluğu [44].

Depolama Basıncı	Enerji Yoğunluğu		Yoğunluk
	MJ/kg	MJ/m ³	kg/m ³
Hidrojen gazı (0.1 MPa)	120	10	0,09
Hidrojen gazı (20 MPa)	120	1900	15,9
Hidrojen gazı (30 MPa)	120	2700	22,5

3.2. HİDROJENİN SIVI HALDE DEPOLANMASI

Gaz halinde hidrojen depolamaya nazaran hacimsel yoğunluğu arttırmak amacıyla hidrojen sıvılaştırılıp, depolanabilir [45]. Fakat bu yöntem pek fazla tercih edilmeyen bir yöntemdir. Çünkü hidrojenin sıvılaştırılması için sıcaklığının -253°C 'ye kadar düşürülmesi gerekir. Hidrojenin -253°C 'ye düşürülmesi için yüksek maliyet ve uzun bir zaman ihtiyacı ortaya çıkmaktadır [46]. Hidrojenin sıvılaştırılabilmesi işlemi; gaz haldeki hidrojenin yüksek basınçlarla kompresörlerde sıkıştırılması ardından nitrojen vasıtası ile soğutulması ve son olarak türbinlerde genişletilmesi şeklinde üç adımda gerçekleşmektedir. Sıvı hidrojen kayıplarını önlemek için gelişmiş izolasyon yöntemleri tercih edilmelidir [44].

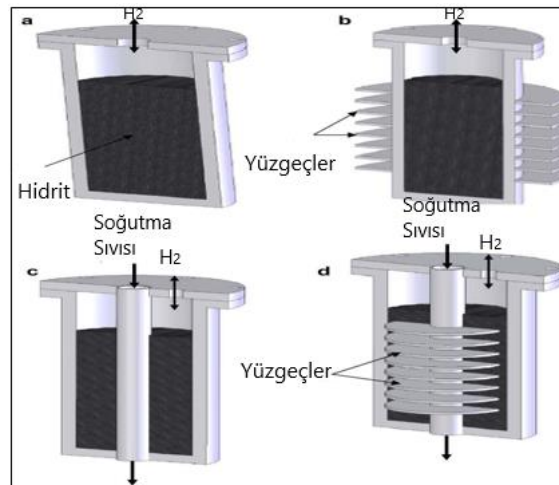
Hidrojenin gaz halde depolanmasına göre sıvı halde depolanması daha düşük basınçlar gerektirmektedir. Bu durum gaz halde depolanan hidrojen için özel nitelikli karbon fiber kompozit tank maliyetini de sıfıra indirmektedir. Hidrojenin sıvı halde depolanması gaz halde depolanması ile kıyaslandığında sıvı halde depolamanın daha emniyetli olduğu görülmektedir.

Sıvılaştırma işlemi için gerekli olan enerji ve kaynama kayıplarına ilaveten sıvı haldeki hidrojeni depolamak için özel tanklara ihtiyaç duyulmakta olup bu durumlar sıvılaştırılmış hidrojenin tanklarda depolanması yönteminin dezavantajlarından biri olarak değerlendirilmektedir [47]. Depolanmış olan hidrojenin kullanım sırasında da sürekli olarak soğutulması gerekmektedir. Sıvı hidrojen günümüzde uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında kullanılmaktadır [48].

3.3. HİDROJENİN METAL HİDRÜRLER İLE DEPOLANMASI

Metal hidrürler hidrojen depolamada uzun yıllardır kullanılmaktadır. Metal hidritler, hidrojen molekülünün metal yüzey üzerinde ayrışması ve ardından hidrojen atomlarının kristal kafese göç etmesi ile oluşur [49]. Metal hidrit hidrojen adsorpsiyon sistemleri, hidrojenin depolanmasında orta dereceli sıcaklıklara ve basınçlara izin verir, bu da bu sistemi sıvı ve gaz hidrojen depolama tekniklerinden daha avantajlı hale getirir [50]. Metal/intermetalik bileşik, metal hidrürler oluşturmak için hidrojeni adsorbe eder. İlk olarak, hidrojenin metal içinde çözünmesiyle oluşan ve α fazı olarak adlandırılan ana metalin katı çözeltisi daha sonra, metal hidrit oluşumu ile sonuçlanan hidrojen konsantrasyonunu ve basıncını artırarak katı çözelti artmaya başlar (β fazı) [51].

Metal hidritler, yerleşik uygulamalar için 0,065 kg H₂/kg sistemini belirleyen DOE'nin (ABD Enerji Bakanlığı) hidrojen depolama hedefini karşılayabilir [52]. Bununla birlikte, metal hidritler ağır malzemelerdir, karmaşık yapılarıdır ve deadsorpsiyon sıcaklıkları ile doldurma/boşaltma oranları hidrojen depolama malzemeleri olarak sınırlı kullanımlarına sebep olur [53]. Hidrojen depolama için kullanılan metal hidrür reaktörünün şematik gösterimi Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere metal hidrür reaktörlerine maksimum %80 malzeme konularak hidrojen depolama kapasiteleri incelenebilir.



Şekil 3.3. Hidrojen depolama için kullanılan metal hidrür reaktörünün şematik gösterimi [54].

Aynı zamanda, metal hidritlerde yüzey tabakası oksidasyonu, hidrojen etkileşimine neden olur. Bu nedenle metal hidrit substratı, hidrojen molekülleri ile daha etkili etkileşim yapmak için aktivasyon gerektirir. Dezavantaj olarak metal hidrürün depolanan hidrojenden daha ağır olması, düşük gravimetrik yoğunlukları, yüksek çalışma sıcaklıkları ilk sırada sayılabilir [55]. Bu dezavantaj aynı zamanda metal hidritlerin gelecek vaat eden bir hidrojen depolama ortamı olmasını da zorlaştırmaktadır [56].

En çok çalışılan metal hidritlerden bazılarının hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Metal hidritler arasında MgH_2 , yüksek gravimetrik kapasitesinden (ağırlıkça% 7,6) dolayı büyük ilgi görmüştür. MgH_2 'deki kimyasal bağ hem iyonik hem de kovalent karakter gösterir. Bu nedenle, MgH_2 oldukça yüksek bir çalışma sıcaklığına sahiptir [57].

Çizelge 3.2. En çok çalışılan metal hidritlerin bazı özellikleri [58].

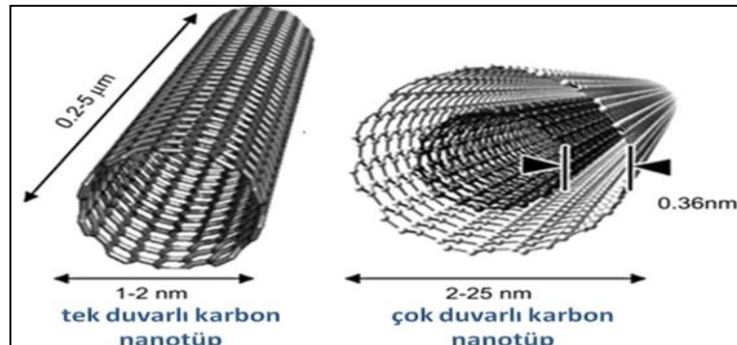
Metaller	Hidritler	Hidrojen Depolama Kapasitesi (ağırlıkça%)	1 bar H_2 için sıcaklık ($^{\circ}C$)
Mg	MgH_2	7,60	12
ZrMn ₂	$ZrMn_2H_2$	1,77	-8
Mg_2Ni	Mg_2NiH_4	3,59	255
FeTi	$FeTiH_2$	1,89	440
$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	1,37	12

3.4. HİDROJENİN KARBON BAZLI NANOMALZEMELERDE DEPOLANMASI

Hidrojen depolamanın sık kullanılan bir başka yolu da fizisorpsiyondur. Hidrojen, fizisorpsiyon yoluyla karbon nanotüpler, aktif karbon, zeolitler, metal organik kafesler (MOFs) ve kovalent organik kafesler (COFs) içeren birçok malzemede depolanabilir. Günümüzde benzersiz mekanik ve elektriksel özellikleri sebebiyle gelecek vaat eden hidrojen adsorbentleri olarak grafen, nanotüpler ve fullerenler gibi karbon bazlı nano

malzemeler araştırmalarda oldukça sık yer almaya başlamıştır [59][60][61][62]. Özellikle karbon nanotüpler düzenli kimyasal yapıları ve yüksek yüzey alanları sayesinde iyi bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptirler [63]. Dolayısıyla karbon bazlı malzemeler içinde hidrojen depolama alanında en sık kullanılan malzemeler karbon nanotplerdir [65]. Karbon nanotüpler grafit levhaların silindirik şekilde yuvarlanmış olduğu düşünülen tp şekli olup çapları 1-20 nm arasında olabildiği gibi boyları ise mikron mertebesindedir [64]. Ayrıca, hidrojen depolama alanında sıklıkla kullanılan karbon nanotüplerin, tüpler arası boşluklarının çaplarını kontrol etmek mümkündür [65]. Bununla birlikte, gelecek vaat eden hidrojen depolama malzemesi olan karbon nanotüpler üzerinde yapılan deneylerin çoğu, karbon nanotüplerin ortalama hidrojen depolama seviyesinin ağrılıka %6 olan DOE hedeflerini karşılamamaktadır.

Nanotüpler tek duvarlı ya da çok duvarlı olabilirler. Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüplerde grafit tabakaları arasındaki uzunluk ve genişlik farklıdır (şekil 3.4). Hidrojenin nanotüplerde depolanmasının iki yolu mevcuttur; fiziksel ya da kimyasal olarak depolanmaktadır. Fiziksel depolama için Van der Waals bağları söz konusu olup bu yöntem ile adsorplanan hidrojen yapı bozulmaksızın sistemden geri alınır. Kimyasal bir depolama için ise kovalent bağlara ihtiyaç vardır ancak bu yöntemle hidrojenin geri eldesi yüksek sıcaklıkla olmaktadır bu durum ise ek olarak bir işlem gerektirmektedir. Buna bağlı olarak kimyasal depolama çok fazla tercih edilmemektedir [70].



şekil 3.4. Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüplerde grafit tabakaları arasındaki uzunluk ve genişliği gösteren şematik diyagram [67].

Yapılan bazı çalışmalarda nanotüp yüzeyinde %4 ile %7 arasında hidrojen depolama kapasitesinin mevcut olduğu gözlemlenmiştir ancak bu çalışmanın sonucunda depolanan hidrojen miktarının ne kadarının kimyasal bağlar ile ne kadarının fiziksel bağlar ile depolandığının belirlenmesinin mümkün olmadığı söylenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda hidrojenin karbon nanotüplerde depolanmasının en az %95 oranında fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiği düşünülmektedir [66]. Nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin farklılık göstermesinin bazı nedenleri vardır; nanotüplerin tek duvarlı veya çok duvarlı olması, nanotüplerin açık veya kapalı yapıda olması, nanotüp yüzeyinin göstermiş olduğu aktiflik bu nedenler arasında bulunabilmektedir [62].

Hidrojen depolamanın en iyi şekilde yapılması için çalışmalar devam etmektedir. Çalışmalarda yoğunlaşılan iki özellik: Maddenin yüksek gözenek yapısına sahip olması ve materyalle hidrojen arasındaki Van Der Waals etkileşiminin düşük enerjide gerçekleşmesidir [69].

Hidrojen depolamasının düzgün bir şekilde olması için bağlanma enerjisinin 0.2 ve 0.4 eV/H₂ olması gerekmektedir. Var olan sorunları çözmek ve hidrojen depolama miktarını arttırmak için metal iyonları ile maddenin güçlendirilmesi gerekebilmektedir [70]. Bu metal iyonları genellikle alkali metaller (AM), toprak alkali metaller (TAM) ve geçiş metalleridir. Yapılan çalışmalar birden fazla H atomunun tek bir geçiş metalinin üzerinde adsorplanabileceğini göstermiştir. Alkali metaller ve toprak alkali metaller, geçiş metallerine göre daha az hidrojen ile bağ yapabilmektedir. Bu durumun nedeni kohezif enerjilerinin toprak alkali metale nazaran düşük olmasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda nanotüplerde sık sık metaller kullanılmış ve sonuç olarak metal ile kaplanmamış nanoyapıların hidrojen depolama kapasitelerinin metalle kaplanmış nanoyapılara nazaran çok daha az adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir [71].

3.5. KOVALENT TRIAZİN KAFESLER'DE HİDROJEN DEPOLAMA

Kovalent triazin kafesler (KTK'lar), yapısında aromatik C=N bağı olan, düzenli bağ yapısına sahip olan ve gözenek yapısı oldukça geniş yeni malzemelerden birisidir.

(COF) göre daha avantajlıdır. Tüm bu yönleriyle KTK'lar endüstriyel kullanım için gelecek vaat eden malzemelerdir [81-82].

KTK'lar genel bağ yapıları gereği ya amorf ya da yarı kristallerdir. KTK'lar arası bağlar çok güçlüdür, bağların güçlü olması yapıların düzenli olmasını sağlar. KTK'lar π -konjuge iskeletli amorf gözenekli polimerler sınıfı olan konjuge mikro gözenekli polimerleri olarak sınıflandırılırlar. KTK'lar araştırmalarda yarı kristal ve amorf olarak iki farklı şekilde incelenmektedir [82-83].

Enerji, süperkapasitörlerdeki elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzeyde elektrolit iyonlarının hızlı geri dönüşümlü adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinde depolanabilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için yüksek nitrojen miktarı ve çoklu gözenek yapısı önemli bir faktördür. Bu durum göze alındığında KTK'ların enerji depolama üzerindeki üstünlüğü desteklenmiş olur.

KTK'ları diğer malzemelere göre hidrojen depolama üzerinde üstün kılan en önemli özelliklerinden bir diğeri yüksek nitrojen içermeleridir. KTK'ların yapılarında bulunan nitrojenin metal nanopartiküllerin KTK'ların üzerinde homojen dağılımına neden olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle KTK'lar farklı sentezleme yöntemleri kullanılarak içeriğinde bulunan nitrojen miktarları değiştirilebilir. KTK'ların yoğunluğunu, gözenek yapılarını, geniş özgül yüzey alanını ve hidrojen bağlama mukavemetini arttırmak içinde kuvvetli asitlerle yıkama kısmında bir farklılık oluşturulabilir. Bu durumda KTK'ların adsorplama miktarında gözle görünür bir artış meydana gelmektedir [84-85].

Chen ve ark. yaptıkları çalışmada ilk olarak KTK-1 (altıgen gözenekli Kristal KTK) ile hidrojen etkileşimini inceledi. Li, Na, K alkali metal katkılı KTK'ların ve Mg, Ca toprak alkali metal katkılı KTK'ların hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri, ab initio yoğunluk fonksiyonel teorileri kullanılarak araştırıldı. Hesaplamalara göre Li, Na ve Ca katkılı KTK'lar H₂ molekülü başına 0.18-0.29 eV bağlanma enerjisi aralığına ek olarak 5 H₂ molekülünü de adsorbe edebilmektedir. Bu nedenle, Li, Na, Ca ve KTK'lar arasındaki güçlü etkileşimin, sırasıyla ağırlıkça %12,3, %10,3 ve %8,8 yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sağlayabileceği gösterilmiştir [76].

Hongsheng ve ark. geçiş metali (Sc, Ti, V, Cr, Mn) atomlarının KTK üzerindeki adsorpsiyonunu araştırdı. Yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, ortam basınç ve sıcaklıklarında Sc, Ti, V, Cr ve Mn katkılı KTK'ların hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir. Çalışmaya göre, Sc ve Ti katkılı KTK'lar 5 H₂ molekülünü adsorbe edebilir, bu da sırasıyla H₂ molekülü başına 0.26-0.34 eV'lik bağlanma enerjisiyle sonuçlanır. Sonuçlar, Sc ve Ti katkılı KTK'ların ideal tersinir hidrojen depolama malzemesi olarak görülebileceğini göstermektedir [86].

Zhang ve ark. kovalent triazin bazlı gözenekli malzemenin mikrodalga ile geliştirilmiş yüksek sıcaklıkta iyonotermal yöntemle hızlı sentezini ve katılarda düşük basınçta yüksek kapasiteli hidrojen adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu alışmada, Lewis asitleri tarafından katalize edilen yüksek sıcaklıkta bir polimerizasyon reaksiyonu yoluyla bu tür kovalent triazin bazlı gözenekli materyalin hazırlanması için basit ancak oldukça enerji ve zaman açısından verimli bir yol olduğunu bulmuşlardır. Çeşitli monomerleri seçerek diğer KTK'ları sentezlemek için de kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir [83].

Son zamanlarda, Zirkonyum (Zr) katkılı yeni 2D KTK'lar, yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hidrojen depolama kapasiteleri için araştırılmıştır. Simülasyonlar, Zr katkılı KTK'ların 7 Hidrojen molekülünü adsorbe edebileceği ve bunun da ağırlıkça %7,1 hidrojen adsorpsiyon kapasitesi sağladığı teorisine dayanmaktadır. Ayrıca, H₂ moleküllerinin bağlanma enerjisi, tersinir hidrojen adsorpsiyon desorpsiyonu için ideal bağlanma enerjisi aralığında görülen -0.38 eV olarak gösterilmiştir [87].

Hug ve diğerleri, CO₂ yakalama ve hidrojen adsorpsiyon özellikleri için iyonotermal sentezlenmiş floren bazlı KTK'lar üzerinde deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmasında 2862 m² g⁻¹ yüzey alanına sahip floren bazlı KTK'ların hidrojen depolama kapasiteleri, Sievert's hidrojen depolama cihazıyla -200 C ve 20 bar sıcaklıklarda ağırlıkça %4,36 olarak bulunmuştur [88].

Deng ve diğerleri tarafından yapılan bir başka çalışmada ise 7,7,8,8-tetrasiyano-kunodimetan polimerinin -200 C ve 1 bar sıcaklıklarda hidrojeni ağırlıkça %2,79 olarak depoladığı bulunmuştur [89].

Çizelge 3.3 literatürde hidrojen depolama alanında çalışılan bazı malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir.

Çizelge 3.3. Hidrojen depolama ile ilgili son literatürler.

Gruplar	Materyaller	H ₂ depolama kapasitesi (ağırlıkça %)	Basınçlar (bar)	Sıcaklıklar (°C)
Muthu vd., 2016 [91]	Altıgen bor nitrür katkılı çok duvarlı karbon tüpler	ağırlıkça% 2.3	Denge basıncı	100 °C
Mishra vd., 2008 [92]	Titanyum dioksit katkılı çok duvarlı karbon tüpler	ağırlıkça %2.5	Denge basıncında	-196 °C
Kaskun vd., 2020 [93]	Çinko oksit katkılı çok duvarlı karbon nanotüpler	ağırlıkça %2.71	50 bar	Oda Sıcaklığı
Blankenship vd., 2017 [94]	Oksijen açısından zengin mikro gözenekli karbonlar	ağırlıkça %1.2	30 bar	Oda Sıcaklığı
Cui vd., 2013	MgH ₂	ağırlıkça %5	1 bar	250 °C
Hug vd., 2014 [88]	Floren bazlı KTK'lar	ağırlıkça %4.36	20 bar	-200 °C
Deng vd., 2020 [89]	Tetrasiyanokunodim etan türevli KTK'lar	ağırlıkça %2.79	1 bar	-200 °C

Literatürde yoğunlukla fonksiyonel hesaplamalar ile hesaplanan KTK'ların hidrojen depolama kapasiteleri ile ilgili birçok teorik çalışma olmasına rağmen, KTK'ların hidrojen depolama kapasiteleri ile az sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle, KTK'ların hidrojen depolama kapasitelerinin deneysel olarak daha fazla araştırılması gerekmektedir.

Bu nedenle, bu çalışmada kovalent triazin kafesler deneysel olarak hidrojen depolanması için kullanılmıştır. KTK'ların hidrojen depolama kapasitesi, IGA-003 dinamik gaz sorpsiyon analizörü ile ölçülmüştür. Ayrıca KTK'lar XPS, XRD ve FT-

IR analizleri ile karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen KTK'ların hidrojen depolama kapasiteleri değerlendirilmiştir.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. MALZEMELER

2,6-Piridindikarbonitril ($C_7H_3N_3$, %97, Merck), 1,3-Dicyanobenzen ($C_6H_4(CN)_2$, %98, Merck), 1,4-Dicyanobenzen ($C_6H_4(CN)_2$, %98, Merck), 4,4'-Bifenildikarbonitril ($NCC_6H_4C_6H_4CN$, %97, Merck), Çinko klorür ($ZnCl_2$, >%98, Sigma-Aldrich), Tetrahidrofuran ($(CH_2)_4O$, Chemsolute), Hidroklorik asit ($HCl(aq)$, \geq %37 wt., Chemsolute) ve Sodyum hidroksit ($NaOH$, \geq 99.5, Chemsolute) ticari olarak satın alındı ve alındığı gibi ekstra bir saflaştırma olmadan kullanıldı.

4.2. NİTROJENCE ZENGİN KOVALENT TRİAZİN KAFES POLİMERLERİNİN SENTEZİ

2,6-piridindikarbonitril monomeri (1 eq.) $ZnCl_2$ (5 eq.) ile karıştırılmış ve karışım 10 saat boyunca $400^\circ C$ 'ye, ardından 10 saat boyunca $600^\circ C$ 'ye ısıtılan bir fırına yerleştirilmiştir. Monomer, HCl (1 M) içinde karıştırılarak dağıtılmış, süzölmüş ve ardından 100 mL deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen ıslak malzeme en az 1 saat $80^\circ C$ 'de kurutulmuş ve ardından bilyeli değirmende öğütülmüştür. İnce siyah toz, gece boyunca kaynama noktasında HCl içinde reflux edilmiştir. Malzeme süzölmüş, deiyonize su ile yıkanmış ve en az 1 saat $105^\circ C$ 'de kurutulmuştur. Kurutulmuş toz, $NaOH$ içine eklenmiş ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Malzeme bir kez daha süzölmüş ve en az bir saat $105^\circ C$ 'de kurutulmadan önce deiyonize su ile yıkanmış ve tekrar süzölmüştür. Elde edilen ıslak malzeme $105^\circ C$ 'de en az 1 saat kurutulmuş ve gece boyunca oda sıcaklığında THF içinde karıştırılmıştır. Ürün süzölmüş, $80^\circ C$ 'de en az 2 saat kurutulmuştur. Yaklaşık %70 verimde DCP polimeri siyah toz halinde elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla 1,4-disiyanobenzen, 1,3-disiyanobenzen ve 4,4'-bifenildikarbonitril monomerleri aynı deneysel işlemlerden

geçirilerek pDCB, mDCB ve DCBP polimeri halinde elde edilmiştir [73][97].

4.3. DENEYLERDE KULLANILAN ÖLÇÜM METOTLARI

4.3.1. XRD Spektrofotometre

XRD, X-ışını kırınım yöntemi olarak bilinmekte olup bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanan ölçüm metodudur. Numunenin kristal doğası hakkında detaylı veriler çıkarabilmek için X-ışınlarının söz konusu numuneden çeşitli açı ve yoğunluklar ile dağılımının gözlemlendiği açı ölçümlerinin yapıldığı analitik teknik bir yapıdır. Radyasyon dalga boyu uzunluğunda meydana gelen geometrik değişimler ile elektromanyetik radyasyonların periyodik yapılar ile çarpışması sonucunda kırınım etkileri gözlemlenir. Gerçekleştirilen X-ışını kırınım metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin bile analizlerinin yapılmasını sağlar. XRD analizi numunelerde boyut, ağırlık ve şekil çeşitliliğine izin veren bir yöntemdir. Numunelerin kristal ve moleküler yapılarının X-ışınına maruz kalması ile birlikte yapıcı ve yıkıcı gelişmeler gözlemlenebilir duruma gelmektedir.

4.3.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrometrisi (FT-IR)

Katı, sıvı veya gaz bir maddenin absorpsiyon ve emisyon kızılötesi spektrumunun eldesinin sağlandığı bir spektroskopi tekniği olarak bilinmektedir. Bir tür titreşim spektroskopisidir. FT-IR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. FT-IR cihazı numuneye radyasyon gönderimi sağlar. Numune tarafından emilen radyasyon, numune molekülleri tarafından titreşimsel bir enerjiye dönüşerek her bir molekülün kimyasal yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen ışın Fourier genlik dalga boyu spektrumuna karşı bir grafik elde etmek üzerine dönüştürülür.

4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alan Analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi, katı veya toz numunelerde gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu, gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir.

4.3.4. Dinamik Gaz Adsorpsiyon Analizörü

IGA-003 gaz debisi ve kompozisyonu ile basınç ve sıcaklığın eş zamanlı olarak kontrol edilebildiği, kütle spektrometresiyle birlikte çalışan dinamik bir gaz adsorpsiyon analizörüdür.

Ultra hassas bir mikro terazi ile numune ağırlığını sıcaklık, basınç ve gaz bileşiminin bir fonksiyonu olarak ölçer. Cihaz, gerçek zamanlı gravimetrik ölçümleri ile kinetik parametrelerin belirlenmesini sağlayarak hidrojen depolama kapasitelerini vermektedir.

4.4. HİDROJENASYON ÇALIŞMALARI

Sentezlenen KTK'ların hidrojen depolaması, gaz adsorpsiyon analizörü ile ölçülmüştür. Sentezlenen KTK'ların gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri -200 °C'de 20 bar'a kadar olan basınçlar altında ölçülmüştür. Her hidrojen depolama deneyinden önce, 0,5 g KTK, herhangi bir nemi gidermek için 1 saat boyunca 0,001 bar vakuma tabi tutulmuştur. Her KTK'nın 0,5 g'ı sırayla 1 saat boyunca dakikada 0,5 L akış hızı ile ultra yüksek saflıkta hidrojen (%99,999) ile etkileşime girmeye bırakılmıştır. Sentezlenen KTK'ların hidrojen adsorpsiyon çalışmaları -200 °C sıcaklıklarda 0, 5, 10, 15 ve 20 bar basınçlar altında gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler, açıklanan prosedürle iki kez tekrarlanmıştır [96].

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

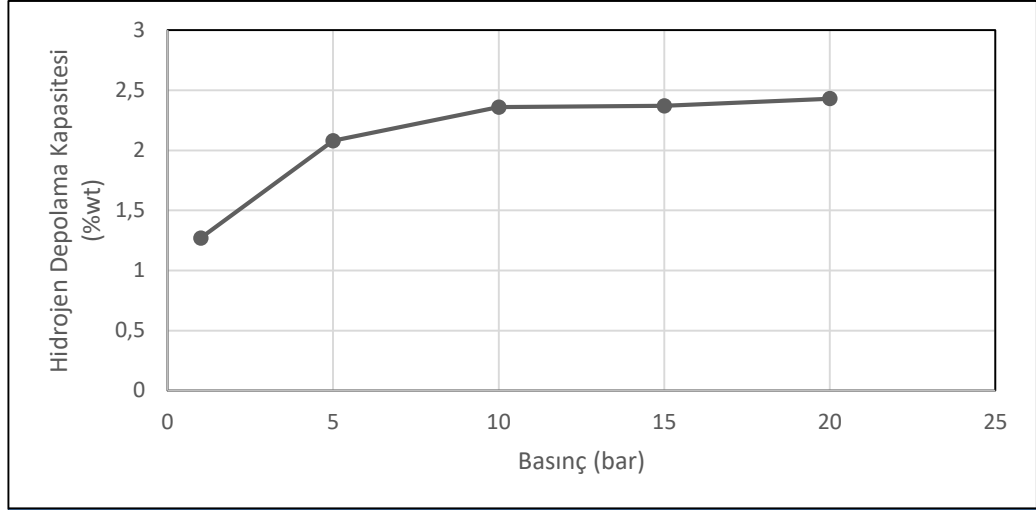
DCBP, DCP, pDCB ve mDCB polimerlerin hidrojen depolama kapasiteleri ölçülen basınç değerlerinde her bir KTK için ayrı ayrı bulunmuş olup aşağıdaki alt başlıklarda detaylı olarak anlatılmıştır.

5.1. DCBP Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi

4-4 bifenil monomerinden sentezi gerçekleştirilen DCBP kovalent triazin kafesinin hidrojen depolama kapasitesi Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Sentezlenen DCBP polimerinin hidrojen depolama kapasitesi gravimetrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depolama analizleri öncesinde 0,5 g KTK, mevcutta olabilecek bir nemi gidermek için 1 saat boyunca 0,001 bar vakuma tabi tutuldu. DCBP polimerinin 0,5 g'ı sırayla 1 saat boyunca dakikada 0,5 L akış hızı ile ultra yüksek saflıkta hidrojen (%99,999) ile etkileşime girmeye bırakıldı. DCBP polimerinin hidrojen adsorpsiyonları öncelikle 1 bar ve sırası ile 5, 10, 15, 20 bar basınç altında analiz edilmiştir.

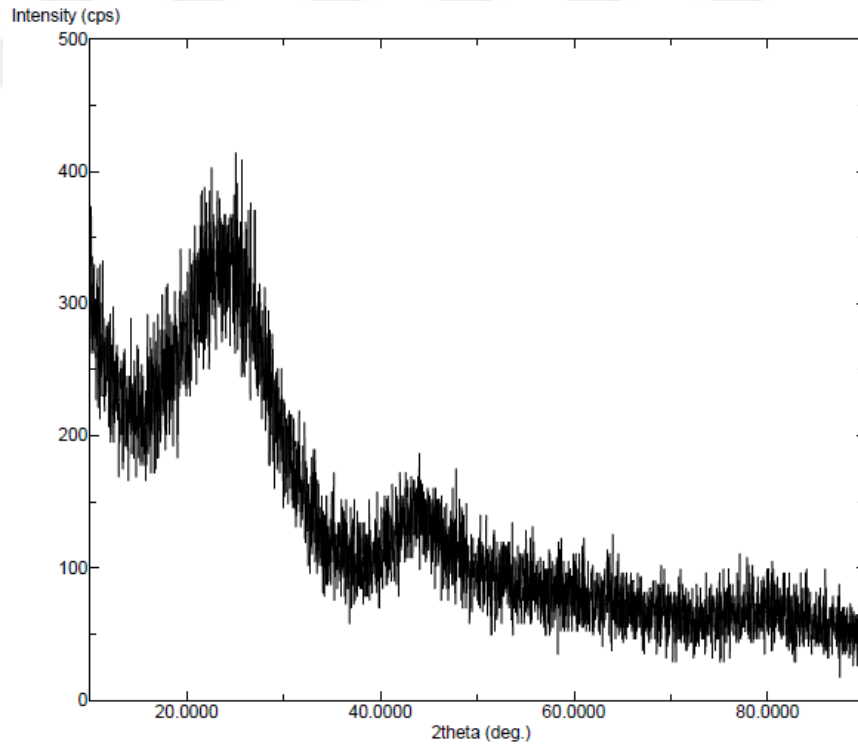
1 barda ağırlıkça %1,27 hidrojen depolama kapasitesi görülürken, 5 barda ağırlıkça %2,08, 10 barda ağırlıkça %2,36, 15 barda ağırlıkça %2,37 ve son olarak 20 barda ise ağırlıkça %2,43 hidrojen depolama kapasitesi görülmektedir. DCBP polimerinin farklı basınçlar altında gerçekleşen hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Basınç artışı gerçekleştikçe hidrojen depolama kapasitesi artışının meydana geldiği görülmektedir. Yapılmış olan analizler hidrojen depolamanın fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.1. DCBP polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

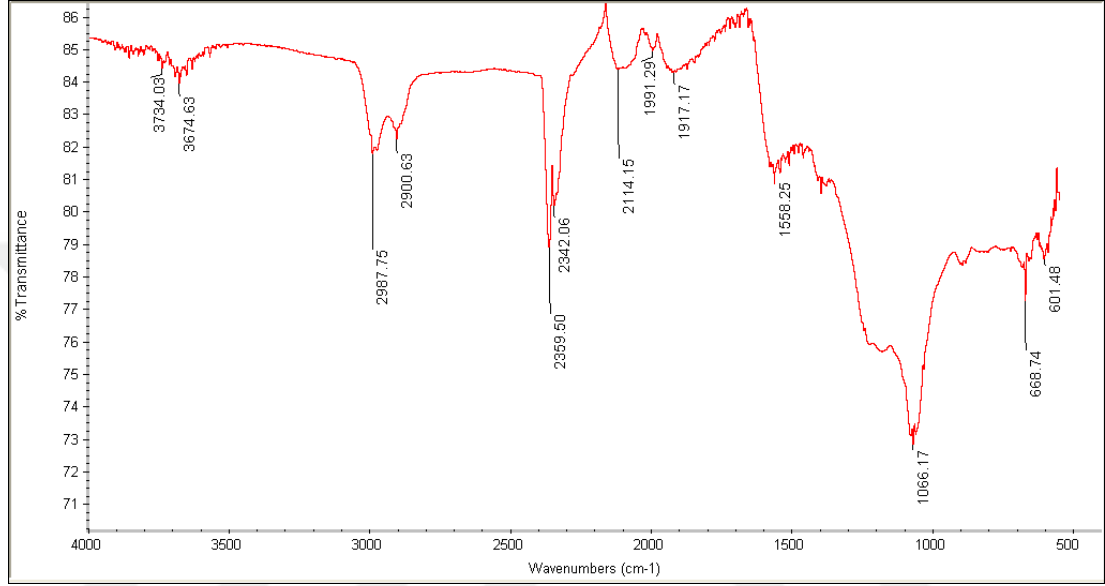
DCBP polimerinin XRD grafiği Şekil 5.2’de verilmiştir. Yaklaşık 23°’de geniş tepe noktasına sahip XRD desenleri DCBP polimerinin amorf yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.2. DCBP polimerinin XRD grafiği.

Sentezlenen DCBP polimerinin FT-IR analizi sonuçları Şekil 5.3’te gösterilmiştir. 1066-1270 cm^{-1} dalga boyunda karakteristik C-N gerilmesi gözlemlenmiştir. 2342 cm^{-1} ’de

(konjuge nitrilde C-N germe titreşimi), 2987 cm^{-1} 'de (C-H germe titreşimi) trimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm numuneler, triazin birimine karşılık gelen yaklaşık 1558-1350 cm^{-1} 'de güçlü bir adsorpsiyon bandı göstermiştir. Gözlenen pikler analiz sonuçlarının DCBP polimeri ile uyduğunu göstermektedir.

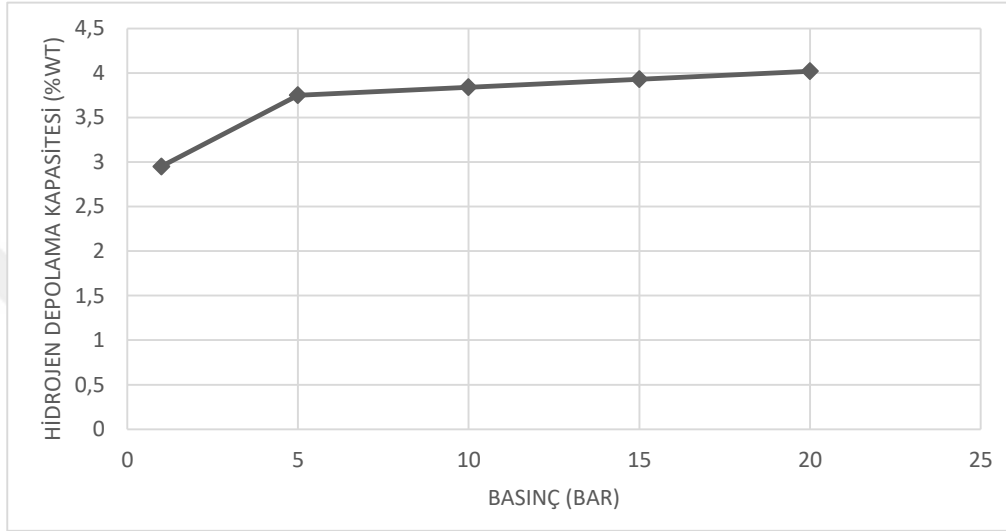


Şekil 5.3. DCBP polimerinin FT-IR analizi sonuçları.

5.2. DCP Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi

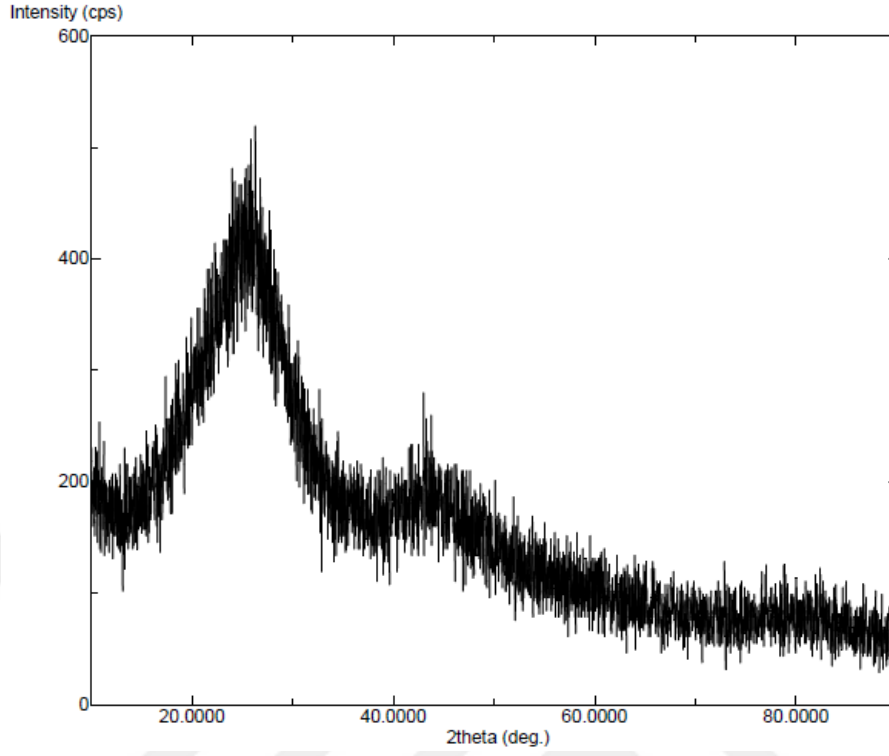
2,6-piridindikarbonitril monomerinden sentezlenen DCP kovalent triazin kafes polimerinin hidrojen depolama kapasitesi Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Sentezlenen DCP polimerinin hidrojen depolama kapasitesi gravimetrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depolama analizleri öncesinde 0,5 g DCP polimeri mevcutta olabilecek bir nemi gidermek için 1 saat boyunca 0,001 bar vakuma tabi tutuldu. DCP polimerinin 0,5 g'ı sırayla 1 saat boyunca dakikada 0,5 L akış hızı ile ultra yüksek saflıkta hidrojen (%99,999) ile etkileşime girmeye bırakıldı. Hidrojen adsorpsiyonları öncelikle 1 bar ve sırası ile 5,10,15,20 bar basınç altında analiz edilmiştir.

1 barda ağırlıkça %2,95 hidrojen depolama kapasitesi görülürken, 5 barda ağırlıkça %3,75, 10 barda ağırlıkça %3,84, 15 barda ağırlıkça %3,93 ve son olarak 20 barda ise ağırlıkça %4,02 hidrojen depolama kapasitesi görülmüştür. Farklı basınçlar altında gerçekleşen DCP polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



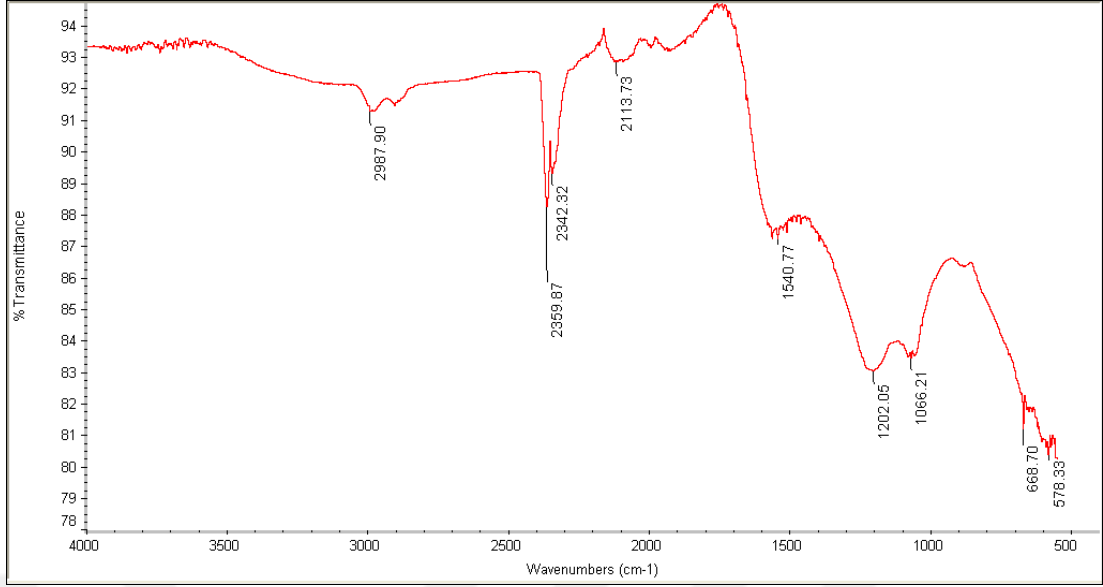
Şekil 5.4. DCP polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

DCP polimerinin XRD grafiği Şekil 5.5'de verilmiştir. Yaklaşık 23°de geniş tepe noktasına sahip XRD desenleri DCP polimerinin amorf yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.5. DCP polimerinin XRD grafiği.

Sentezlenen DCP polimerinin FT-IR analizi sonuçları Şekil 5.6'da gösterilmektedir. 1066-1202 cm^{-1} dalga boyunda karakteristik C-N gerilmesi gözlemiştir. 2342 cm^{-1} 'de (konjuge nitrilde C-N germe titreşimi), 2987 cm^{-1} 'de (C-H germe titreşimi) trimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm numuneler, triazin birimine karşılık gelen yaklaşık 1066-1202 cm^{-1} 'de güçlü bir adsorpsiyon bandı göstermiştir. Gözlenen pikler analiz sonuçlarının DCP polimeri ile uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6. DCP polimerinin FT-IR analizi sonuçları.

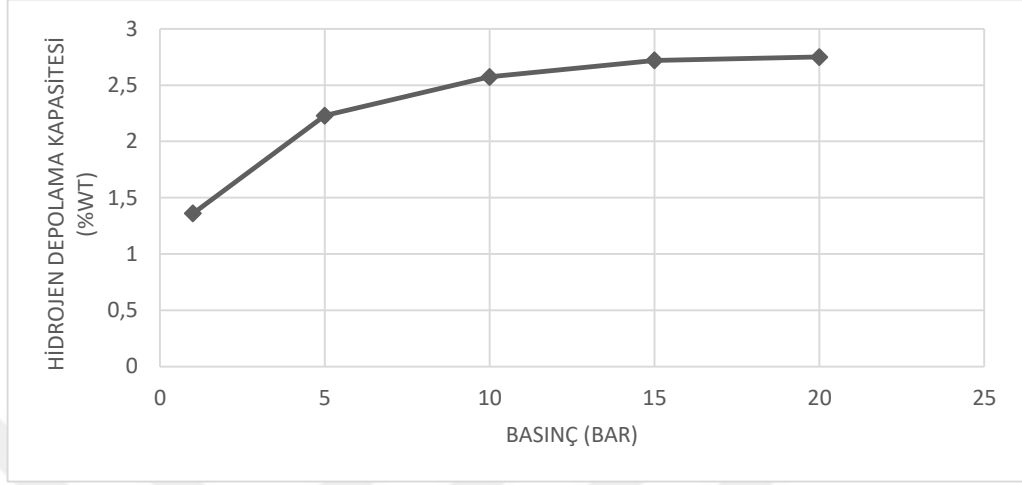
5.3. pDCB Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi

1,4-disiyanobenzen monomeri ile sentezlenen pDCB kovalent triazin kafes polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Sentezlenen pDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri gravimetrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depolama analizleri öncesinde 0,5 g pDCB polimeri mevcutta olabilecek bir nemi gidermek için 1 saat boyunca 0,001 bar vakuma tabi tutuldu. pDCB polimerinin 0,5 g’ı sırayla 1 saat boyunca dakikada 0,5 L akış hızı ile ultra yüksek saflıkta hidrojen (%99,999) ile etkileşime girmeye bırakıldı. pDCB polimerinin hidrojen adsorpsiyonları öncelikle 1 bar ve sırası ile 5,10,15,20 bar basınç altında analiz edilmiştir.

pDCB polimerinde 1 barda ağırlıkça %1,36 hidrojen depolama kapasitesi görülürken, 5 barda ağırlıkça %2,23, 10 barda ağırlıkça %2,574, 15 barda ağırlıkça %2,72 ve son olarak 20 barda ise ağırlıkça %2,75 hidrojen depolama kapasitesi görülmüştür.

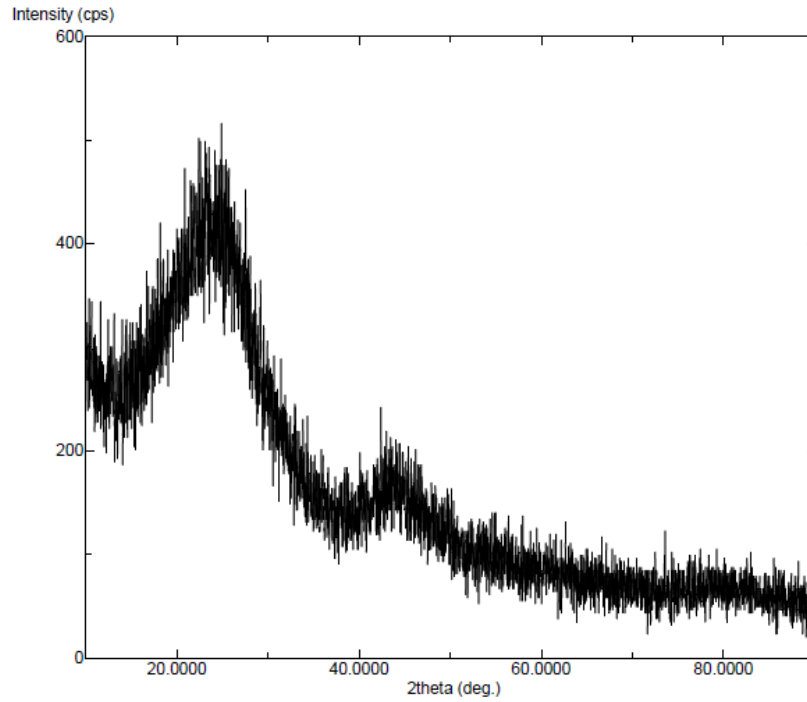
Basınç artışı gerçekleştikçe hidrojen depolama kapasitesi artışının meydana geldiği görülmektedir. Yapılmış olan analizler hidrojen depolamanın fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

pDCB polimerinin farklı basınçlar altında gerçekleşen hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 5.7’de gösterilmiştir.



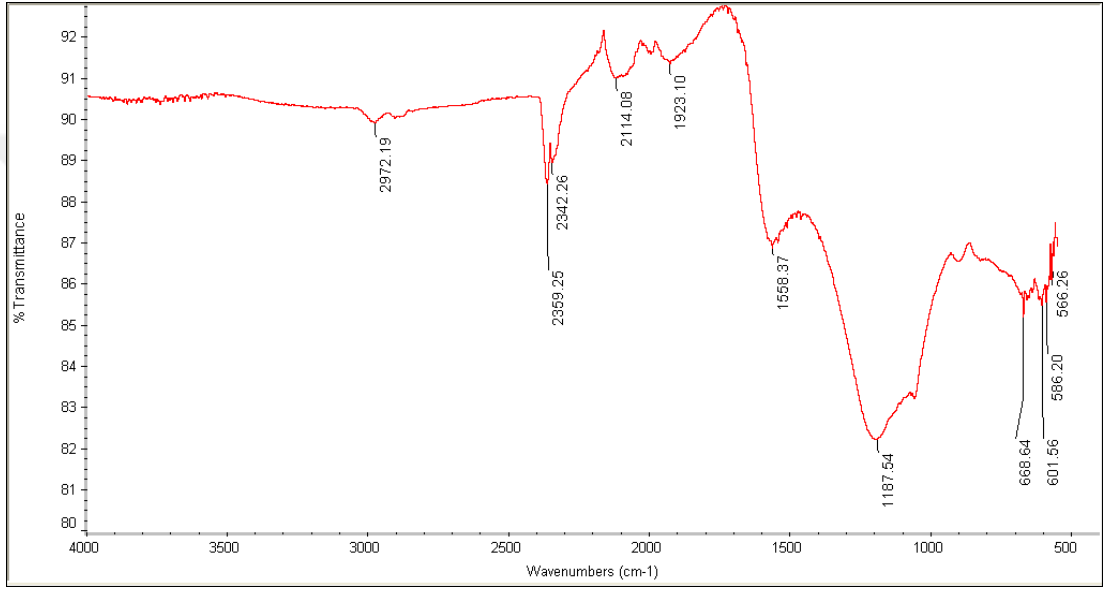
Şekil 5.7. pDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

pDCP polimerinin XRD grafiği Şekil 5.8’de verilmiştir. Yaklaşık 23°’de geniş tepe noktasına sahip XRD desenleri pDCP polimerinin de sentezlenen diğer KTK’lar gibi amorf yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.8. pDCB polimerinin XRD grafiği.

Sentezlenen pDCP polimerinin FT-IR sonuçları Şekil 5.9’da gösterilmektedir. 1048-1187 cm^{-1} dalga boyunda karakteristik C-N gerilmesi gözlemiştir. 2342 cm^{-1} ’de (konjuge nitrilde C-N germe titreşimi), 2972 cm^{-1} ’de (C-H germe titreşimi) trimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm numuneler, triazin birimine karşılık gelen yaklaşık 1048-1187 cm^{-1} ’de güçlü bir adsorpsiyon bandı göstermiştir. Gözlenen pikler analiz sonuçlarının pDCP polimeri ile uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9. pDCB polimerinin FT-IR analizi sonuçları.

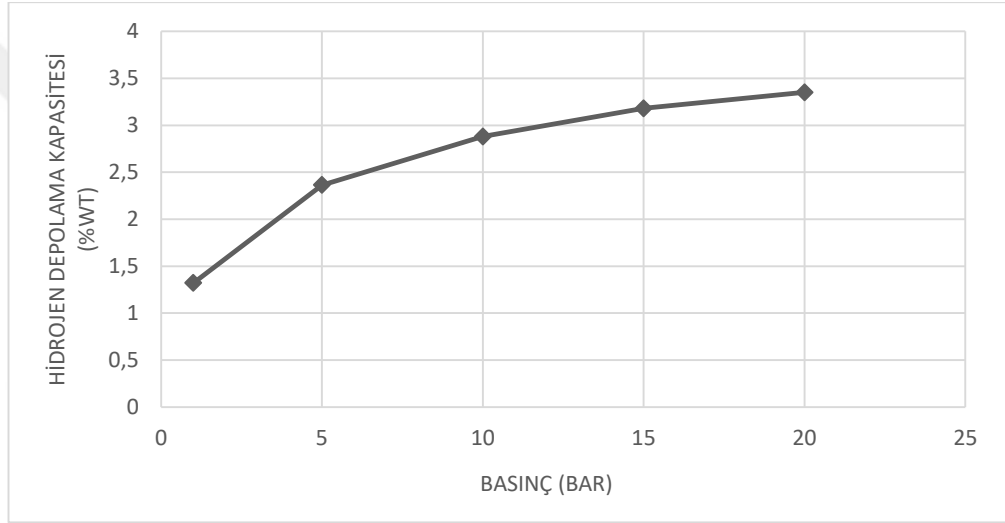
5.4. mDCB Polimerinin Analiz Sonuçları ve Farklı Basınçlar Altında Hidrojen Depolama Kapasitesi

1,3-disiyanobenzen monomeriyle sentezlenen m-DCB kovalent triazin kafes polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 5.10’da gösterilmiştir. Sentezlenen mDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri gravimetrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depolama analizleri öncesinde 0,5 g mDCB polimerinin mevcutta olabilecek bir nemi gidermek için 1 saat boyunca 0,001 bar vakuma tabi tutuldu. mDCB polimerinin 0,5 g’ı sırayla 1 saat boyunca dakikada 0,5 L akış hızı ile ultra yüksek saflıkta hidrojen (%99,999) ile etkileşime girmeye bırakıldı. Sentezi

gerçekleştirilen mDCB polimerinin hidrojen adsorpsiyonları öncelikle 1 bar ve sonrası ile 5,10,15,20 bar basınç altında analiz edilmiştir.

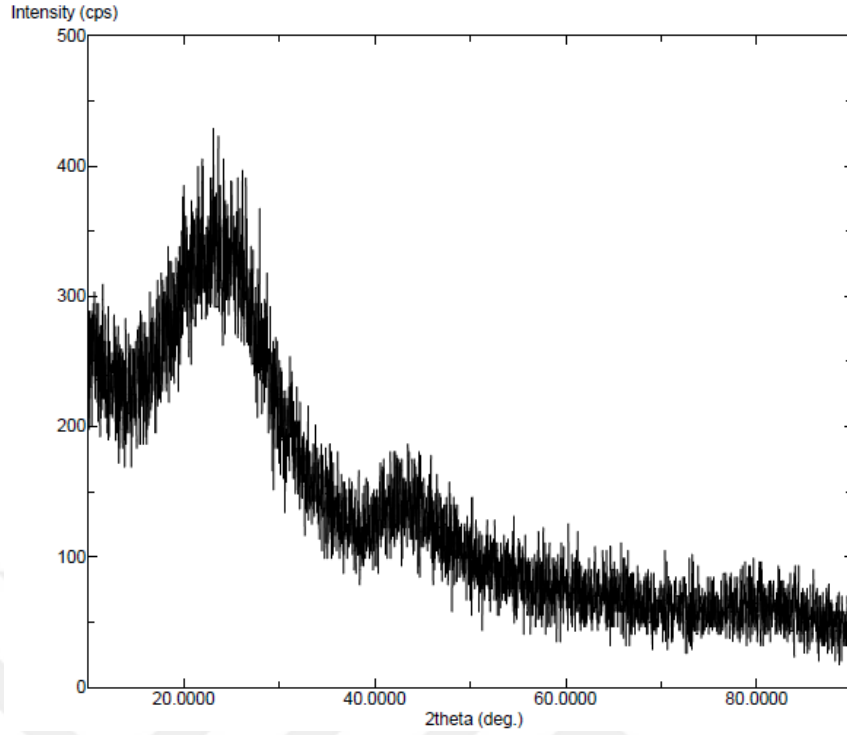
mDCB polimerinde 1 barda ağırlıkça %1,32 hidrojen depolama kapasitesi görülürken, 5 barda ağırlıkça %2,364, 10 barda ağırlıkça %2,88, 15 barda ağırlıkça %3,18 ve son olarak 20 barda ise ağırlıkça %3,35 hidrojen depolama kapasitesi görülmektedir.

Farklı basınçlar altında gerçekleşen mDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



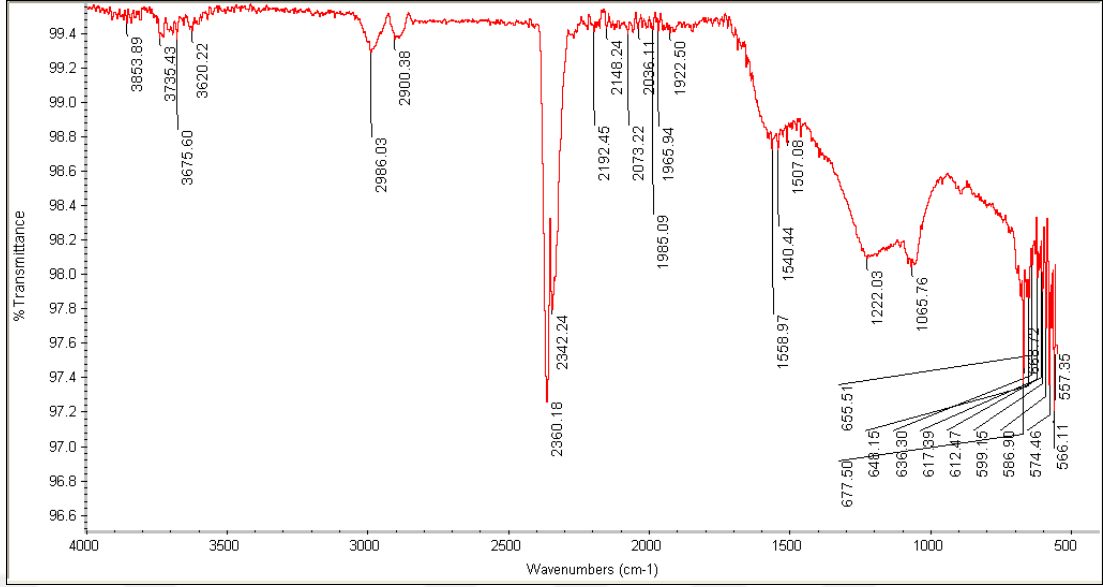
Şekil 5.10. mDCB polimerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

mDCP polimerinin XRD grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir. Yaklaşık 23°'de geniş tepe noktasına sahip XRD desenleri mDCB polimerinin amorf yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.11. mDCB polimerinin XRD grafiği.

Sentezlenen mDCP polimerlerinin FT-IR sonuçları Şekil 5.12’de gösterilmektedir. 1065-1222 cm^{-1} dalga boyunda karakteristik C-N gerilmesi gözlemiştir. 2342 cm^{-1} ’de (konjuge nitrilde C-N germe titreşimi), 2986 cm^{-1} ’de (C-H germe titreşimi) trimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm numuneler, triazin birimine karşılık gelen yaklaşık 1065-1222 cm^{-1} ’de güçlü bir adsorpsiyon bandı göstermiştir. Gözlenen pikler analiz sonuçlarının mDCP polimeri ile uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12. mDCB polimerinin FT-IR analizi sonuçları.

Sentezlenen dört KTK için Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizinin sonuçları Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. BET analizi sentezlenen KTK’ların 1700 ila 2000 m² g⁻¹ aralığında yüzey alanlarına sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen KTK polimerlerinin Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz sonuçları.

DCP	2082,4 m ² /g
DCBP	1708 m ² /g
mDCB	1982,3 m ² /g
pDCB	1739,6 m ² /g

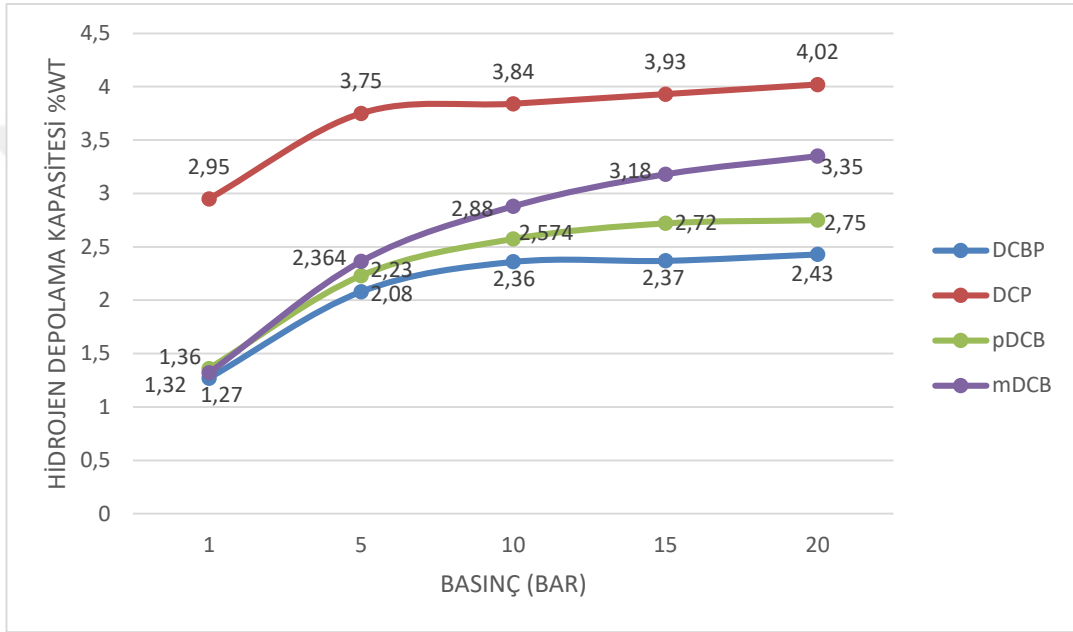
Sentezlenen tüm KTK polimerleri için dinamik gaz adsorpsiyon analizöründen elde edilen veriler Çizelge 5.2’de ve grafize edilmiş versiyonu Şekil 5.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen KTK polimerlerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

P, bar	DCBP	DCP	pDCB	mDCB
1	1,27	2,95	1,36	1,32

5	2,08	3,75	2,23	2,364
10	2,36	3,84	2,574	2,88
15	2,37	3,93	2,72	3,18
20	2,43	4,02	2,75	3,35

Yapılan bu deneysel çalışmadaki elde ettiğimiz verilere göre en yüksek hidrojen depolama kapasitesi 20 bar basınç altında DCP polimerinde %4,02; en düşük hidrojen depolama miktarı DCBP polimerinde 1 bar basınç altında %1,27 olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.13. Sentezlenen KTK polimerlerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

En düşük yüzey alanına sahip olan DCBP polimeri sentezlenen polimerler arasında en düşük hidrojen depolama seviyesini %1,27; 2,08; 2,36; 2,37 ve 2,43 olarak sırasıyla 1, 5, 10, 15 ve 20 bar basınç altında göstermiştir. Bunun nedeni sentezlenen KTK'lar arasında DCBP polimerinin en düşük yüzey alanına sahip olması dolayısıyla en düşük hidrojen depolama davranışı göstermesidir.

En yüksek yüzey alanına sahip DCP (%11) en yüksek hidrojen depolama kapasitesini %2,95; 3,75; 3,84; 3,93; 4,02 olarak, 1, 5, 10, 15 ve 20 bar basınçlar altında sırasıyla göstermiştir. Deneysel sonuçlardan yola çıkarak sp² hibritleşmesine sahip DCP polimerlerinde hidrojen depolama kapasitesini belirleyen en önemli parametrenin

yüzey alanı olduğunu ve bu oranın hidrojen depolama kapasitesiyle doğru orantılı olduğunu söyleyebiliriz.

KTK polimerlerinde gerçekleşen hidrojen depolama deneyinde basınçla beraber depolama kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu da hidrojenin KTK polimerlerinde fiziksel olarak depolandığını göstermektedir.

Ortalama olarak sentezlenen bütün KTK polimerlerinin iyi oranda hidrojen depolama kapasitelerine düşük basınçlarda ulaştıkları gözlenmiştir. Bunun nedeni KTK polimerlerinin yüksek yüzey alanına ve sp²-hibritleşmesine sahip olması gösterilebilir. Buda KTK polimerlerinin hidrojen depolama alanında ileride rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir.

Verilere göre, daha büyük gözenek boyutları, polimerler ve hidrojen molekülleri arasındaki hidrojen etkileşimi üzerinde daha güçlü bir etki yapmaktadır. Sentezlenen tüm KTK polimerlerinin Hidrojen adsorpsiyon izotermelerindeki artış, daha yüksek basınçlar altında ve kriyojenik sıcaklıklarda daha yüksek depolama davranışının görüldüğünü göstermektedir. Ayrıca, yüksek özgül yüzey alanı ve gözenek hacminin, malzemenin hidrojen depolama kapasitesini indüklediği gözlenmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Sentezlenen KTK polimerlerinin içinde en düşük hidrojen depolama miktarı DCBP polimerinde 1 bar basınç altında ağırlıkça %1,27 bulunurken aynı polimerin en yüksek hidrojen depolama miktarı 20 bar basınç altında ağırlıkça %2,43 olarak ölçülmüştür. Düşük hidrojen depolama miktarının nedeni olarak, hidrojenin 1 bar basınç altında DCBP yüzeyinde ve diğer KTK polimerlerinin kafes boşlukları arasındaki yayılımının yeteri kadar gerçekleşmemesi gösterilebilir. Aynı zamanda sentezlenen KTK'lar arasında en düşük nitrojen içeriğine sahip polimer olan DCBP polimeri hidrojenin nitrojen ile fiziksel bağı yeterince oluşturamaması ve az nitrojen içeriğinden dolayı hidrojenin KTK'daki kafes boşluklarında dispersiyonunun diğer numunelere oranla daha az olması sayılabilir.

DCP polimerinde en yüksek hidrojen depolama seviyesi 20 bar basınç altında ağırlıkça %4,02 olarak bulunmuştur. En düşük hidrojen depolama seviyesi 1 bar basınç altında ağırlıkça %2,95 olarak bulunmuştur. DCP polimerinin ortalama hidrojen depolama kapasitesi diğer sentezlenen KTK polimerlerinden daha yüksek olup ağırlıkça %3,72 olarak hesaplanmıştır; bu oran hidrojen depolama sistemleri için oldukça iyi bir depolama seviyesidir. Bunun nedenleri arasında diğer KTK'lara oranla DCP polimerinin daha yüksek nitrojen seviyesine ve yüksek afiniteye sahip olması, hidrojenin α - β tabakaları arasındaki geçiş eğiliminin yüksek olması ve bu sayede hidrojenin dispersiyonunu kolay hale getirmesi sayılabilir.

pDCP polimerinde en düşük hidrojen depolama kapasitesi 1 bar basınç altında ağırlıkça %1,36; en yüksek hidrojen adsoplama kapasitesi 20 bar basınç altında ağırlıkça %2,75 oranında ölçülmüştür.

Sentezlenen bir diğerk KTK olan mDCP polimerinin hidrojen depolama seviyesi ortalama olarak ağırlıkça %2,64 oranında hesaplanmıştır. En düşük hidrojen depolama seviyesi diğerk KTK polimerlerinde olduğu gibi 1 bar basınç altında gözlenmiş ve ağırlıkça %1,32 oranında ölçülmüştür. mDCP polimerinin hidrojen adsorplama seviyesinin en yüksek miktarı 20 bar basınç altında ağırlıkça %3,35 olduğu görülmüştür. Sonuçlardan açıkça görüldüğü üzere basınç arttıkça mDCP polimerinin depolama oranı da diğerk KTK'larda arttığı gibi artmıştır. Bunun nedeni sentezlenen KTK'ların yapılarının basınç altında bozunması, bunun sonucunda da gözeneklerin artması ve yüksek hidrojen adsorplama miktarının gözlenmesi sayılabilir.

Sentezlenen kovalent triazin kafesler arasında en yüksek hidrojen depolama seviyesine sahip olan polimerler; DCP ve mDCP polimerleridir. Bu durum; sentezlenen KTK'lar arasında DCP polimerinin en yüksek nitrojen içeriğine sahip olması ardından da mDCP molekülünün nitrojen içeriği bakımından gelmesi ile açıklanabilir.

Aynı zamanda sentezlenen KTK'lar sp² hibritleşmesine sahiptir. Bu sayede hidrojen molekülü sp² hibritleşmesi gözlenen alanlarında kolaylıkla lokalize olabilmekte bu da hidrojenin KTK'ların yüzeyine daha yüksek bir oranda depolama yapılmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada hidrojen depolaması için dinamik gaz adsorpsiyon analizörü kullanılmıştır. Bu cihazın kullanılma nedeni diğerk hidrojen depolama yöntemlerine oranla daha güvenilir sonuçlar vermesidir. Yapılan çalışmada elde edilen en önemli sonuçlardan biri; literatürde deneysel olarak KTK polimerlerinde Hidrojen depolamanın çok az çalışılmasına rağmen bu deneysel çalışmanın bilhassa yüksek hidrojen depolama seviyesine sahip sonuçlarla tamamlanmasıdır.

İleriki çalışmalarda, yapıları modifiye edilerek daha yüksek oranda hidrojen depolaması gösterecek yeni KTK polimerlerinin sentezlenmesine olanak sağlayacak bir çalışma bu tezle beraber sunulmuştur. Depolama işlemi fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleştiğinden basınç arttırıldığında KTK polimerlerinin daha yüksek oranda hidrojen depolama seviyesine ulaştığı gözlenmiştir. Dolayısıyla daha yüksek basınç değerleri altında depolama yapıldığı taktirde daha yüksek hidrojen

depolama seviyelerine ulaşılacağı tahmin edilmektedir. Bu yzden, ileriki çalışmalarda 20 bar basınç değerinden daha yzsek basınçlara dayanıklı sistem ve depolama tankları geliştirilebilir ve bunun paralelinde daha yzsek oranda hidrojen depolama kapasitesine sahip rzunler sentezlenebilir.



KAYNAKLAR

1. Özbudak, A.S., “Bor Nitrür-Karbon Nanotüp Yapılarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir, 3 (2021).
2. Penner, S. S., “Steps toward the hydrogen economy”, **Energy**, 31, 33-43 (2006).
3. Aslan, Ö., “Hidrojen ekonomisine doğru”, **İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi**, 11(2): 283-298 (2007).
4. Kapdan, I., Kargı, F., “Biohydrogen production from waste materials”, **Enzyme Microb Tech**, 38, 569-582 (2006)
5. Aam, S., “Hydrogen as the energy carrier of future” **Chapter 2, 9: Summary in English**, (2004).
6. Öztürk, N., Bilgiç, M., Arslan, C., “Hidrojen enerjisi ve Türkiye’deki hidrojen potansiyeli”, **3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu**, 19-21 Ekim Mersin (2005).
7. Safari, F., & Dincer, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production, **Energy Conversion and Management**, 205, 112182 (2020).
8. Balachandar G., Khanna N., Das D., “Biohydrogen”, **Chapter 6 - Biohydrogen Production from Organic Wastes by Dark Fermentation**, 103-144 (2013).
9. Ratnasingam, J., Ramasamy, G., Ioras, F., Parasuraman, N., “Assessment of the Carbon Footprint of Rubberwood Sawmilling in Peninsular Malaysia: Challenging the Green Label of the Material” 12.2, 3490-3503 (2017).
10. Sharma, S., Ghoshal, S. K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, **Renewable and sustainable energy reviews**, 43, 1151-1158 (2015).
11. Borges, J. L., Pessoa, F. L., Queiroz, E. M., “Hydrogen source diagram: a procedure for minimization of hydrogen demand in petroleum refineries” **Industrial & engineering chemistry research**, 51(39), 12877-12885 (2012)

12. Shin, J., Hwang, W. S., Choi, H. “Can hydrogen fuel vehicles be a sustainable alternative on vehicle market: Comparison of electric and hydrogen fuel cell vehicles” *Technological Forecasting and Social Change*, 143, 239-248 (2019).
13. Ozturk, M., Dincer, I. “An integrated system for ammonia production from renewable hydrogen: A case study” *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(8), 5918-5925 (2021).
14. Galeev, A. G., “Review of engineering solutions applicable in tests of liquid rocket engines and propulsion systems employing hydrogen as a fuel and relevant safety assurance aspects”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(39), 25037-25047 (2017).
15. Mastorakis N. E., Jeles A., Bulucea C. A. ve Brindusa C., “Evaluating the environmental impact of coal-fired power plants through wastewater pollutant vector”, *In Proceedings of the 4th WSEAS International conference on energy and development–environmentpp*, Cambridge, 181–187 (2011).
16. Lo C. L., “Environmental benefits of renewable building materials: A case study in Taiwan”, *Energy and Buildings*, vol. 140, pp. 236-244 (2017).
17. Dalby, S., “Security and Environmental Change.” *Cambridge: Polity Press* (2009)
18. Calvo-Silvosa A., Antelo S. I., Soares I., “The European low-carbon mix for 2030: The role of renewable energy sources in an environmentally and socially efficient approach”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 49- 6 (2015).
19. Bozkurt G., Ozer, A., Yurtcan A.B. “Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co₃O₄”, (2019).
20. Veziroğlu, T.N., “21st century’s energy:hydrogen energy system”, I.Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Denizli*, Mayıs (2003).
21. Genç, N., ”Biyolojik hidrojen üretim prosesleri”, *BAÜ FBE Dergisi*, 11(2),17- 36 (2009).
22. Onaran, G., Argun, H., “Atık maddelerden biyohidrojen üretimi”, *Pamukkale Teknokent Bülteni*, 1(1), 32-33 (2014).
23. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., “An overview of hydrogen production technologies”, *Catalizist Today*, 139,244-260 (2008).
24. Boz, İ., “Modifiye Katalizörlerin Sentezi, Tanımlanması ve Fotokatalitik Hidrojen Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 6 (2011).

25. Osmanbaş, Ö. A., “Investigation of Electrocatalytic Activity of Various Macromolecular Complexes for Hydrogen Production from Water”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2008).
26. Türe, E., “Fotoelektroliz Yoluyla Hidrojen Üretimi, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi”, *Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 417-421, İstanbul, Harbiye, (27-30 Kasım 2006).
27. Şahin, F., “Nano TiO₂ Sentezi ve Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2009).
28. Das ve Veziroğlu, 2001 Das, D., Veziroğlu, T. N., “Hydrogen production by biological processes: a survey of literature”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 13-28, (2001).
29. Adessi, A., Philippis R.D., “Photobioreactor design and illumination systems for H₂ production with anoxygenic photosynthetic bacteria: A review.”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 3127-3141, (2014).
30. Keskin, G.T., Hallenbeck P.C., “Enhancement of Biohydrogen Production by Two-Stage Systems:Dark and Photofermentation”, Mayıs, (2012).
31. Bicakova, O., Straka P., “Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 11563-11578, (2012).
32. Hosseini S.E., Wahid M.A., “Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 850-866 (2016).
33. Rashid, S., Redwood, S., Cameron, E., Heath, G., Gale, N.K., “Using the framework method for the analysis of qualitative data in multi-disciplinary health research”, (2013).
34. Rahman, S.N.A., Masdar M.S., Rosli M.I., Majlan E.H., Husaini T., Kamarudin S.K., Daud W.R.W, “Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66: 137-162 (2016).
35. Kothari, R., Singh, D.P., Tyagi, V.V., Tyagi, S.K., “Fermentative hydrogen production – An alternative clean energy source.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2337-2346 (2012).
36. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y., “An Overview of Hydrogen Production Technologies”, *Catalysis Today*, 139, 244-260, (2009).
37. Das, D., Veziroğlu, T. N., “Advances in biological hydrogen production processes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33,6046-6057, (2008).

38. Boyluca, 2019 Boyluca, M., , “Yer Fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Karbon Türevi Malzemelerin Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir, (2019).
39. McAlister R., “Solar hydrogen: powering the new millennium”, **The World & I**, 14, 164-172, (1999).
40. Tarasov B.P., Lototskii M.V., and Yartys V.A., “Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation,” **Russian Journal of General Chemistry**., 4, 694–711, (2007).
41. İnternet: Quantumm, (2003).
42. Hamilton C.W., Baker R.T., Staubitz A., and Manners I., “B–N compounds for chemical hydrogen storage,” **Chemical Society Reviews**, 38, 1, 279–293, (2009).
43. Dinçer, İ., “Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 27, 265-285 (2003).
44. Gürbüz, H., “Hidrojen Enerjisi ve PEM Yakıt Hücresi Sistemi”, “Modern Mühendislik Yöntemleri”, **İksad Yayınevi**, Ankara, (2021).
45. Demirocak, D.E., “Hydrogen Storage Technologies”, **Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization** , 117–142, (2017).
46. Ewald, R., “Requirements for advanced mobile storage systems”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 23(9), 803-814, (1998).
47. Mat, M.D., “Hidrojen depolama teknikleri”, **II. Ulusal Hidrojen Kongresi**, 123-155, (2003).
48. Sabaz, P., “Hidrojen depolama için mandalina kabuğundan aktif karbon üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir, (2018).
49. Chandra D., Reilly J. J., and Chellappa R., “Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art”, February, (2006).
50. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., and Hirscher, M., “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review”, **International journal of hydrogen energy**, 32(9), 1121-1140, (2007).
51. Züttel, A., “Materials for hydrogen storage”, **Materials today**, 6(9), 24-33, (2003).
52. Doe, U., “Target explanation document: onboard hydrogen storage for light-duty fuel cell vehicles”, **US Drive**, 1-29. (2017).

53. Schneemann, A., White, J. L., Kang, S., Jeong, S., Wan, L. F., Cho, E. S., and Stavila, V., "Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage", *Chemical reviews*, 118(22), 10775-10839, (2018).
54. Askri F., Ben Salah M., Jemni A. and Nasrallah S.B., "Optimization of hydrogen storage in metalhydride tanks", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 897–905, (2009).
55. Kaplan Y., Veziroğlu T.N., "Mathematical Modelling of Hydrogen Storage in a LaNi₅ Hydride Bed", *International Journal of Hydrogen Energy*, (2003).
56. Prabhukhot Prachi, R., Wagh Mahesh, M., and Gangal Aneesh, C., "A review on solid state hydrogen storage material", *Advanced Energy Power*, 4(2), 11-22, (2016).
57. Noritake T., "Chemical bonding of hydrogen in MgH₂," 81, 11, 2008–2010, (2002).
58. Principi, F., Agresti, A., Maddalena, and Lo Russo S., "The problem of solid state hydrogen storage", *Energy*, 34, 12, 2087–2091, (2009).
59. Coontz, R., Hanson, B., "Toward a hydrogen economy (The Special Issue)", *Science*, 305:957e76, (2004).
60. Crabtree, G.W., Dresselhaus, M.S., Buchanan, M.V., "Phys Today", 57(12):39, (2004).
61. Roshi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., et al., *Science*, 300:1127, (2003).
62. Venkataramanan, N.S., Sahara, R., Mizuseki, H., Kawazoe, Y., "*The Journal of Physical Chemistry*", 112:19676, (2008).
63. Ullah Before S., 2020 Ullah Rather, S., "Preparation, characterization and hydrogen storage studies of carbon nanotubes and their composites: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4653-4672, (2020).
64. Darkrim vd., 2002 Darkrim, F.L., Malbrunot, P., Tartaglia, G.P., "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27,193-202, (2002).
65. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56-58, (1991).
66. Atkinson, K., Roth, S., Hirscher, M., Grünwald, W., "Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells", *Fuel Cells Bulletin*, 4, 38, 9-12, (2001).

67. Reilly, 2007 Reilly, R.M., “Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine”, *Nanotechnology In Nuclear Medicine*, 48, 1039-1042, (2007).
68. Meragalli ve Parrinello, 2001 Meragalli, V., Parrinello, M., “Applied Physics”, A72(2), 129-132, (2001).
69. Lochan, R.C., “Head-Gordon”, *M. Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:1357, (2006).
70. Durgun, 2006 Durgun, E., Ciraci, S., Zhou, W., Yildirim, T., “Transition-metalethylene complexes as high-capacity hydrogen-storage media”, *Physical Review Letters* (2006).
71. Kubas, 2001 Kubas, G.J., “Metal Dihydrogen and Bond Complexes-Structure”, *Theory and reactivity*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishing; (2001).
72. Artz, 2015 Artz, J., Mallmann, S., Palkovits, R., “*ChemSusChem*”, 8, 672-679, (2015).
73. Kuhn, P., Antonietti, M., Thomas A., *Angewandte Chemie International Edition.*, 47, 3450-3453 (2008).
74. Diercks C. S., Yaghi O. M., *Science*, 355, (2017).
75. Deng D., Pan X., Yu L., Cui Y., Jiang Y., Qi J., Li W.-X., Fu Q., Ma X. and Xue Q., “*Chemistry of Materials.*”, 23, 1188-1193, (2011).
76. Chen, X., Yuan, F., Gu, Q., and Yu, X., “Light metals decorated covalent triazine-based frameworks as a high capacity hydrogen storage medium”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38), 11705-11710, (2013).
77. Zhu X., Tian, C., Mahurin, M., Chai, S.H., Wang, C., Brown, S., Veith, G.M., Luo, H., Liu, H., Dai, S., Am, J., “*Chemical Society*”, 134, 10478-10484, (2012).
78. Hao, L., Ning, J., Luo, B., Wang B., Zhang, Y., Tang, Z., Yang, J., Thomas, A., Zhi, L., Am, J., “*Chemical Society*”, 137, 219-225, (2015).
79. Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., *Science* 310 (5751), 1166-1170 (2005).
80. Ding, S.Y., Wang, W., “Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications”, *Chemical Society Reviews*, 42:548-568 (2013).
81. Cui, J., Wang, H., Liu, J., Ouyang, L., Zhang, Q., Sun, D., Yao X., & Zhu, M., “Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH₂ by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18), 5603-5611 (2013).

82. Liu M., Huang, Q., Wang, S., Li, Z., Li, B., Jin, S., Tan, B., “*Angewandte Chemie International Edition*, 57, 11968-11972, 2018.
83. Wang, K., Yang, L.M., Guo L., Cheng G., Jin, S., Tan, B., Cooper, A., Wang, X., Wang, X., Zhang, C., Cooper, A., *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 14149-14153 (2017).
84. Park, K., Lee, K., Kim, H., Ganesan, V., Cho, K., Jeong S.K., Yoon, S., *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 8576-8582, (2017).
85. Hug, S., Tauchert, M. E., Li, S., Pachmayr, U. E., Lotsch B. V., *Journal of Materials Chemistry*, 22, 13956-13964 (2012).
86. Hongsheng He, Xiaowei Chen, Weidong Zou, Renquan Li., “Transition metal decorated covalent triazine-based frameworks as a capacity hydrogen storage medium” *International Journal of Hydrogen Energy* 2823-28301 February 2018,
87. Vaidyanathan, A., Wagh, V., Rout, C.S., Chakraborty B., “High capacity reversible hydrogen storage in zirconium doped 2D-covalent triazine frameworks: Density Functional Theory investigations”, (2021).
88. Hug, S., Mesch, M. B., Oh, H., Popp, N., Hirscher, M., Senker, J., and Lotsch, B. V. A “A fluorene based covalent triazine framework with high CO₂ and H₂ capture and storage capacities”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5928-5936, (2014).
89. Deng, Q. W., Ren, G. Q., Li, Y. J., Yang, L., Zhai, S. L., Yu, T., and Zhou, Y. H. “Hydrogen and CO₂ storage in high surface area covalent triazine-based frameworks.”, *Materials Today Energy*, 18, 100506, (2020).
90. Hu, S., Tauchert, S.M.E., Li, S., Pachmayr, U.E., Lotsch, B.V., *Journal of Materials Chemistry*, , 22, 13956-13964, (2012).
91. Muthu, R. N., Rajashabala, S., & Kannan, R., “Hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage”, *Renewable Energy*, 85, 387-394. (2016).
92. Mishra, A., Banerjee, S., Mohapatra, S. K., Graeve, O. A., and Misra, “M. Synthesis of carbon nanotube–TiO₂ nanotubular material for reversible hydrogen storag”, *Nanotechnology*, 19(44), 445607, (2008).
93. Kaskun, S., Akinay, Y., and Kayfeci, “MImproved hydrogen adsorption of ZnO doped multi-walled carbon nanotubes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34949-34955, (2020).
94. Blankenship II, T. S., Balahmar, N., & Mokaya, R., “Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity”, *Nature communications*, 8(1), 1-12 (2017).

95. Cui, J., Wang, H., Liu, J., Ouyang, L., Zhang, Q., Sun, D., Yao X., & Zhu, M., “Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH₂ by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18), 5603-5611 (2013).
96. Kaskun, S., & Kayfeci, M., “The synthesized nickel-doped multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage under moderate pressures” *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10773-10778, (2018).
97. T. Sönmez, K. S. Solveig, A. Iemhoff, J. Uecker, J. Artz, T. Bisswanger, C. Stampfer, H. H. Hamzah, S. A. Nicolae, M.-M., Titirici and R. Palkovits Catal. Sci. Technol., 2021,11, 6191-6204



ÖZGEÇMİŞ

Beyza ARPA, ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Karabük 75. Yıl Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2013 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2018 yılında mezun oldu. 2019 yılında Kastamonu Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğreniminden mezun oldu. 2019 yılında Karabük Yıldızlar Geri Dönüşüm şirketinde Çevre Mühendisi olarak göreve başladı, tesisin faaliyetine son vermesi sebebi ile işten ayrıldı. Yine 2019 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atık Yönetimi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2019 yılında KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Atık Yönetimi Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atık Yönetimi Anabilim Dalı'nda tamamladı. 2021 yılında Dönüşüm OSGB şirketinde Çevre Mühendisi & B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olarak göreve başladı halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir.