

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VİNİL PİRİDİN İÇEREN METAL ORGANİK KAFES YAPILI
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI
HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

ZEYNEL ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

AKADEMİK DANIŞMAN
Doç. Dr. Ömer ANDAÇ

SAMSUN, 2010

VİNİL PİRİDİN İÇEREN METAL ORGANİK KAFES YAPILI BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Bu çalışmada, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metal iyonlarının okzalato-4-vinilpiridin karışık ligantlı $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})].0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2].2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2]$ koordinasyon bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapıları; Elemental analiz, IR spektral verileri, manyetik moment ölçümleri ve termik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. X-ışını toz kırınımı yöntemi ile bileşiklerin kristal formda oldukları belirlendi.

Sentezlenen bu komplekslerin hidrojen depolama kapasiteleri HPVA cihazıyla 77K'de, yüzey alanları ise BET ölçümleriyle belirlenmiştir. Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin; yüzey alanları sırasıyla 110, 85, 90 ve 70 m²/g ve maksimum hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla kütlece % 5,33, % 4,31, %4,66 ve % 3,88 g H₂/g depolayıcı oldukları belirlenmiştir. Co kompleksinin hidrojen depolayıcısı olarak sentezlenen diğer komplekslerden daha iyi ve kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: MOFs, Hidrojenin Depolanması, Metal Organik Kafes Yapılar

**THE SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORK WITH
VINYLPIRIDINE AND THEIR HYDROGEN, AN ALTERNATIVE ENERGY
SOURCE, STORAGE PROPERTIES**

ABSTRACT

In this work, mixed oxalato 4-vinylpyridine ligand complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) metal ions $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2]$ have been synthesized. The structure of the complexes was determined by means of elemental analysis, IR spectral data, magnetic moment measurements and thermal analysis techniques. XRD powder diffraction data revealed that all compounds are in crystalline form.

The hydrogen storage performances and surface areas of the synthesized complexes were examined by HPVA at 77 K and BET analysis. Analysis results of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes are sequentially; for surface area 110, 85, 90 ve 70 m^2/g and for maximum stored hydrogen % 5,33, % 4,31, %4,66 and % 3,88 $\text{g H}_2/\text{g}$ storage material, respectively. It was found that Cobalt complex store more hydrogen than the other synthesized complexes and it is more utilizable for usage.

Key Words: Metal Organic Frameworks, MOFs, Hydrogen Storage

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken her konuda her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Ömer ANDAÇ' a en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin analizleri konusunda yapmış oldukları yardımlardan dolayı UNIDO-ICHET çalışanlarından Dr. Suha YAZICIYA teşekkür ederim

Giresun Üniversitesi hocalarımdan Doç. Dr. Murat TAŞ ve Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her türlü problemimde yardımlarını esirgemeyen Ondokuzmayıs Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarım Doç. Dr. Müberra ANDAÇ ve Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK'a teşekkür etmek benim için bir borçtur.

Her türlü desteklerinden dolayı Arş. Gör. Hasan SARAL ve Cihan TOPÇU'ya teşekkür ederim.

Laboratuar ve diğer teknik konularda yanımda olan Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği hocalarım Prof. Dr. Satılmış BASAN, Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman ASAN, Yrd. Doç. Dr. M. Sadrettin ZEYBEK ve Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ'a, Kimya Bölümleri hocalarım Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI ve Yrd. Doç. Dr. Naki ÇOLAK'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan annem ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca sabır ve manevi desteklerinden dolayı nişanlım Kimyager Banu YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Zeynel ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Tarihsel Gelişim.....	3
2.2. Avantaj ve Dezavantajları.....	3
2.3. İlgili Kurumlar ve Kuruluşlar.....	4
2.4. Hidrojen Üretimi.....	5
2.4.1. Buhar Reformasyonu.....	5
2.4.2. Kısmi Oksidasyon.....	6
2.4.3. Suyun Elektrolizi.....	6
2.4.3.1. Yüksek Sıcaklık Elektrolizi.....	7
2.4.3.2. Alkali Ortam Elektrolizi.....	7
2.4.4. Diğer Yöntemler.....	7
2.4.4.1. Kvaerner Yöntemi (Karbondioksitsiz Hidrojen Üretimi).....	7
2.4.4.2. Biyokimyasal Üretim Yöntemi.....	8
2.4.4.3. Suyun Termal Ayrışması.....	8
2.5. Hidrojenden Enerji Üretimi.....	9
2.5.1. Yakma.....	9
2.5.2. Yakıt Pili Teknolojisiyle.....	9
2.6. Hidrojenin Depolanması.....	10
2.6.1. Sıkıştırılmış Gaz ve Sıvı Hidrojen.....	11
2.6.2. Hidrokarbonlar.....	11
2.6.3. Cam Küreler.....	11
2.6.4. Mağaralarda Depolama.....	12
2.6.5. Hidrürler Halinde Depolama.....	12
2.6.6. Yüzey Etkileşimli Depolama.....	15

2.7.	Metal Organik Kafes Yapılarda Hidrojenin Depolanması	16
2.8.	Genel MOF Sentezi	19
2.8.1.	İyonotermal Sentez Yöntemi	19
2.8.2.	Hidrotermal Sentez Yöntemi	19
2.8.3.	Oda Sıcaklığı Sentez yöntemi	19
2.8.4.	Solvotermal Sentez Yöntemi	19
2.9.	Çalışmanın Amacı	20
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1.	Materyal	21
3.2.	Kullanılan Cihazlar	21
3.3.	Sentez Yöntemi	24
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1.	IR Çalışmaları	25
4.2.	Toz XRD Çalışmaları	31
4.3.	Termik Analiz Sonuçları	36
4.4.	Manyetik Duyarlılıkları	40
4.5.	Elemental Analiz Çalışmaları	40
4.6.	Atomik Absorpsiyon Analizleri	41
4.7.	Önerilen Yapılar	41
4.8.	Yüzey Alanı Çalışmaları	42
4.9.	Hidrojen Adsorpsiyon Deneyleri	42
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	45
6.	KAYNAKLAR	47
	ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

TUBİTAK-MAM	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu - Marmara Araştırma Merkezi
XRD	X-Ray Kırınım
MOF	Metal Organic Framework
SEM	Scanning electron Microscopy
DOE	Department of Energy
HPVA	Yüksek Basınç Volumetric Analiz
BET	Yüzey alanı hesaplama yöntemi
T	Geçirgenlik
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
μ	Manyetik moment
n	Tek elektron sayısı
X_g	Gram duyarlılık

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Buhar Reformasyonu ile Hidrojen Üretim Prosesi.....	5
Şekil 2.2. Karbondioksitsiz Hidrojen Üretim Yöntemi.....	8
Şekil 2.3. Örnek yakıt pili.....	9
Şekil 2.4. Mikro cam küreler.....	12
Şekil 2.5. Metal Hidrojen Etkileşimi Şematik Gösterimi.....	14
Şekil 2.6. Ticari Uygulaması Yapılabilecek Metal Hidrür Sistemi.....	14
Şekil 2.7. Hidrojen Depolanan Karbon Nanotüplerin Şematik Gösterimi.....	15
Şekil 2.8. Karbon Nanotüplerde Depolanabilen Hidrojen Miktarının Yüzey Alanıyla Değişimi.....	16
Şekil 2.9. Şematik MOF Yapı.....	16
Şekil 2.10. MOF-5 Kristalinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü.....	17
Şekil 2.11. Metal Organik Kafeslerin Kristal Yapıları.....	18
Şekil 3.1. NIST Standart Referansı.....	22
Şekil 4.1. Oksalik Asidin IR Spektrumu.....	26
Şekil 4.2. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın IR Spektrumu.....	26
Şekil 4.3. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın IR Spektrumu.....	27
Şekil 4.4. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın IR Spektrumu.....	27

Şekil 4.5. $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın IR Spektrumu.....	28
Şekil 4.6. 4-vinil piridinin IR Spektrumu.....	28
Şekil 4.7. Co Kompleksin IR Spektrumu.....	29
Şekil 4.8. Ni Kompleksin IR Spektrumu.....	29
Şekil 4.9. Cu Kompleksin IR Spektrumu.....	30
Şekil 4.10. Zn Kompleksin IR Spektrumu.....	30
Şekil 4.11. Co Kompleksinin Toz XRD Grafiği.....	32
Şekil 4.12. Cu Kompleksinin Toz XRD Grafiği.....	33
Şekil 4.13. Ni Kompleksinin Toz XRD Grafiği.....	34
Şekil 4.14. Zn Kompleksinin Toz XRD Grafiği.....	35
Şekil 4.15. Co Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi	37
Şekil 4.16. Ni Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi	38
Şekil 4.17. Cu Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi	38
Şekil 4.18 Zn Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi	39
Şekil 4.19. Atomik Absorbsiyon Kalibrasyon Grafikleri.....	41
Şekil 4.20. Komplekslerin Önerilen Yapısı.....	42
Şekil 4.21. Komplekslerin Adsorpladıkları Gaz Miktarı (ml)- Basıncı Grafiği	43
Şekil 4.22. Komplekslerin Adsorpladıkları Gaz Miktarı (Kütlece %)-Basınç Grafiği...43	

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri.....	2
Çizelge 2.2. Hidrojenin Depolama Ortamlarının Kıyaslanması.....	10
Çizelge 4.1. Komplekslerin Karakteristik Titreşim Bantları.....	31
Çizelge 4.2. Co Kompleksi Toz XRD Verileri.....	32
Çizelge 4.3. Cu Kompleksi Toz XRD Verileri.....	33
Çizelge 4.4. Ni Kompleksi Toz XRD Verileri.....	34
Çizelge 4.5. Zn Kompleksi Toz XRD Verileri.....	35
Çizelge 4.6. Komplekslerin TG ve DTA Eğrilerinden Elde Edilen Veriler.....	39
Çizelge 4.7. Komplekslerin Manyetik Özellikleri	40
Çizelge 4.8. Elementel Analiz Sonuçları.....	40
Çizelge 4.9. Sentezlenen Komplekslerin Hidrojen Depolama Özellikleri.....	44

1. GİRİŞ

Birincil enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretilip, bunun gereksinim duyulan yere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerjisi sistemi “hidrojen ekonomisi” denir (http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen_ekonomisi, 28.11.2009). Hidrojen ekonomisinin en büyük avantajı büyük miktarlarda depolanamayan enerjinin bu sistemle depolanabilir hale gelmesidir. Bu sayede birincil enerji kaynakları daha verimli ve sürekli kullanılabilir hale gelmektedir (Veziroğlu, 1974).

Geleceğin enerji taşıyıcısı hidrojenin saf olarak saklanması ve taşınması tehlikelidir. Bunun yanında maliyeti de yüksektir (Veziroğlu, 2005). Bu nedenle hidrojenin güvenli ve ucuz bir şekilde taşınabilmesi ve depolanmasını amaçlayan çok sayıda çalışma devam etmektedir. Hidrojen enerjisinin diğer bir avantajı da CO₂ ve benzeri zararlı emisyonların olmaması ve çevre dostu olmasıdır. Diğer yandan hidrojen enerjisi yenilenebilir olup diğer enerji kaynaklarından çok daha fazla rezerve sahiptir (Veziroğlu, 2005).

Hidrojen enerji sistemi üç kısımdan oluşur. Bunlar; hidrojenin üretilmesi, depolanması ve taşınması, enerji çevrimidir (Berger ve ark., 1980).

Hidrojen gazı buhar reformasyonu, biyokimyasal yöntemler ve elektroliz gibi metotlarla elde edilebilmektedir. Bunlardan en çok kullanılan ve bilineni reformasyon teknikleriyle hidrojen üretimdir (Joshi ve ark. 2009; Veziroğlu, 1974). Üretilen hidrojenin sahip olduğu enerjinin diğer enerji çeşitlerine dönüştürülmesi ise doğrudan yakma ve teknolojik bir yöntem olan yakıt pilleridir (Andujar ve ark., 2009).

Üretilen hidrojenin depolanması için birçok yöntem düşünülmüş ve geliştirilmiştir. Bunlardan en çok bilinenleri; karbon nanotüplerde ve metal organik kafes yapılar (Metal Organic Frameworks, MOF)’da olduğu gibi yüzey etkileşimli depolama, metallerde hidrür halinde, doymamış hidrokarbonların doyurulmasıyla hidrokarbonlarda, rezervi tükenmiş doğalgaz mağaralarında, yüksek basınçla sıvılaştırılarak veya gaz olarak çelik tüplerde depolamadır (Veziroğlu, 1974; Roswell ve ark., 2004; Nijkamp, 2004; ASM International, 1987; Jian-wei ve ark. 2009; Tranchemontagne ve ark., 2008).

2. GENEL BİLGİLER

Dünyanın enerji ihtiyacının büyük bölümü fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Fosil yakıt rezervleri her geçen gün azalmaktadır ve çevreye zararlı emisyon ve diğer atıklarından dolayı zarar vermektedir. Artan fosil yakıt tüketiminin bir sonucu olarak küresel ısınma ve iklim değişiklikleri meydana gelmektedir. Bu durumda alternatif enerji kaynakları bulunması gerekmektedir. Alternatif enerji kaynaklarının hem çevre dostu hem de yenilenebilir olması gelecekteki hayatın sürdürülebilirliği için önemlidir. Alternatif enerji kaynakları arasında yenilenebilir ve çevre dostu olma özelliği taşıyan az sayıdaki enerji kaynaklarından biri de hidrojen enerjisidir.

Hidrojen doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan, güneş, su ve biokütle gibi birincil enerji kaynaklarından elde edilebilir. Hidrojen yakıtlar içerisinde çevresel açıdan en temizidir. Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir (www.airproducts.com/NR/rdonlyres/30045EC9-E89E-45B8-B4E4-EB3E88AFC02C/0/hydrogenliquid.doc, 28.11.2009)

Çizelge 2.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Kaynama Noktası(1atm)	-252,8°C
Erime/Donma Noktası	-259,2°C
Kendiliğinden alevlenme sıcaklığı	565,5 °C
Gaz Yoğunluğu(21,1°C, 1 atm)	0,083 kg/m ³
Kritik Sıcaklığı	-240 °C
Kritik Basınç	12,8 atm
Sudaki Çözünürlük(vol/vol, 15,6°C)	0,019
Alt Isıl Değer	120,7 MJ/kg
Üst Isıl Değer	140,9 MJ/kg

2.1.Tarihsel Gelişim

1766- İngiliz bilim insanı Henry Cavendish çinko ile hidroklorik asidin tepkimesi sonucu oluşan gazın daha önce tanımlanmamış bir gaz olduğunu tanımlamıştır.

1788- Fransız kimyacı Antoine Lavoisier Cavendish'in çalışmalarını genişleterek gaza hidrojen ismini vermiştir.

1800- İngiliz bilim insanları William Nicholson ve Anthony Carlisle daha sonra elektroliz olarak adlandırılacak olan, elektrik akımının suyu hidrojen ve oksijen olarak ayırdığı keşfetmiştir.

1838- İsviçreli bilim insanı Christian Friedrich Schoenbein hidrojen ve oksijeni birleştirip elektrik akımı üretecek şekilde yakıt pili etkisi yapmıştır.

1958- NASA uzay programlarında roket yakıtı ve yakıt pilleri için yakıt olarak kullanmaya başlamıştır.

1970- Elektrokimyacı John O'M Bockris hidrojen ekonomisi terimini tanımlamıştır.

1973- OPEC petrol ambargosundan sonra alternatif enerji kaynakları aranmaya başlanmıştır.

1974- Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı düzenlemiş, bilim adamlarının yüksek sayıda katılımlarından dolayı konferansın ismi Uluslar arası Hidrojen Enerjisi Birliği olarak değiştirildi.

1988- Sovyetler birliğinde sıvı hidrojenle çalışan jet motor başarıyla yapılmıştır.

1990- Dünyanın ilk güneş paneli ile hidrojen üretim tesisi Almanyada kurulmuştur.

2000- Ballard firması ilk kullanıma hazır yakıt pilini geliştirmiştir.,

2005- Dünyanın ilk yakıt pili ile çalışan deniz altı Alman ordusu tarafından kullanılmıştır (New York State Energy Research and Development Authority, 2007).

2.2. Avantaj ve Dezavantajları

Hidrojenin en önemli özelliği depolanabilirliğidir. Ancak geleceğin enerji taşıyıcısı hidrojenin moleküler olarak saklanması ve taşınması zor ve pahalıdır (Yaghi ve ark., 2009). Hidrolik, rüzgar ve güneş enerjisinin elektrik enerjisi olarak büyük ölçekli depolanması mümkün değildir. Ancak enerji, hidrojen üretiminde kullanılarak depolanmış olacaktır. Geçtiğimiz yüzyılda keşfedilen elektrik, enerjinin iletilmesinde

kullanılmıştır. 21. Yüzyılda elektriğın yerini hidrojenin alması beklenmektedir. Aynı şekilde enerjinin depolanması ve iletilmesinde de yaygın olarak kullanılabilir.

Hidrojen enerjisinin diğeri bir avantajı CO₂ ve benzeri zararlı emisyonların olmaması, dolayısı ile çevre dostu olmasıdır. Hidrojen ekonomisi, karbondioksit emisyonu olmayan bir sistem olduğu için, dünya gündeminde olan küresel ısınma ve mücadele konusunda mükemmel bir alternatiftir. Diğeri yandan hidrojen enerjisi yenilenebilir olup diğeri enerji kaynaklarından çok daha fazla rezerve sahiptir.

Hidrojen enerjisi sistemi diğeri yakıtlara bağımlılığı azaltarak, ülkelerin ekonomisine katkıda bulunacak ve hatta enerji için çıkan savaşlara son verecektir (Veziroğlu, 2005).

Hidrojen ekonomisinin en büyük dezavantajı, mevcut teknoloji ile maliyetinin yüksek olmasıdır. Taşıma ve depolama problemlerinin henüz ortadan kaldırılamamış olması diğeri dezavantajlarındandır.

Maliyet açısından mevcut teknoloji ile pahalı olmasına rağmen ileriki yıllarda fosil yakıtların miktarının azalması ile artacak olan fiyatları göz önünde bulundurulduğunda, zamanla hidrojen enerjisi maliyetinin teknolojik gelişme olmadığı durumda bile ekonomik olacağı savunulabilir.

Sahip olduğu fiziksel özelliklerinden dolayı hidrojenin taşınması ve depolanması risklidir. Hidrojen molekülü küçük boyutlardadır ve kolaylıkla malzemelerden geçer. Kritik sıcaklığı oldukça düşüktür, sıvı olarak saklanabilmesi için oldukça düşük sıcaklık gereklidir.

2.3. İlgili Kurumlar ve Kuruluşlar

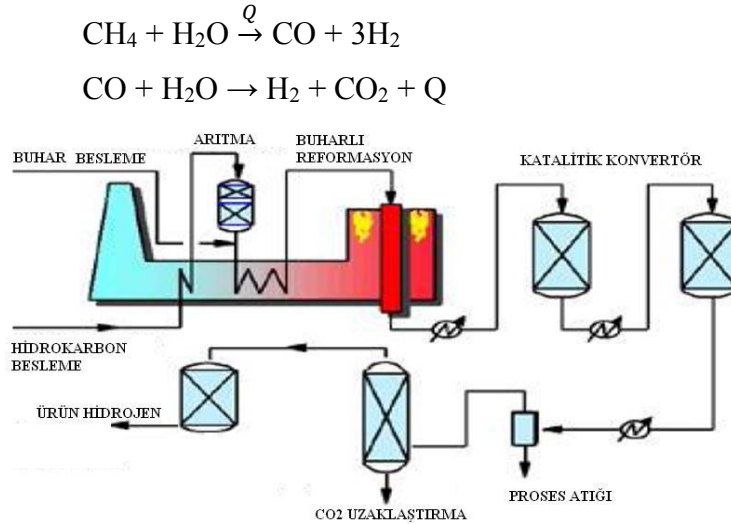
- TUBİTAK-MAM (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu - Marmara Araştırma Merkezi) (<http://www.mam.gov.tr/index.htm>, 28.11.2009).
- ELİMSAN GRUP (<http://www.elimsangroup.com>, 28.11.2009).
- UNIDO-ICHET (B.M. Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi) (<http://www.unido-ichet.org>, 28.11.2009).
- ZORLU ENERJİ GRUBU (<http://www.zoren.com.tr>, 28.11.2009).
- DCD ENERJİ (www.dcdenergy.com, 28.11.2009).
- BALLARD Inc. (<http://www.ballard.com>, 28.11.2009).

2.4. Hidrojen Üretimi

Hidrojen doğada saf halde bulunmaz ancak çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Bunlar genel olarak; buhar reformasyonu, suyun elektrolizi, kısmi oksidasyon, ve diğer yöntemlerdir (Balat, 2010).

2.4.1. Buhar Reformasyonu

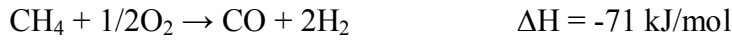
Buhar reformasyonu yöntemi hidrojen zengin doğalgaz, metanol ve biyogaz gibi fosil yakıtlar kullanılarak hidrojen üretilmesi yöntemidir. Hidrojen üretiminde %50'lik pay ile ilk sırada yer alır (Açıkgöz, 2009). Üretim ilk aşamasında dönüşüm reaktörü ısıtılarak hidrojen taşıyan mevcut yakıtlar ile su buharını birbirine karıştırır. Reaksiyonda katalizör olarak metal teller kullanılır. Oluşan karışım yüksek oranda CO içerdiği için iki adet katalitik konvertör kullanılarak CO, CO₂ ye dönüştürülür. Bir sonraki saflaştırma basamağında ise CO miktarı 10-20 ppm seviyesine kadar düşürülmektedir. Tepkime endotermiktir ve genellikle 850 °C gerçekleşir. Bu sistemde verim % 70 civarındadır. 1m³ H₂ üretiminde yaklaşık olarak 0,8 kg CO₂ açığa çıkar. Şekil 2.1.'de buhar reformasyonu ile hidrojen üretim prosesi şematik olarak gösterilmektedir (New York State Energy Research and Development Authority, 2007).



Şekil 2.1. Buhar Reformasyonu ile Hidrojen Üretim Prosesi

2.4.2. Kısmi Oksidasyon

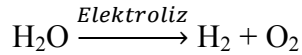
Buhar reformasyonuna en yakın ve verimli hidrojen gazı elde etme metodudur. Doğalgaz ve oksijen reformasyon koşullarında birbirine karıştırılır. Doğalgaz, oksijen ile su ve karbondioksit çıkacak şekilde yakılır ve yaklaşık 1300–1400 °C' lik sıcaklığa ulaşılır. Geride kalan metan gazının stokiyometrik oksijen ihtiyacından daha azıyla reaksiyona girmesiyle hidrojen elde edilir. Verim yaklaşık %70 civarındır. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürür:



Atık yağ gibi yan ürünlerin çıkış maddesi olarak kullanıldığı rafinasyonlarda genellikle bu metod tercih edilir. Toplam üretilen hidrojen miktarı içinde bu metodun payı %25'tir (De Boer, 2000).

2.4.3. Suyun Elektrolizi

Hidrolik, rüzgar, jeotermal, fosil, güneş yada nükleer enerji gibi diğer enerji kaynaklarıyla üretilen elektrik enerjisi yardımıyla su elektroliz edilerek hidrojen üretilmesinde kullanılmaktadır.



Suyun elektrolizi ile, sudan yüksek saflıkta H₂ ve O₂ elde edilir. Buharlaşma kaybı ihmal edilirse normal şartlarda 1 lt sudan 0,09kg H₂ elde edilmektedir. Saf su elektroliz olayında iletkenliğinin çok az olması nedeniyle genellikle kullanılmaz. Bu yöntem kullanılarak üretilen hidrojen miktarı toplam hidrojen üretimin ancak %4 ünü oluşturmaktadır([http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/Hydrogen Production/electrolysis](http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/Hydrogen%20Production/electrolysis), 04.02.2010).

2.4.3.1. Yüksek Sıcaklık Elektrolizi

Bu sistem isminden de anlaşıldığı gibi elektrolizin kapalı ve izole koşullar altında yüksek sıcaklıkta yapılmasına dayanır. Yüksek sıcaklık koşullarında su, hidrojen ve oksijene hızlı bir şekilde dönüştürülmekte ve oluşan gazlar da hemen depolanmaktadır. Dönüşüm reaksiyonu yaklaşık 1000°C de meydana gelmekte olup çalışma ve depolama basıncı yaklaşık 30 bar civarındadır. Elektroliz sırasında mutlaka saf su kullanılmaktadır. Katot bölgesinde hidrojen, anot bölgesinde oksijen meydana gelmekte, sistem için yük transferi sağlayacak elektrolit zirkonyum oksit gibi katı maddelerden seçilmektedir. Bu sistemin normal elektroliz yöntemine göre en büyük avantajı toplam enerji ihtiyacının düşük olmasıdır. Böylece verim %80'e kadar çıkmaktadır (<http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/HydrogenProduction/electrolysis>, 04.02.2010).

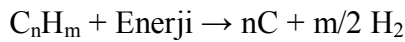
2.4.3.2. Alkali Ortam Elektrolizi

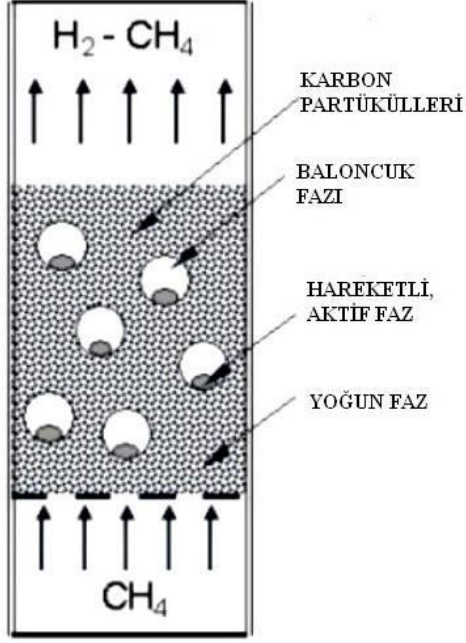
Alkali ortam elektrolizinde elektrolit olarak %25'lik KOH çözeltisi kullanılır. Bu sistemde verim %80 civarındadır (Ulusoy ve ark., 2009).

2.4.4. Diğer Yöntemler

2.4.4.1. Kvaerner Yöntemi (Karbon dioksitsiz Hidrojen Üretimi)

Yöntemde CO₂ oluşmaksızın doğalgaz ya da petrolden elektrik akımı kullanılarak aktif C ve hidrojen elde edilir. Geliştirilen bu yöntemle yaklaşık 1600°C gibi yüksek bir sıcaklıkta hidrokarbonlar saf karbon ve hidrojene ayrıştırılabilmektedir. Plazma oluşturulmaya benzer bir yöntemdir ve kullanılan doğalgaz, petrol gibi birincil enerji kaynakları yanında yalnızca soğuk su ve elektrik enerjisine ihtiyaç olduğundan ve oksijen gerekmediğinden kirletici gaz emisyonu oluşumu da engellenmektedir. Şekil 2.2.'de karbon dioksitsiz hidrojen üretim yöntemi şematik olarak gösterilmektedir (Muradov, 2003).





Şekil 2.2. Karbondioksitsiz Hidrojen Üretim Yöntemi

2.4.4.2. Biyokimyasal Üretim Yöntemi

Doğada farklı hidrojen üretim yöntemlerinden yola çıkılarak bakterilerin ve yeşil alglerin hidrojen oluşmasına dayanan biyokimyasal üretim yöntemi kullanılmaktadır. Rodospirillum Rumrum türüne ait purpur bakteriler kilogram başına günlük 3 m^3 hidrojen üretebilirler (Das ve ark., 2001; Melis ve ark., 2001).

2.4.4.3. Suyun Termal Ayrışması

Su moleküllerinin ısı etkisi ile atomlarına parçalanmasıyla hidrojen üretilmektedir. Su buharı 1700°C nin üzerinde hidrojen ve oksijene parçalanır. Oluşan gazlar fırının içine yerleştirilen gaz seçici seramik membranlar sayesinde kolaylıkla birbirinden ayrılırlar (Baykara, 2004).

2.5. Hidrojenden Enerji Üretimi

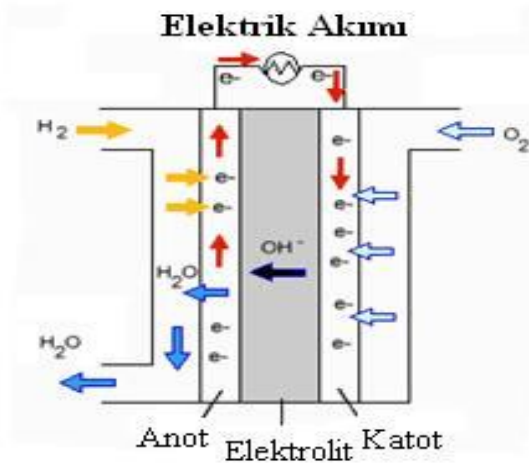
Kullanıma hazır hidrojenden enerji elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri direk yakma bir diğeri de yakıt pili teknolojisidir.

2.5.1. Yakma

Hidrojen, benzin ve doğal gaz gibi yakılabilir. Benzin ve doğal gaza üstünlüğü karbondioksit veya diğeri zararlı gazların atmosfere salınmamasıdır. Askeri ve endüstriyel amaçlar için içten yanmalı motorlar geliştirilmektedir. Bu yöntemle hidrojenin kullanılması kısmında en çok araştırma otomobil sektöründe yapılmaktadır. Yüksek maliyetli yakıt pili gerektirmeksizin direk içten yanmalı motorlarda hidrojen kullanılması hidrojen ekonomisine geçilmesinde önemlidir. Ayrıca jet motorlarında ve uzay araçlarında itici olarak hidrojen yakma yöntemiyle enerji üretimi aktif olarak kullanılmaktadır.

2.5.2. Yakıt Pili Teknolojisiyle

Yaygın yakıt pilleri; alkali yakıt pilleri, doğrudan metanol yakıt pilleri, erimiş karbonat yakıt pili, fosforik asit yakıt pili, katı oksit yakıt pili ve proton değıştiren membran (PEM) yakıt pilleridir. Şekil 2.3.'de örnek yakıt pili şematik olarak gösterilmektedir (Steele ve ark., 2001)



Şekil 2.3. Örnek yakıt pili

2.6. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin küçük hacimde ve yüksek miktarda depolanması, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için önemlidir. Kullanım alanlarına göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak maddelere tutunarak yüzey etkileşimli veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir. Çizelge 2.2.'de hidrojenin depolama ortamları karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Sclapbach ve ark., 2001).

Çizelge 2.2. Hidrojenin Depolama Ortamlarının Kıyaslanması.

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (Ağ. %)	Hacimce Yoğunluk* (H Atomu/L)(x1025)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ/kg	MJ/L
Gaz Halde H ₂ (150 atm)	100	0,5	141,9	1,2
Sıvı H ₂ (-253 C)	100	4,2	141,9	9,92
MgH ₂	7,65	6,7	9,92	14,32
NaAlH ₄	7,4	-		8,25
NaBH ₄ (Katı)	10,6	6,8	-	-
NaBH ₄ (%35 Sol.)	7,7	-	77	-
Karbon Nano Tüpler	1-10 (?)	-	?	?
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9

* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir.

Bu başlık altında hidrojenin; sıkıştırılmış gaz ve sıvı hidrojen olarak çelik tanklarda, hidrokarbonlarda, cam kürelerde, mağaralarda, hidrürler halinde ve çalışma konusu olan yüzey etkileşimli depolanması anlatılacaktır.

2.6.1. Sıkıştırılmış Gaz ve Sıvı Hidrojen

Hidrojen, petrole ve diğer kaynaklara göre oldukça düşük yoğunluğa sahiptir. Yüksek basınç ve soğutma işlemleriyle hidrojen gazı yaklaşık 20°K sıcaklıkta sıvılaştırılabilir. Sıvı depolarında izolasyon çok önemli bir yer alır. Günümüzde sıvı hidrojen, özellikle uzay teknolojisinde ve bazı roketlerde kullanılmaktadır. Sıvı hidrojen, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla aynı yoğunluğa sahiptir (71 kg/m³). Ancak sıvı depolama, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalışıldığı için daha emniyetlidir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır. Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir, ancak büyük miktarlar için oldukça pahalıdır. Çünkü hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji, hidrojenin sağlayacağı yakıt enerjisinin %28'i civarındadır (Emans ve ark., 2007).

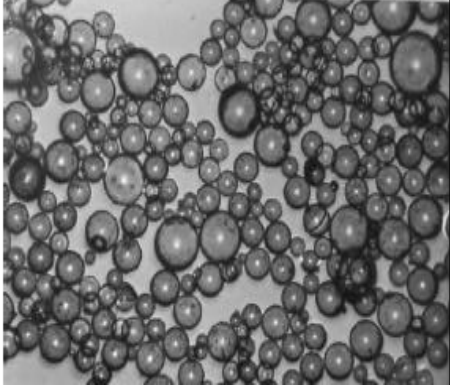
Hidrojen depolama yöntemlerinden en bilinenlerden biri de, gaz olarak basınçlı tanklarda depolamadır. Hidrojen çok hafif olduğundan dolayı hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Bunun dışında, yüksek basınca dayanabilecek tanklar ağırlıklarından dolayı depolama sisteminde önemli bir yer almaktadır. Depo malzemesi olarak östenitik çelik ve bazı alüminyum türleri kullanıldığında, depolanan hidrojenin, tüm depo ağırlığına oranı %2–3 civarında kalmaktadır (Weinberger ve ark., 2009).

2.6.2. Hidrokarbonlar

Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak, hidrokarbonlardan hidrojen ayrıştırılabilir. Böylece, %70-75 oranında hidrojenin yanı sıra, karbondioksit, karbonmonoksit ve su oluşur (Nguyen ve ark., 2008; Tomoya ve ark., 2005).

2.6.3. Cam Küreler

Çapları 25–500 µm arasında değişen cam küreler, cidar kalınlıkları 1 µm olan bir tarafı acık cam baloncuklardır (Şekil 2.4.). Hidrojen, bu kürelere yüksek basınç ve sıcaklık altında depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık sonucunda cam cidarı geçirgen hale geldiğinde, hidrojen atomları camlara girer. Camlar soğutulunca da içeride hapsolür. Depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılması yoluyla tekrar geri alınabilir (Kohli ve ark., 2008).



Şekil 2.4. Mikro cam küreler

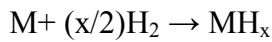
2.6.4. Mağaralarda Depolama

Hidrojeni depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde, yeraltında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervlerinde depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan diğer bir depolama şekli ise, hidrojeni maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Ancak mağaralarda saklanan hidrojenin yılda %1-3'ü arası, sızıntı nedeniyle kaybolmaktadır (Lindblom, 1985).

2.6.5. Hidrürler Halinde Depolama

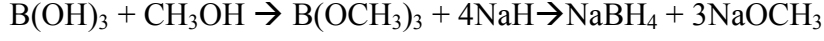
Hidrojen kimyasal olarak hidrürler halinde metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde depolanabilmektedir. Yüksek miktarda hidrojen depolayabilen metal hidrürler, hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun oluşturmaktadır. Titanyum emdirilmiş NaAlH_4 , gelecek vaat etmekte ve 250°C 'de %4,5 oranında hidrojen depolamaktadır. Ancak 35 defa tekrarlanan doldurma-boşaltma sonunda hidrojen depolama kapasitesinin %4,5'ten %3,5'e indiği gözlenmiştir (Biniwale ve ark., 2008; Sakıntuna, B ve ark., 2007).

Metallerde hidrojenin depolanması genel olarak aşağıdaki denkleme göre gerçekleşir. Bu denklemde M, metalleri genel anlamıyla kapsamaktadır.

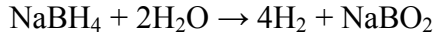


Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bunun nedeni tehlikesiz olmasıdır. Bor esaslı sistemler temel olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içerir.

Sodyum bor hidrür, ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir (Schlesinger ve ark., 1953).



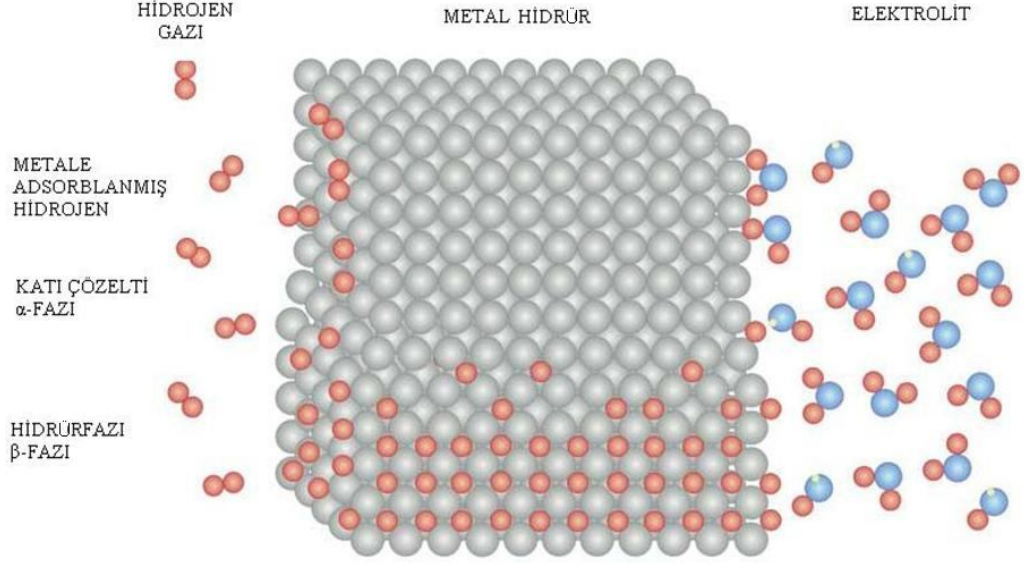
Stokiyometrik olarak ürünün %75'ini sodyummetoksite dönüşmesi veriminin düşüklüğünü ve büyük ölçekli uygulanabilirliğini engellemektedir. Günümüzde bu verimi artırıcı birçok çalışma gerçekleştirilmektedir (Ortega, <http://www.freepatentsonline.com/7214439.html>, 28.11.2009). Sulu çözelti halindeki sodyum bor hidrür, aşağıdaki gibi hidrojen oluşturacak şekilde reaksiyon gerçekleştirir. Bu reaksiyonun en büyük avantajı ürün hidrojenin yarısının sudan elde edilmesidir.



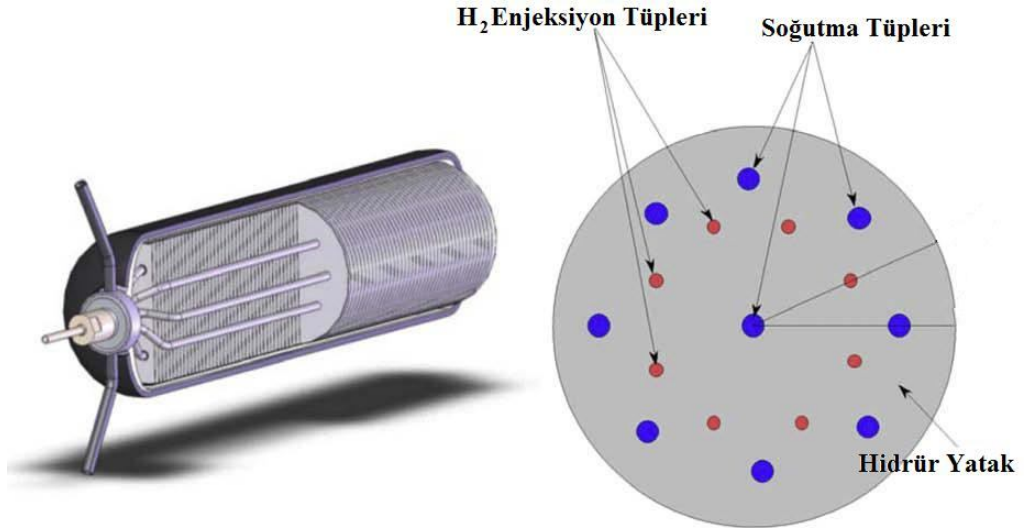
H₂O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça %4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir (Zang ve ark., 2007).

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü, depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidrürün, hidrojen depolama amaçlı kullanımında en önemli sorun, oluşan metaboratın tekrar NaBH₄'e dönüştürülebilmesidir. Hidrojen depolamada sodyum bor hidrür kullanmanın bir diğer avantajı, hidrojene geçişte en önemli sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcılık riskinin azaltılmasıdır. Sodyum bor hidrür, normal şartlarda tehlikeli olmayan ve uygun şartlarda hidrojen verecek şekilde reaksiyon gerçekleştirebilecek bir maddedir.

Metal alaşımlarıyla hidrojenin etkileşimi, iki farklı ortamda üç çeşit olabilir. Bunlar; elektrolitik ortamdaki hidrojenin ve hidrojen gazının metallerle yüzeye tutunarak, katı çözelti fazı (α -fazı) oluşturmaları ve hidrür fazı (β - fazı) oluşturmalarıdır (Sclapbach ve ark., 2005).



Şekil 2.5. Metal Hidrojen Etkileşimi Şematik Gösterimi.

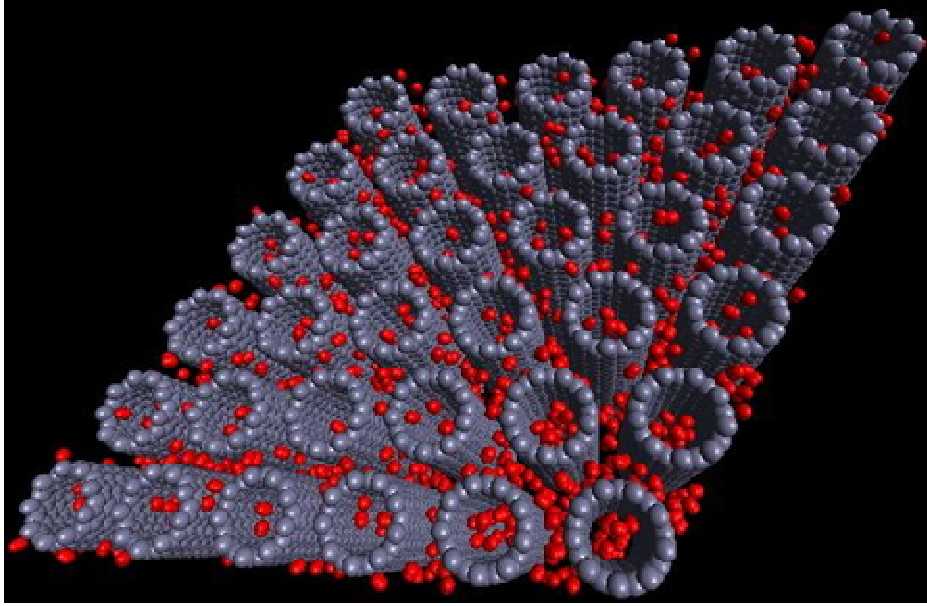


Şekil 2.6. Ticari Uygulaması Yapılabilecek Metal Hidrür Sistemi (Mosher ve ark., 2007).

2.6.6. Yüzey Etkileşimli Depolama

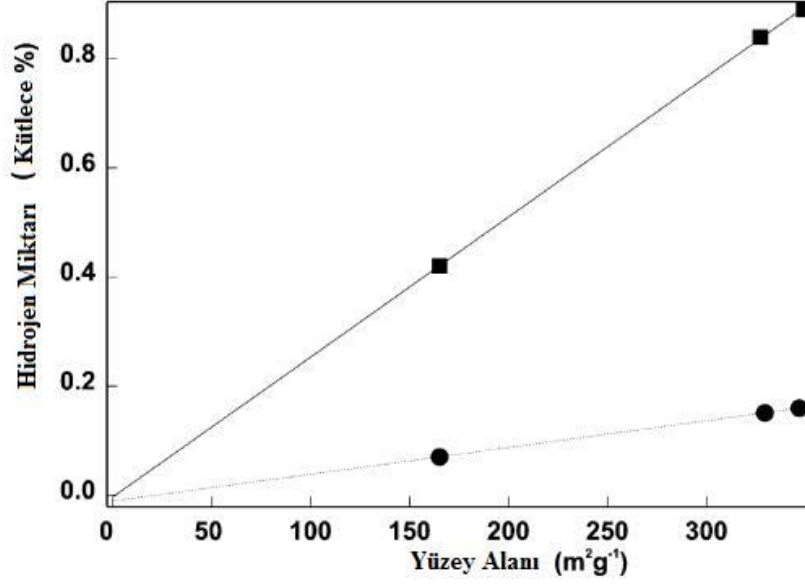
Yüzey etkileşimli depolamaya örnek olarak; karbon nanotüplerde depolama, zeolitlerde depolama ve metal-organik kafes yapılarda depolama verilebilir. Depolama zayıf van der waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda mümkündür ve yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Schimmel ve ark., 2004).

Karbon nanotüp silindirik şeklindeki bir karbon allotropudur, sadece karbon atomu içerir. karbon nanotüptür. Uçları açık ya da kapalı olabildiği gibi tek veya çok katmanlı olabilir. Tek katmanlı nanotüpler %14, çok katmanlılar %7,7, içlerine alkali metal yerleştirilenler ise %20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilirler. 20 bar basınç altında yapılan deneylerde, bu oran %70'e kadar çıkarılmıştır. Nanotüplerin en büyük dezavantajı maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Eğer gelecekte ucuz üretim yöntemleri geliştirilirse, yaygın olarak kullanılabilir hale gelebilirler. Şekil 2.7'de Karbon nanotüpler ve hidrojen molekülleri şematik olarak gösterilmektedir (Gayathri ve ark., 2010; Chen ve ark., 2007).



Şekil 2.7. Hidrojen Depolanan Karbon Nanotüplerin Şematik Gösterimi

77°K'de Karbon nanotüplerde depolanan hidrojenin yüzey alanıyla değişimi Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Zacharia ve ark., 2007).

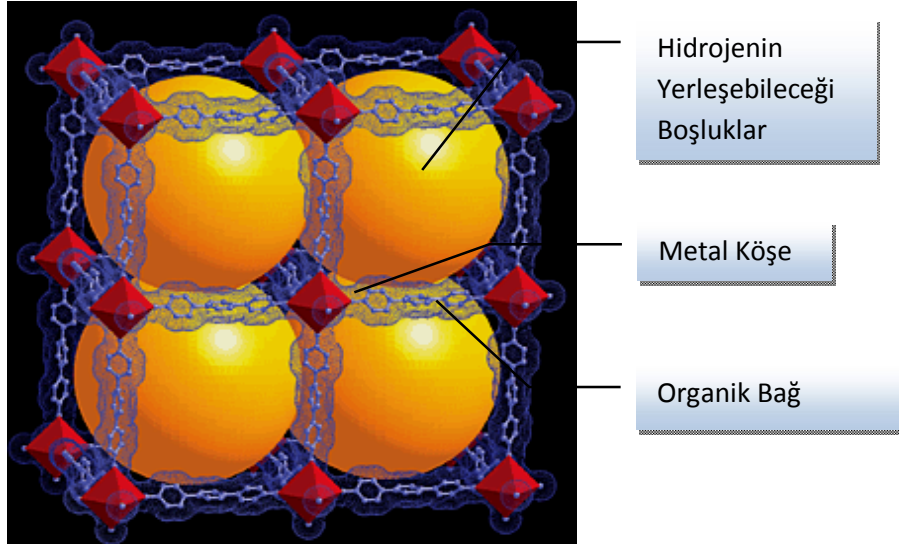


Şekil 2.8. Karbon Nanotüplerde Depolanabilen Hidrojen Miktarının Yüzey Alanı ile Değişimi (-■- simgesi teorik değerleri, -●- simgesi deneysel verileri göstermektedir)

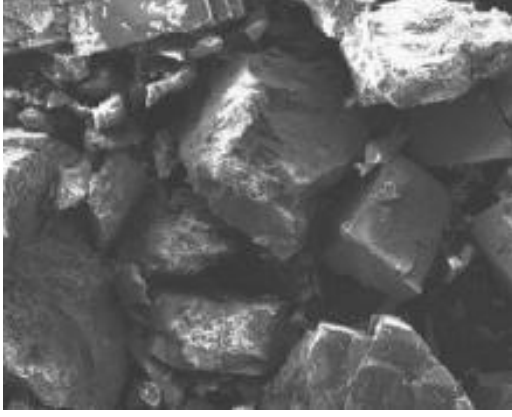
2.7. Metal Organik Kafes Yapılarda Hidrojenin Depolanması

Metal organik kafes yapılar (MOFs, Metal Organic Frameworks), metal iyonları içeren yüksek poroziteye sahip organik koordinasyon yapılarıdır (Yaghi ve ark., 1995).

Metal-Organik kafes yapılarda hidrojen depolamak ve amaca bağlı kafes boşlukları oluşturmak mümkündür (Roswell ve ark., 2004).



Şekil 2.9. Şematik MOF Yapı



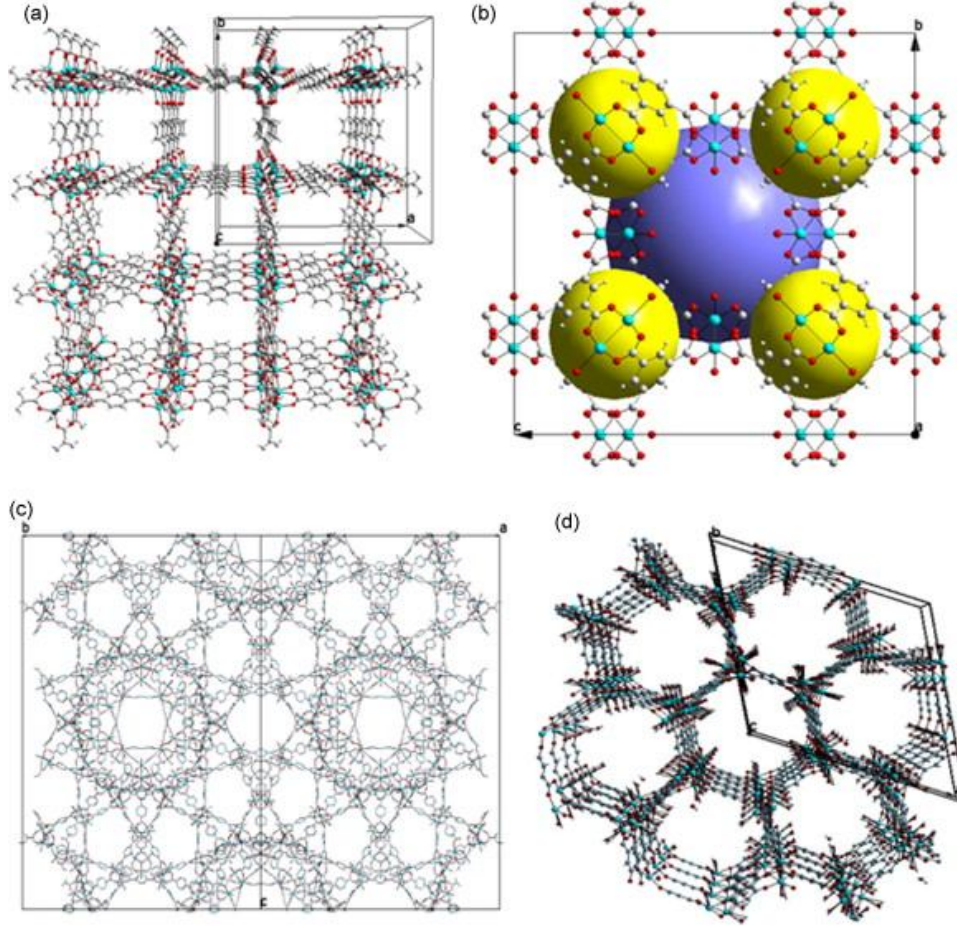
Şekil 2.10. MOF-5 Kristalinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü (Li ve ark., 2009).

Hidrojen depolayıcı olarak kullanılan yapılar genellikle MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 ve MIL-101 gibi isimlerle adlandırılan metal organik kafes yapılarıdır. MOF'lar şekil 2.11' de görüldüğü gibi eşsiz kristalografik yapılardır (Bo ve ark., 2009).

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı DOE (Department of Energy), hidrojenin otomobillerde yakıt olarak kullanılabilmesi için gerekli miktarın 2010 yılı için ağırlıkça tank ağırlığının % 6'sı kadar hidrojen veya her litre depolayıcı için 45 gram hidrojen olması gerektiğini bildirmiştir (Yaghi ve ark., 2007). MOF'lar diğer potansiyel malzemelere göre; bilinen, kesin ve uyumlu yapılar olmalarından dolayı çok büyük avantajlara sahiptirler. 15-20 kJ/mol seviyelerinde enerji gereksinimleri vardır, bu enerji esasen hidrojen moleküllerinin porlara bağlanma entalpisidir (Yaghi ve ark. 2009).

Mobil uygulamalar için petrole bağımlılığı azaltabilecek, alternatif enerji olması özelliğiyle enerji çeşitliliğini arttırabilecek, ekolojik ve ekonomik problemlere çözüm olabilecek olan hidrojen enerjisi için sorun hidrojenin depolanmasıdır (Schlapbah ve ark., 2001). Bu problemin çözümü için birçok ülkede birçok araştırmacı fazlaca çalışma gerçekleştirmektedir.

MOF'lar yüksek gözenekli diğer tüm malzemelerden daha büyük gözeneklere sahiptir. MOF-5'in yüzey alanı başlarda $2900 \text{ m}^2/\text{g}$, şimdilerde daha aktif hale getirilerek $3800 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. İlk araştırmalarda yüzey alanı MOF-177 için $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ iken daha sonraki araştırmalarla $5500 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlenmiştir. Yüzey alanı; zeolitler için $500 \text{ m}^2/\text{g}$, mezoporöz malzemeler için $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ve poröz karbon için $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu bilinmektedir (Yaghi ve ark., 2007).



Şekil 2.11. Metal Organik Kafeslerin Kristal Yapıları: a) MOF-5; b)HKUST-1 (Sarı ve mavi boşluklar.); c) MIL-101, d) MOF-74.

Oda sıcaklığında MOF-H₂ etkileşimi çok zayıf olduğundan hidrojen depolayıcı olarak kullanılabilirliği düşündürücüdür. Örneğin en yaygın metal organik kafeslerden MOF-5 298°K ve 1 bar hidrojen basıncında ağırlıkça % 0,05'den daha az hidrojen depolamaktadır. 298°K'de 100 bar basınca kadar artan basınçlar için MOF-5'te ağırlıkça maksimum % 1,5 hidrojen depolanabildiği görülmüştür (Saha ve ark., 2008; Li ve ark., 2007'den). Bu değerler MOF'ların oda sıcaklığı için mevcut teknoloji ile uygun olmadığını göstermektedir. Buna karşı MOF-177'nin hidrojen depolama kapasitesinin 77°K ve 80 bar H₂ basıncında ağırlıkça minimum % 7,5 ağırlıkça ortalama %11, 77°K, 110 bar H₂ basıncında ağırlıkça minimum % 11 ağırlıkça ortalama % 19,67 olduğu bildirilmiştir (Saha ve ark., 2008; Furukawa ve ark., 2007'den). Bu sonuçlar ise mobil uygulamalarda gelecek için ümit verici görülebilir.

2.8. Genel MOF Sentezi

MOF sentezi için araştırmacılar birçok sentez tekniği kullanmıştır. Bunlardan bazıları;

- İyonotermal sentez yöntemi
- Hidrotermal sentez yöntemi
- Oda sıcaklığı sentez yöntem
- Solvotermal sentez yöntemleridir.

2.8.1. İyonotermal Sentez Yöntemi

Bu yöntemde reaksiyonun gerçekleşecek olduğu ortam için iyonik sıvılar veya ötektik karışımlar kullanılır. Organik ligantlar ve metal kompleksleri iyonik veya ötektik çözücü ile birlikte teflon kaplı çelik otoklava koyularak ısıtılır. Otoklav soğuduktan sonra kristaller ayrılıp yıkanır ve kurutulur (Jian-wei ve ark., 2009).

2.8.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Solvotermal sentez yöntemine benzeyen bu yöntemde organik ligantlar ve metal kompleksleri deiyonize suda çözümlenerek teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava koyulup fırında programlı olarak ısıtılır. Daha sonra maddeler yıkanıp kurutulur elde edilir (Yaghi ve ark., 1995).

2.8.3. Oda Sıcaklığı Sentez yöntemi

Bu yöntemde metal kompleksleri birbirine bağlayacak olan organik ligantlar ve metal iyonunu içeren maddeler ayrı ayrı çözücülerde çözüldükten sonra metal kompleks çözücüsü organik çözücünün üzerine yavaşça eklenir. Karışım bir süre karıştırılarak çökelti elde edilir, kurutulur yıkanır ve madde elde edilmiş olunur (Tranchemontagne ve ark., 2008).

2.8.4. Solvotermal Sentez Yöntemi

Solvotermal sentez yöntemi diğer yöntemlerin daha kapsamlısı olarak düşünebilir. İyonotermal veya hidrotermal sentez yöntemlerinde spesifikleştirilmiş çözücüler yerine tüm çözücüler kullanılabilir. Diğer yöntemlerde olduğu gibi organik maddeler, metal kompleksleri ve çözücüler teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava konularak yüksek sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilir. Kristaller ayrılır yıkanır ve kurutulur elde edilir (Saha ve ark., 2008; Yang ve ark., 2009; Tranchemontagne ve ark., 2008).

2.9. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı, tüm dünyada savaşlara neden olan enerji kaynakları ve enerji sorunlarına çözüm olabilecek hidrojen ekonomisi ve bununla ilgili temel çıkmazlardan biri olan hidrojenin depolanması probleminin çözülmesi için alternatif depolama yöntemlerinden biri olan metal organik kafes yapıların elde edilmesi ve H₂ tutma kapasitelerinin incelenmesidir. Bu kapsamda Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları ile oksalik asit ve 4-vinilpiridinden karışık ligantlı yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmış ve hidrojen tutma kapasiteleri araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bileşiklerin sentezinde, Merck marka $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Oksalik asit, Carlo Erba marka $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Panreac marka $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics marka 4-vinil piridin ve Kimetsan marka mutlak metanol kullanılmıştır. Maddeler kullanımdan önce herhangi bir saflaştırma veya ayırma işlemi yapılmamıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

IR çalışmalarında; thermo marka Nicolet 6700 model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Numuneler ATR metoduyla KBr diski gerektirmeksizin analizlenmiştir. ATR metodu katı, sıvı, jel, ince film tabaka, yumusak katılar için kullanılır. Homojen, havada oksitlenme özelliği çok az veya hiç olmayan, pH değeri 4-10 arasındaki numuneler için kullanılır. 4000 cm^{-1} - 520 cm^{-1} aralığında % geçirgenlik verileri, IR spektrumları elde edilmiştir.

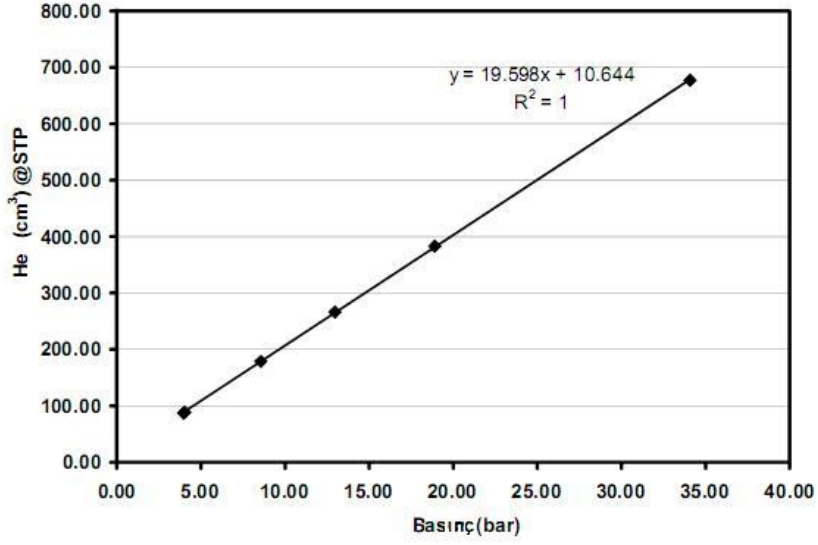
Hidrojen adsorpsiyon değerlerinin incelenmesinde VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiklerinin oluşturulmasında 77°K sıcaklıkta ve 10 bar basınçtan 100 bar basınca kadar artan basınç değerleri için numunelerin hidrojen adsorplama değerleri yani adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

Veriler, analiz cihazının yazılımı yardımıyla işlenerek NIST (National Institute of Standards and Technology) izotermi olarak kaydedilmiştir. Boş örnek hücresinin hacmi $V_{\text{boş}}$, He gazı kullanılarak belirlenir ve işlem sırasında adsorplanabilecek He ihmal edilir. Boş hücrenin hacmi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$V_{\text{başlangıç}} = n_{\text{He}} (Z_{\text{He}}RT/P)_{\text{hücre}}$$

$$n_{\text{He}} = (PV/(Z_{\text{He}}RT))_{\text{manifold}}$$

Formüllerdeki n_{He} manifold(man)daki hücreyi dolduran helyumun molsayısını, Z_{He} He gazının sıkıştırma faktörü, R gaz sabiti, T sıcaklığı göstermektedir. Sıkıştırma faktörü $Z_{\text{He}}=Z_{\text{He}}(P,T)$ basınç ve sıcaklık faktörü olarak sıcaklık faz eşitliğinden (EOS, equation of state) hesaplanabilir. NIST izotermi; bu eşitlikler, NIST RefProp programı ve Şekil 4.11 deki NIST standart referans veri tabanı kullanılarak oluşturulmaktadır.



Şekil 3.1. NIST standart referansı

Adsorplanan hidrojen gazı miktarı aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n_{\text{adsorplanan}} = n_{\text{manifold}} - n_{\text{başlangıç}}$$

$$n_{\text{manifold}} = ((P_1 V / Z_{H_2}^1 RT_1) - (P_2 V / Z_{H_2}^2 RT_2))_{\text{manifold}}$$

$$n_{\text{başlangıç}} = (PV / Z_{H_2} RT)_{\text{hücre}}$$

P_1 , $Z_{H_2}^1$, T^1 ve P_2 , $Z_{H_2}^2$, T^2 sırasıyla örnek hücresinde muameleden önce ve sonraki basınç, sıkıştırma faktörü ve sıcaklığı göstermektedir.

XRD toz analizleri Rigaku Ultima-IV X-Işını analiz cihazında yapılmıştır. Analizler aşağıdaki koşullarda yapılmış ham veriler Powder 4 programıyla işlenip 2θ – Şiddet grafikleri elde edilmiştir (<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/ndragoe/html/software.html#powder4>, 28.11.2009).

X-Ray	Cu / 40 kV / 30 mA
Tarama basamağı	0,03 °.
Tarama Alanı	3-90 °.
Tarama Tekrarlama Sayısı	1
Tarama Hızı	2 °/dak
Tarama Eksen	2 θ / θ

Atomik absorpsiyon deneyleri ATI UNICAM 929 flame atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak yapıldı.

Yüzey alanı ölçümleri Monosorb marka BET yüzey analiz cihazında yapılmıştır.

TG, DTA, DTG analizleri Seiko marka ve SII Exstar 6000 model termik analiz cihazında yapılmıştır. TG, DTA ve DTG eğrileri aşağıdaki koşullarda simültane olarak kaydedilmiştir.

Referans	Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃
Isıtma hızı	10°C/dak
Kroze	Platin
Atmosfer	Azot
Numune miktarı	2-7 mg
Isıtma aralığı	25-1000°C

Elemental Analizler LECO marka LECO, CHNS-932 model analiz cihazında yapılmıştır. C, N, H ve S miktarları simultane olarak ölçülmüştür.

Manyetik ölçümler MX I Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numuneler homojen olarak 2-2,6 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_o)}{10^9 m}$$

X_g : gram duyarlık (C.G.S.)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{ter}=0,924$)

$$X_m = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_M : molar duyarlık

$$\mu_s = 2,828\sqrt{X_m T}$$

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Manyetik moment hesaplamaları aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu = \sqrt{n(n + 2)} \quad n: \text{tek elektron sayısı}$$

3.3. Sentez Yöntemi

Kompleksler sentezlenirken solvotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. 1 mmol Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) klorürleri, 1 mmol (0,09g) oksalik asit, 1 mmol (0,11 ml) 4-vinil pridin, 1 mmol (0,056 g) KOH ve 1 mmol (0,061 g) borik asit 25 ml hacimli teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava 15 ml susuz alkol çözücüsüyle yerleştirilerek 105°C sıcaklıkta 2 gün bekletilerek maddelerin oluşması sağlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. IR Çalışmaları

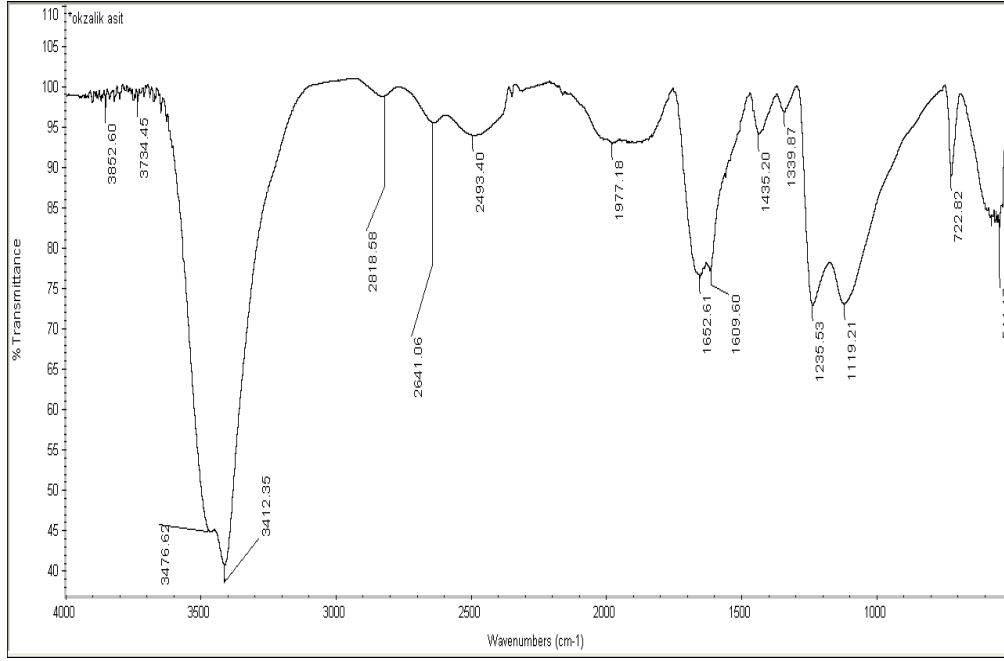
Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Çıkış maddeleri oksalik asit, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 4-vinil piridinin IR spektrumları Şekil 4.1 - 4.6, sentezlenen komplekslerin IR spektrumları ise Şekil 4.7 - 4.10'da, komplekslerin karakteristik titreşim bantları ise Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Oksalik asidin IR spektrumunda (Şekil 4.1) 3476 cm^{-1} deki omuz serbest $-\text{OH}$, 3412 cm^{-1} deki şiddetli pik ise hidrojen bağlı $-\text{OH}$ gerilimini göstermektedir. $1580-1950 \text{ cm}^{-1}$ geniş piki $\text{C}=\text{O}$ gerilmelerini gösterir. 1100 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} bölgesindeki piklerin C ve O arasındaki gerilmelerden kaynaklandığı söylenebilir.

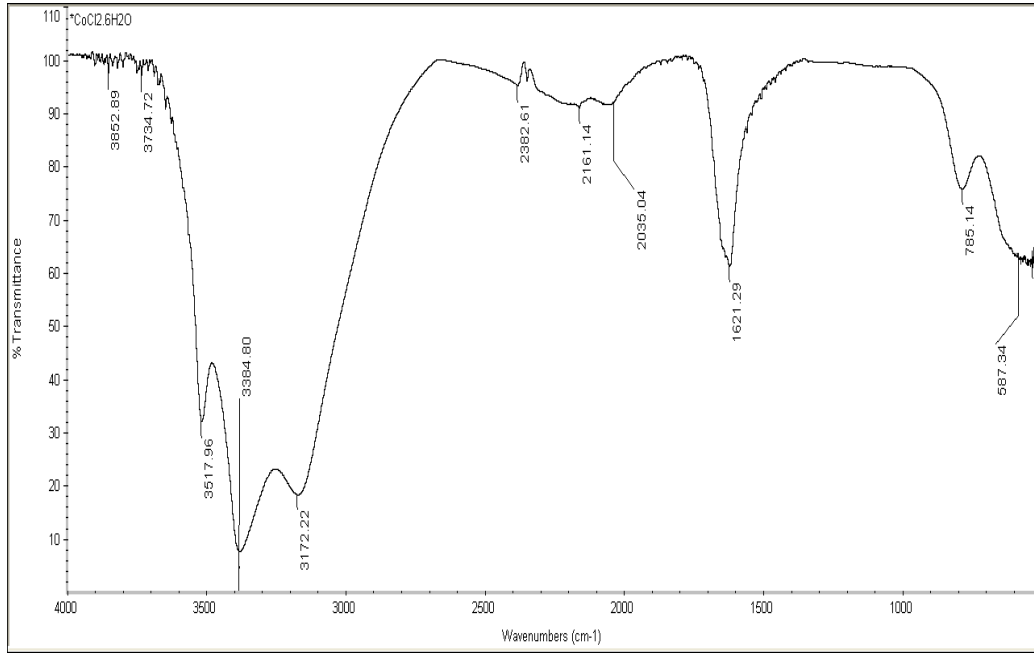
Metal klorürlerin IR spektrumlarında (Şekil 4.2 - Şekil 4.5) karakteristik titreşimler; serbest $-\text{OH}$ ve hidrojen bağlı $-\text{OH}$ ($3000 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$) titreşimleridir.

4-vinil piridinin IR spektrumunda (Şekil 4.6) $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki titreşimler C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1676 ve 1722 cm^{-1} deki pikler $\text{R}-\text{HC}=\text{CH}_2$ yani vinil grubu titreşimidir.

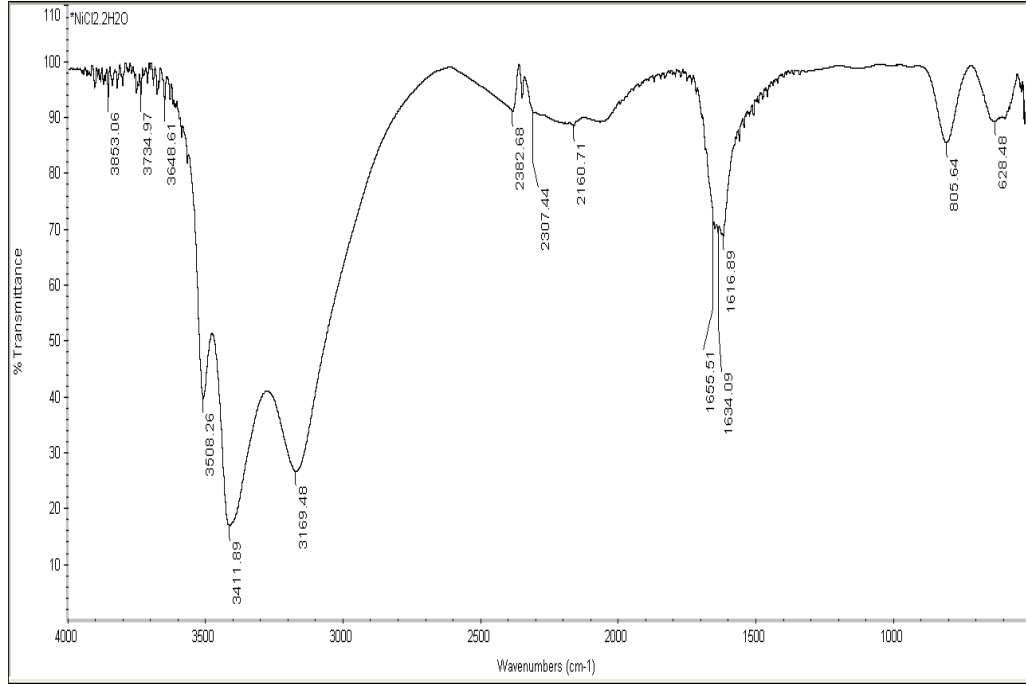
Metal komplekslerinde $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde serbest $-\text{OH}$ ve hidrojen bağlı $-\text{OH}$ titreşimleri görülmektedir. Bunların dışında serbest 4-vinilpiridinde 1676 cm^{-1} de gözlenen vinil grubu ($\text{R}-\text{HC}=\text{CH}_2$) titreşimi, komplekslerde 1610 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Bunun nedeni ise 4-vinil piridinin metale bağlı olmasıdır. Oksalik asit spektrumunda $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1725 cm^{-1} görüldüğü halde metal komplekslerde $1650-1700 \text{ cm}^{-1}$ civarına kaymıştır. Bu okzalat ligantının metaller arasında köprü konumunda olduğunu göstermektedir ve literatürle uyum içindedir (Youngme ve ark., 2004).



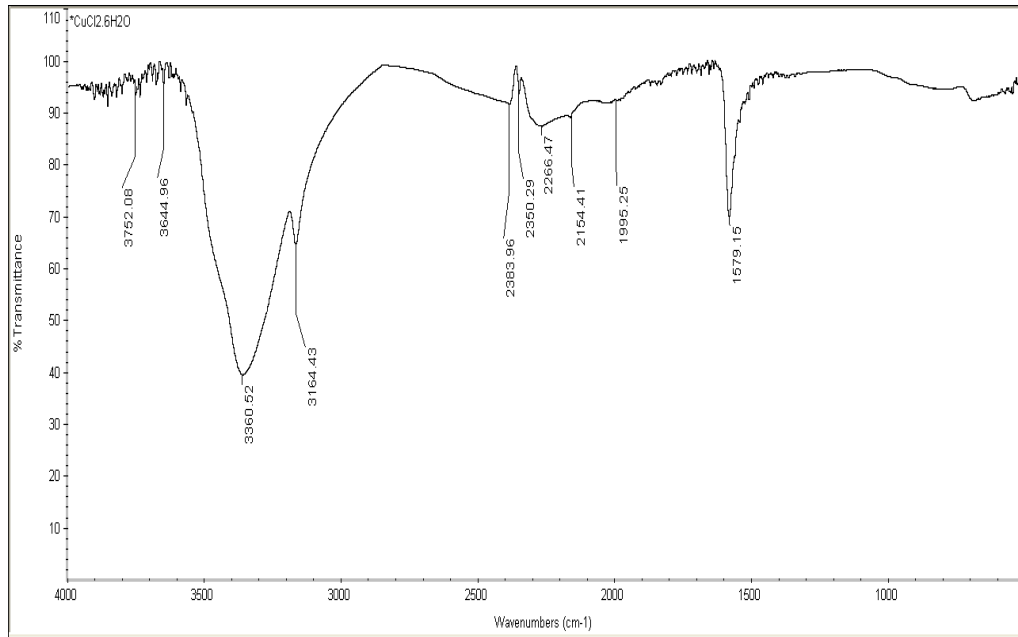
Şekil 4.1. Oksalik Asidin IR Spektrumu.



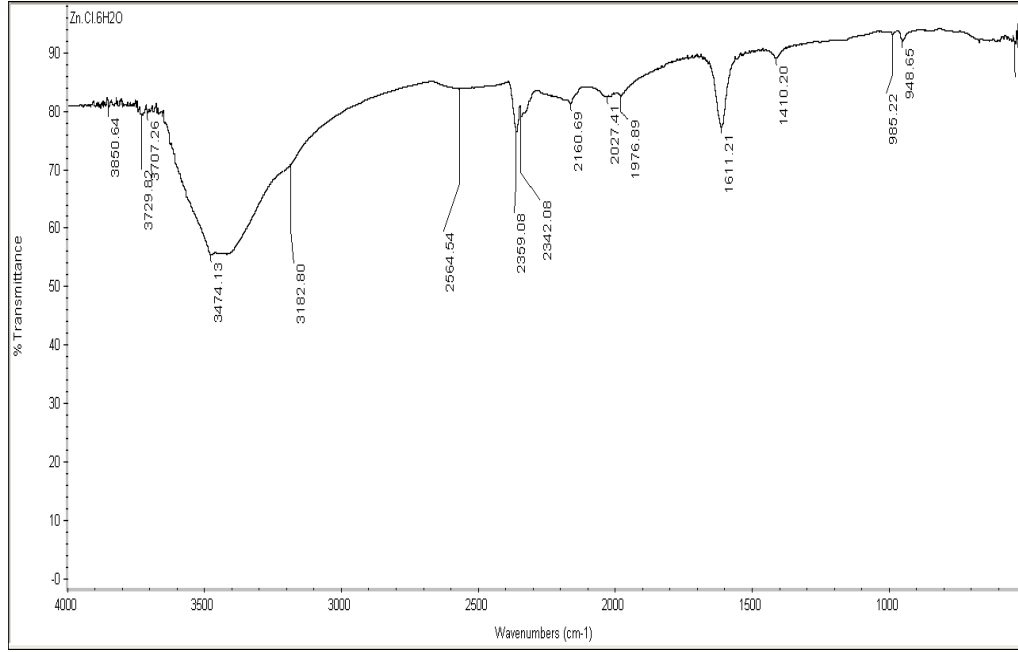
Şekil 4.2. CoCl₂.6H₂O'nun IR Spektrumu.



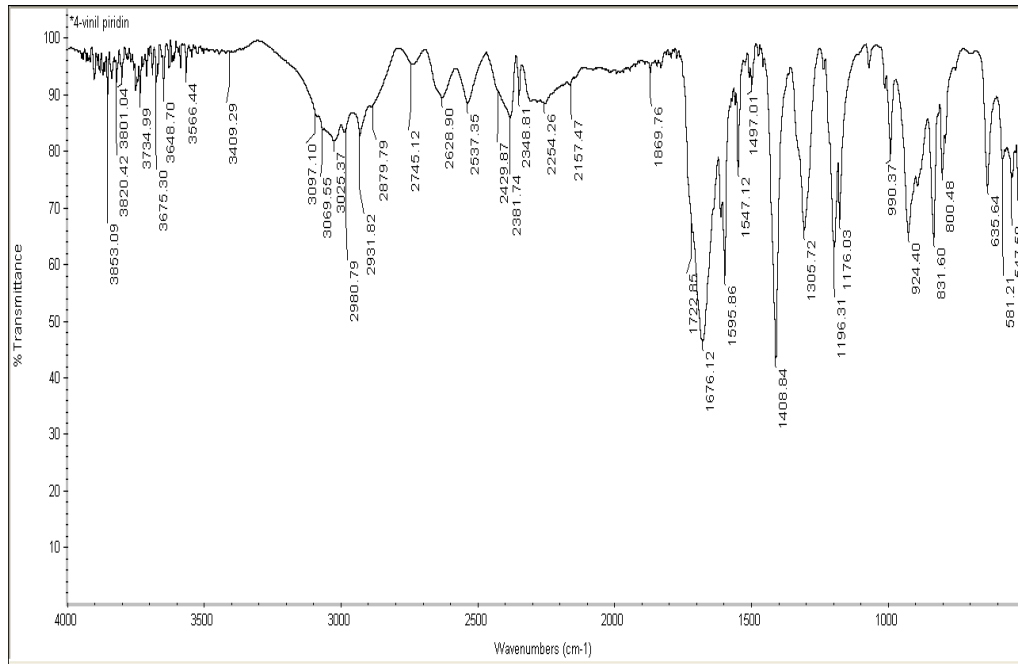
Şekil 4.3. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın IR Spektrumu.



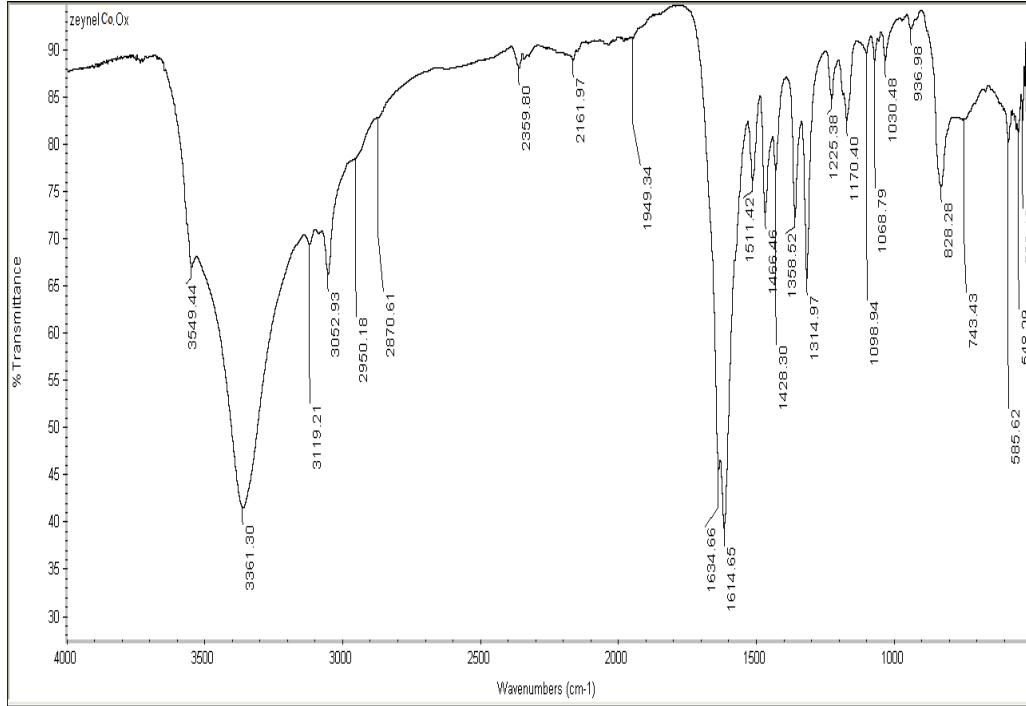
Şekil 4.4. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın IR Spektrumu.



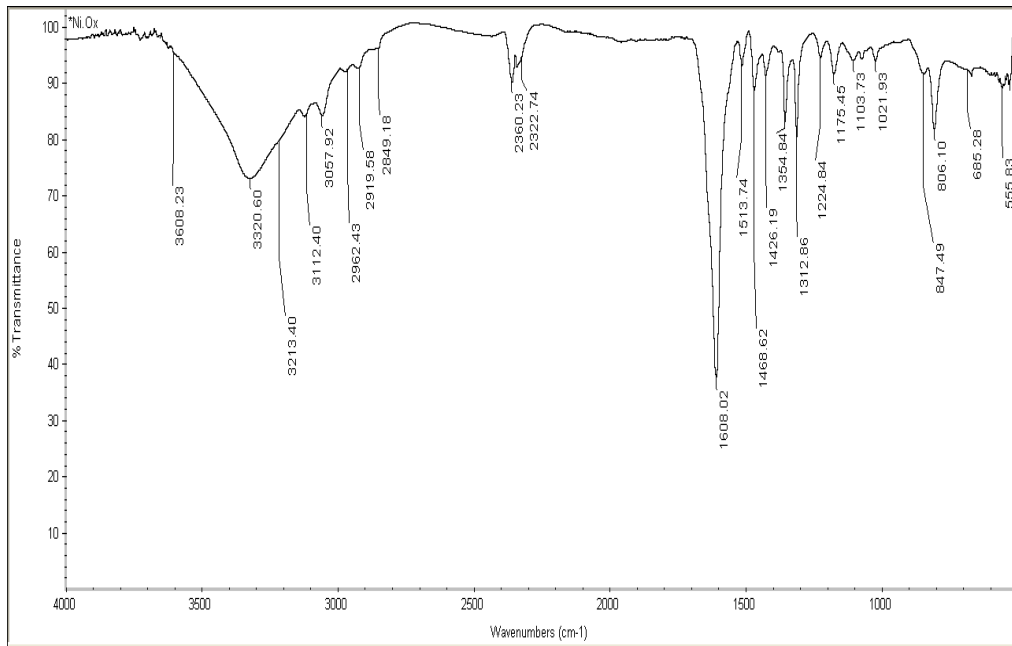
Şekil 4.5. ZnCl₂.6H₂O'nun IR Spektrumu.



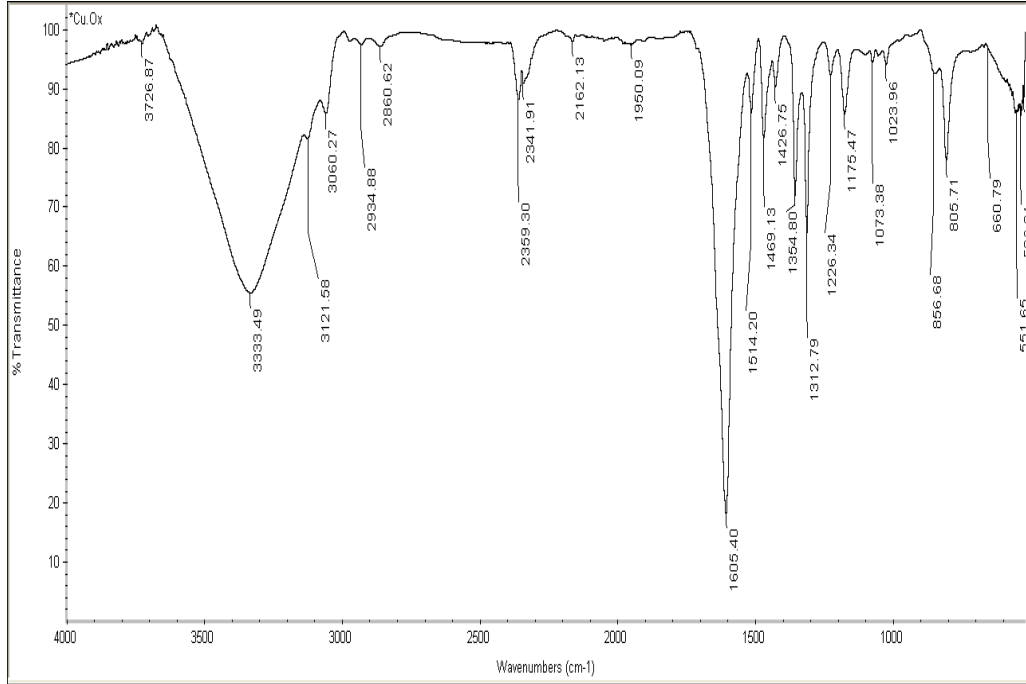
Şekil 4.6. 4-vinil piridin'in IR Spektrumu



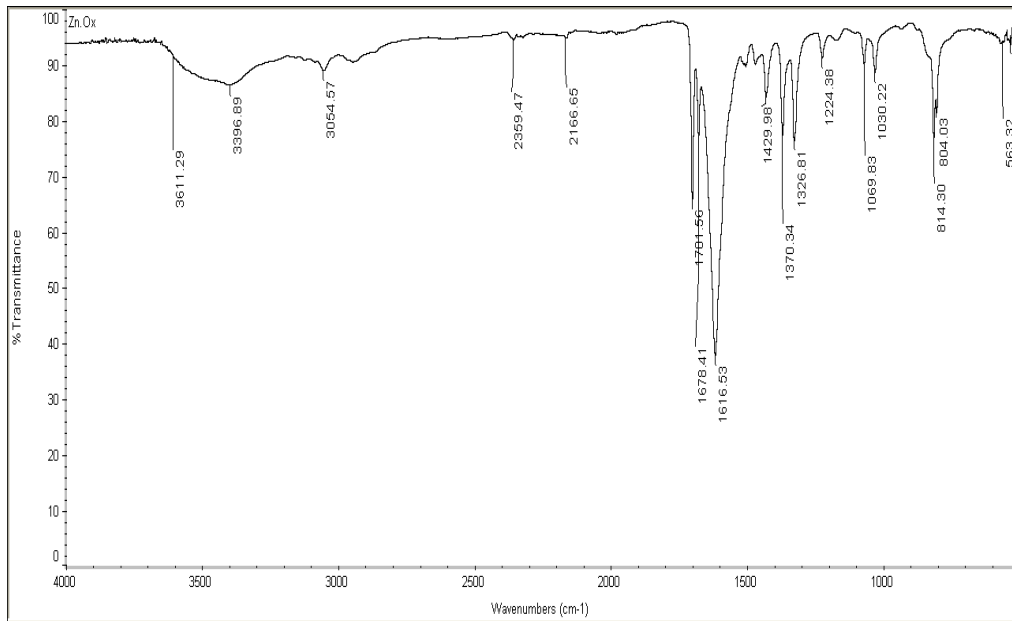
Şekil 4.7. Co Kompleksi IR Spektrumu



Şekil 4.8. Ni Kompleksi IR Spektrumu



Şekil 4.9. Cu Kompleksi IR Spektrumu



Şekil 4.10. Zn Kompleksi IR Spektrumu

Çizelge 4.1. Komplekslerin Karakteristik Titreşim Bantları

BİLEŞİKLER	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-N})$
Oksalik asit	3412-3476(ş,om)	1652(o)	-	-
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3384-3172(g,om)	-	-	-
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3411-3169(g,om)	-	-	-
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3360-3164(g,om)	-	-	-
$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3474-3182(o,om)	-	-	-
4-vinil Piridin	-	-	1676-1196	-
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	3361-3119(g,om)	1634 (ş)	1614(om)	1358-1314
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3320(g)	1608(ş)	1600(om)	1354-1312
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3333(g)	1605(ş)	1600(om)	1355-1312
$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2]$	3396(g)	1678	1616(ş)	1370-1326

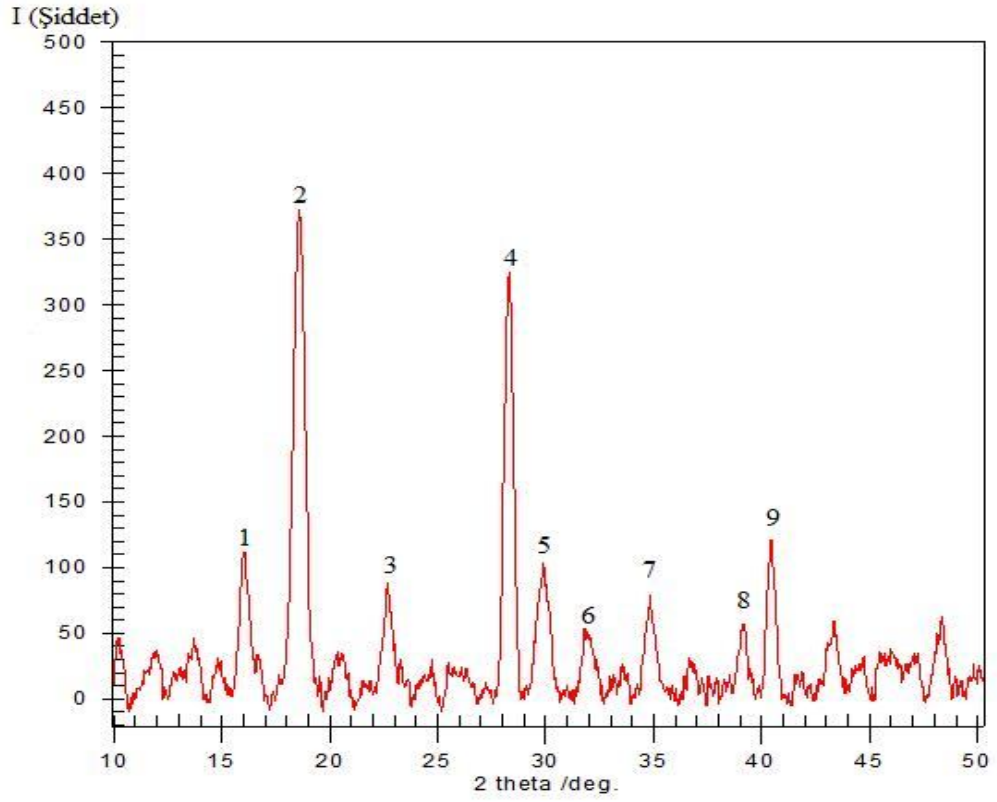
o: orta, ş: şiddetli, z: zayıf, om: omuz, g: geniş

4.2. Toz XRD Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin uygun tek kristalleri elde edilemediğinden dolayı toz XRD verileri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerinin tümünün XRD toz kırınım verilerine göre kristal yapıda olduğu görülmektedir. Elde edilen toz XRD verileri yardımıyla yapı aydınlatılması mümkün olmamıştır.

Toz XRD spektrumlarından Cu ile Ni kompleksleri ve Co ve Zn komplekslerinin benzer kristal yapıda oldukları söylenebilir.

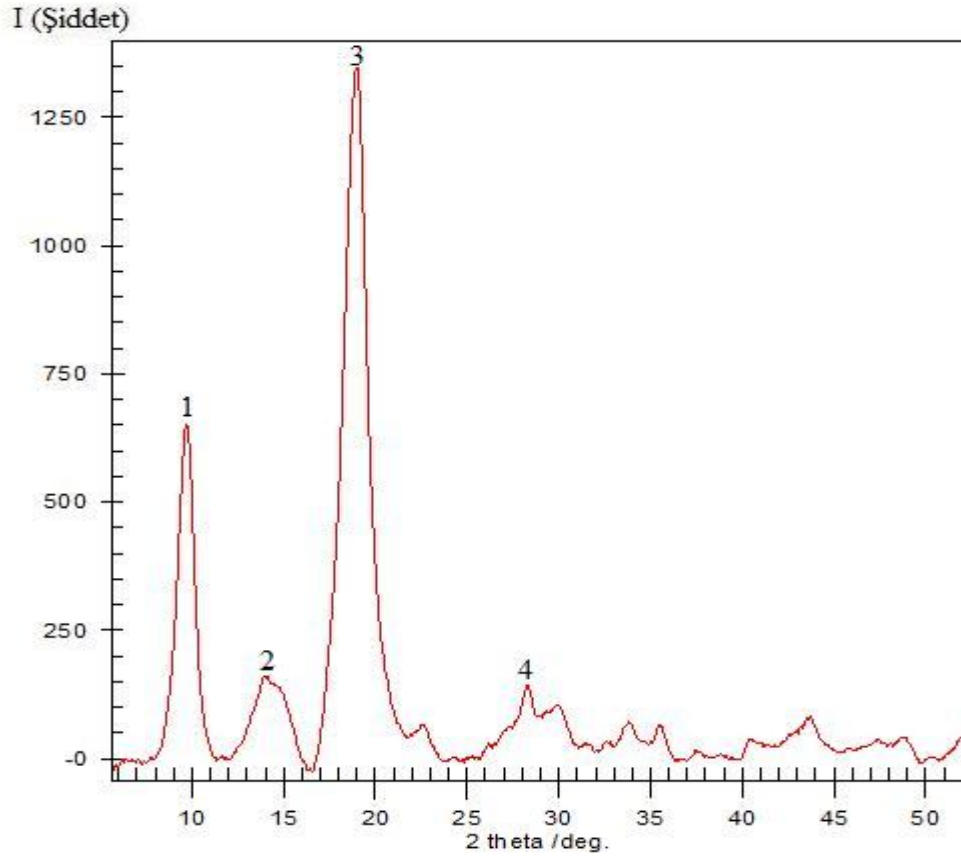
Sentezlenen metal komplekslerinin XRD spektrumları ve elde edilen bilgiler Şekil 4.11- 4.14, Çizelge 4.2 - 4.5'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.11. Co Kompleksinin Toz XRD Grafiği

Çizelge 4.2. Co Kompleksi Toz XRD Verileri

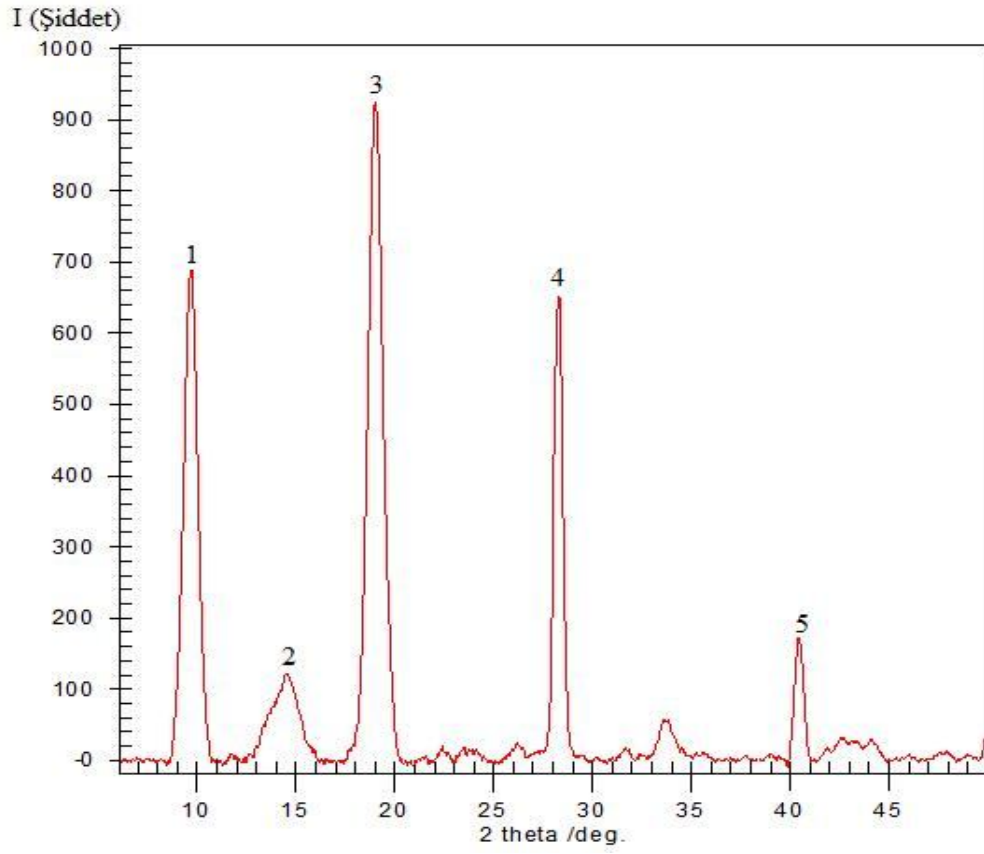
Pik Numarası	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀
1	16,018	3,592	30,11
2	18,507	3,196	100,00
3	22,708	2,620	23,91
4	28,288	2,066	87,04
5	29,915	2,065	28,34
6	31,801	1,931	14,50
7	34,806	1,710	20,80
8	39,18	1,535	16,08
9	40,462	1,461	32,73



Şekil 4.12. Cu Kompleksinin Toz XRD Grafiği

Çizelge 4.3. Cu Kompleksi Toz XRD Verileri

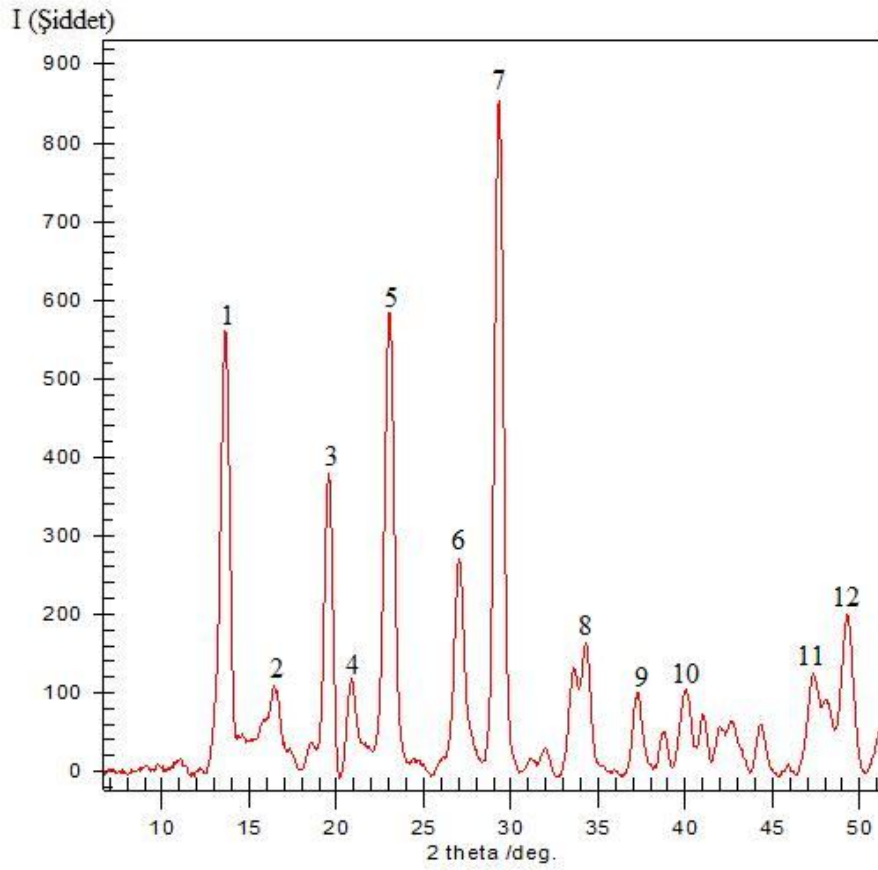
Pik Numarası	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀
1	9,74	9,07	74
2	14,22	6,22	13
3	18,894	4,693	100
4	28,7	3,10	70



Şekil 4.13. Ni Kompleksinin Toz XRD Grafiği

Çizelge 4.4. Ni Kompleksi Toz XRD Verileri

Pik Numarası	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀
1	9,69	9,116	60
2	14,30	6,19	18
3	18,891	4,694	100
4	28,208	3,1610	90
5	40,39	2,2311	16



Şekil 4.14. Zn Kompleksinin Toz XRD Grafiği

Çizelge 4.5. Zn Kompleksi Toz XRD Verileri

Pik Numarası	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀
1	13,710	6,454	64
2	14,22	4,102	11
3	19,554	4,536	50
4	20,82	4,264	12
5	23,062	3,853	68
6	27,03	3,296	32
7	29,325	3,0431	100
8	34,40	2,605	16
9	37,13	2,419	10
10	40,0	2,250	6
11	47,20(11)	1,924(4)	10
12	49,27(6)	1,848(2)	19

4.3. Termik Analiz Sonuçları

Metal okzalat bileşiklerinin termal davranışları incelendiğinde bozunmalarının birkaç basamakta olduğu gözlenmiştir (Srivastava ve ark., 1983). Bozunma basamaklarında CO ve CO₂ kaybı olduğu, karbonatların oluştuğu ve metale bağlı olarak indirgenmenin olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmadaki termal analizin amacı sentezlenen bileşiklerin bozunma basamaklarının detaylı bir şekilde incelenmesi olmadığı için, her basamakta oluşan ürünlerin karakterizasyonu yapılmamıştır.

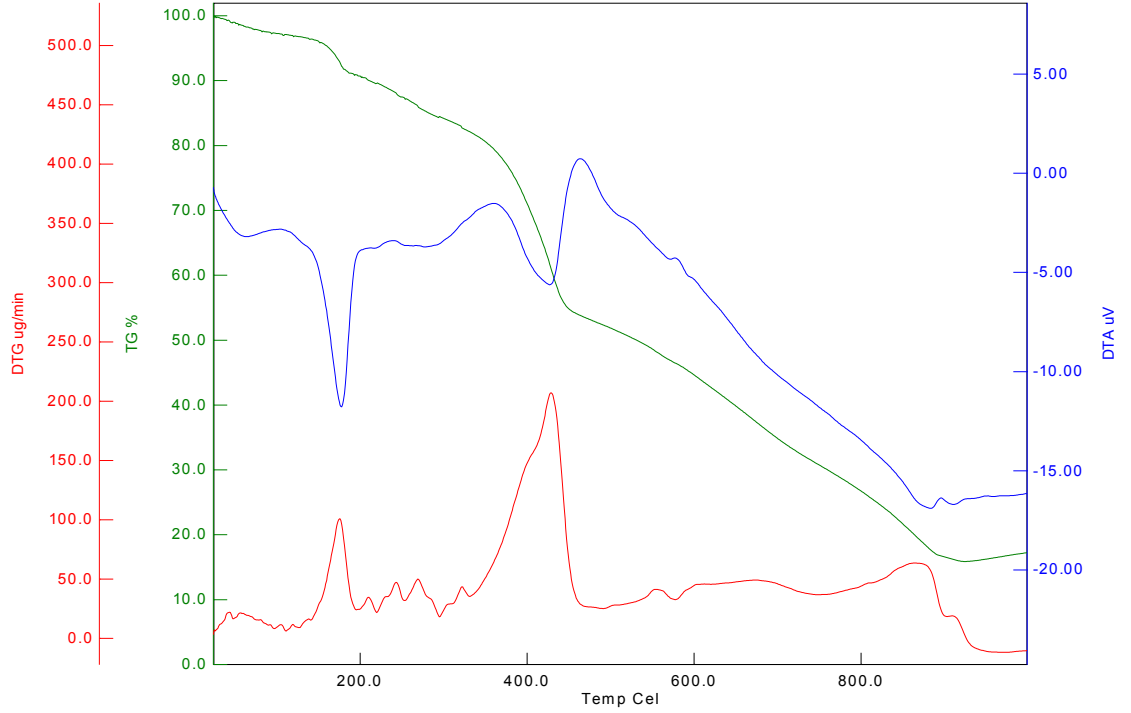
Bileşiklere ait DTA, DTG ve TG eğrileri Şekil 4.15-4.18'de verilmiştir. Hesaplanan kütle kayıpları parantez içinde verilmiştir.

Co kompleksinin DTG eğrisine göre, bozulma birçok basamakta yürümektedir. 104°C'ye kadar (DTA_{max}:61°C) olan % 2,9 (%2,7)'luk kütle kaybının yapıdan endotermik olarak su uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Ancak uzaklaşan suyun adsorbe ve/veya kristal suyu ayırımı yapılamamıştır. 214°C'ye kadar olan %7,4 (%8,5)'lük kütle kaybının (DTA_{max}:177 C) yapıdan CO uzaklaşmasıyla oluştuğu düşünülebilir. Analiz sonucunda kalan % 17 (%16,10)'luk kısmın indirgenmiş Co metalinden oluştuğu düşünülmektedir.

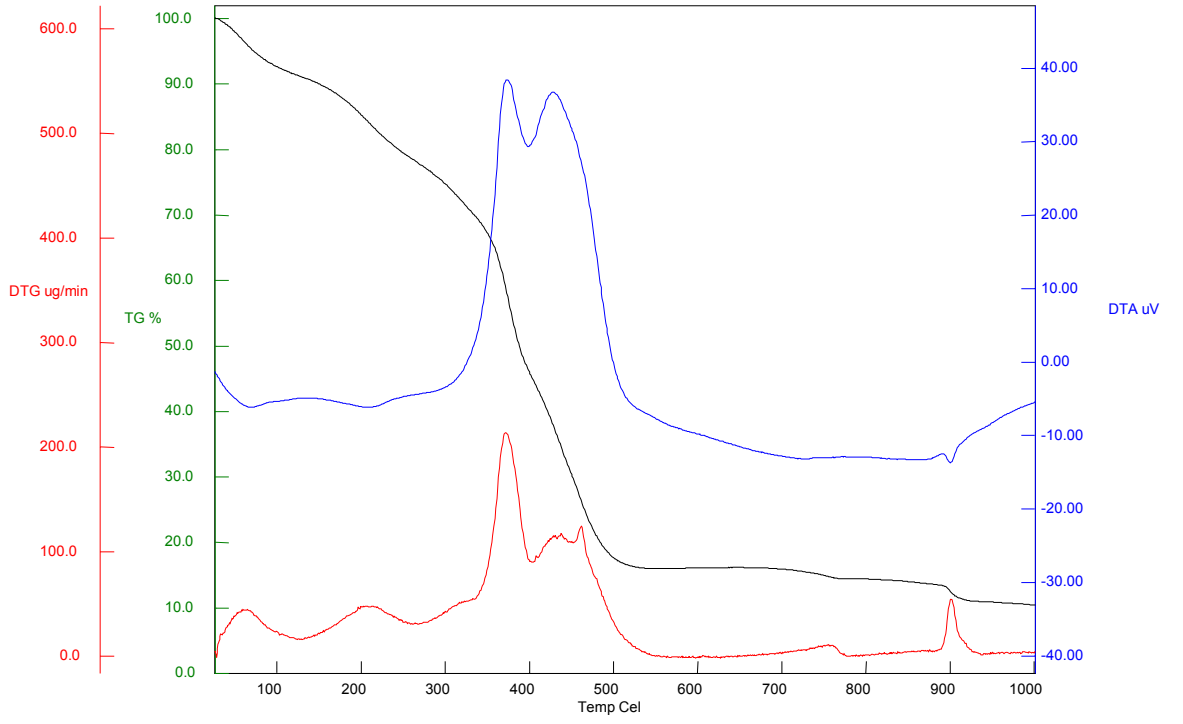
Ni kompleksinin DTG eğrisinde bozunmanın birçok basamakta olduğu görülmektedir. 130°C'ye kadar (DTA_{max}:68°C) olan %8,9'luk kütle kaybının absorbe ve/veya kristal sudan kaynaklandığı düşünülebilir. 261 °C'ye kadar olan (DTA_{max}:208°C) % 12,6'lık kütle kaybı ise CO₂ olabileceği söylenebilir. 758 °C de kalan %14,4 (%14,94)'lik kısım metalik Ni olabileceği tahmin edilmektedir. Bu sıcaklıktan sonrada (DTG_{max}= 901°C) kütle kaybı devam etmekte, ancak sebebi mevcut verilerle açıklanamamaktadır.

Cu kompleksinin DTG eğrisinden bozunmanın diğer komplekslerde olduğu gibi çok basamaklı olduğu görülmektedir. 151°C'ye kadar olan (DTA_{max}:43,6) % 9,5'luk kütle kaybının sıcaklık aralığı düşünülerek absorbe ve/veya kristal sudan kaynaklandığı düşünülebilir. 252°C'ye kadar olan (DTA_{max}:212°C) % 7,5'lik kütle kaybının CO veya NO'dan kaynaklandığı söylenebilir. Analiz sonunda kalan %16,1 (%15,97)'lik kısmın indirgenmiş metalik Cu kaynaklandığı söylenebilir.

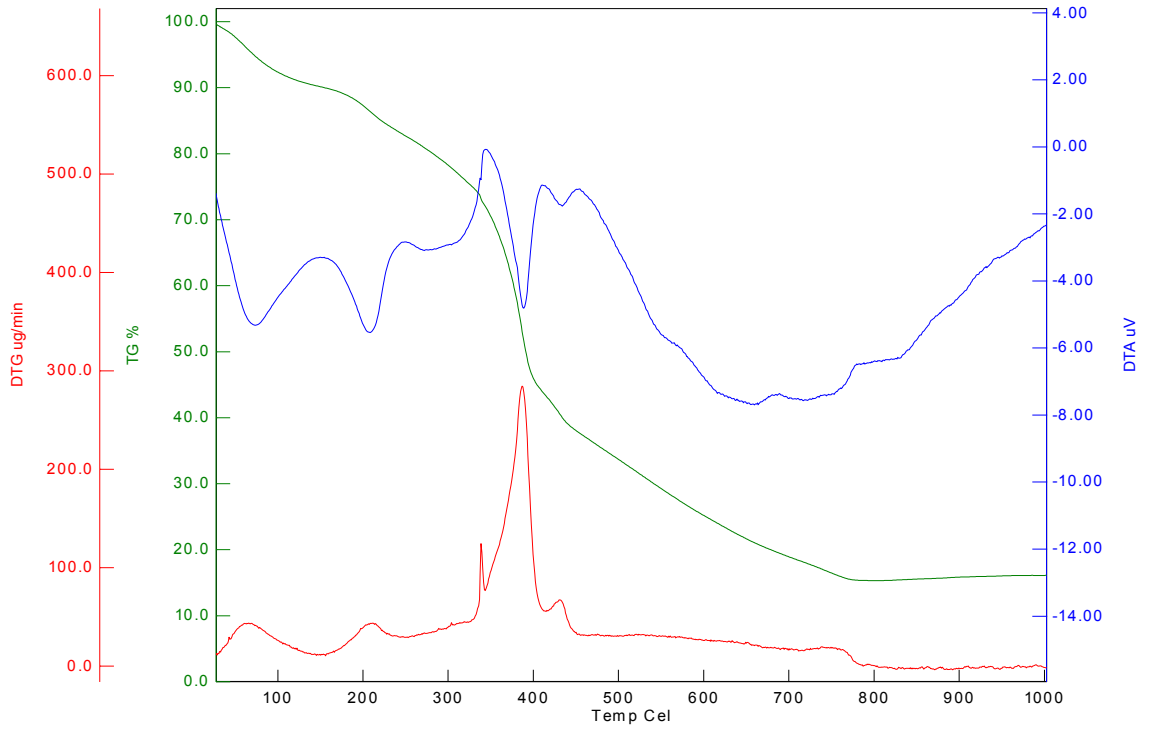
Zn kompleksinin de DTG eğrisinden diğer komplekslerle benzer şekilde birçok basamaktan oluştuğu görülmektedir. 103°C'ye kadar (DTAmax:61°C) olan %2,3'lük, 103°C-144°C arası (DTAmax:120°C) %0,4'lük kütle kaybının sırasıyla absorbe ve kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Kalan %13 (%17,90)'lük kısmın indirgenmiş Zn metali olabileceği, fakat teorik değer %17,9 den çok küçük olması sebebiyle oluşan Zn metalinin de yüksek sıcaklıklarda uzaklaştığı söylenebilir.



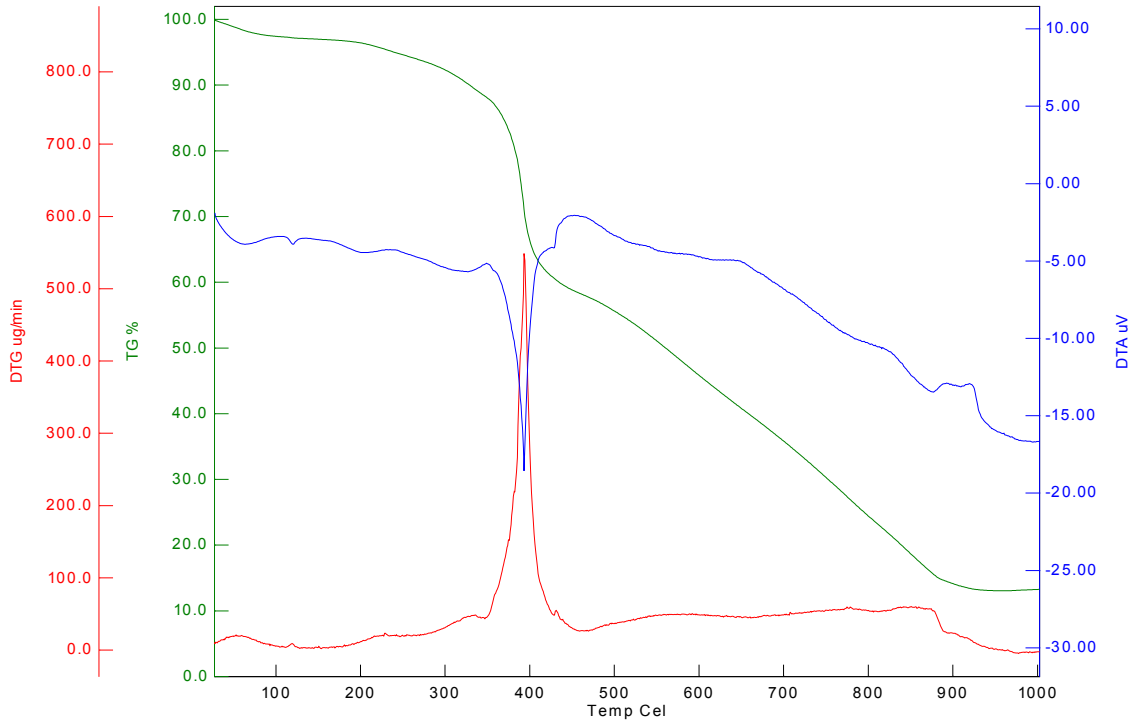
Şekil 4.15. Co Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi



Şekil 4.16. Ni Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi



Şekil 4.17. Cu Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi



Şekil 4.18 Zn Kompleksi DTG, TG ve DTA Eğrisi

Çizelge 4.6. Komplekslerin TG ve DTA Eğrilerinden Elde Edilen Veriler

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Kütle Kaybı (%)	
			Teorik	Deneysel
[Co(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].0,5H ₂ O	25-104,6	61	2,45	2,9
	104,6-214,5	177	7,64	7,4
[Ni(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	25-130	59	9,16	8,9
	130-261	208	11,19	12,6
[Cu(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	25-151	43,6	9,04	9,5
	151-252	212	7,54	7,5
[Zn(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂]	25-103	61	2,4	2,3
	103-144	120	0,49	0,4

4.4. Manyetik Duyarlılıkları

Komplekslerin manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Bohr Magnetonu (B.M.) cinsinden Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Komplekslerin Manyetik Özellikleri

Kompleksler	n tek e ⁻ sayısı	μ _s (B.M.) (Teorik)	μ _s (B.M.) (Deneysel)
[Co(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].0,5H ₂ O	1	1,73	1,605
[Ni(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	2	2,83	1,15
[Cu(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	1	1,73	1,34
[Zn(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂]	0	0	0

Piridinin kuvvetli ligant olduğu düşünüldüğünde düşük spin halinde yerleşme söz konusu olduğu söylenebilir. Bu durumda teorik tek elektron sayıları ve spin manyetik moment değerleri çizelge 4,7’deki gibi olur.

Okzalat ligantının köprü konumda olduğu komplekslerde metal-metal etkileşiminin fazla olması sebebiyle manyetik moment değerleri beklenenden teorik değerlerden daha küçük çıkmıştır. Ni kompleksinde bu fark en fazladır.

4.5. Elemental Analiz Çalışmaları

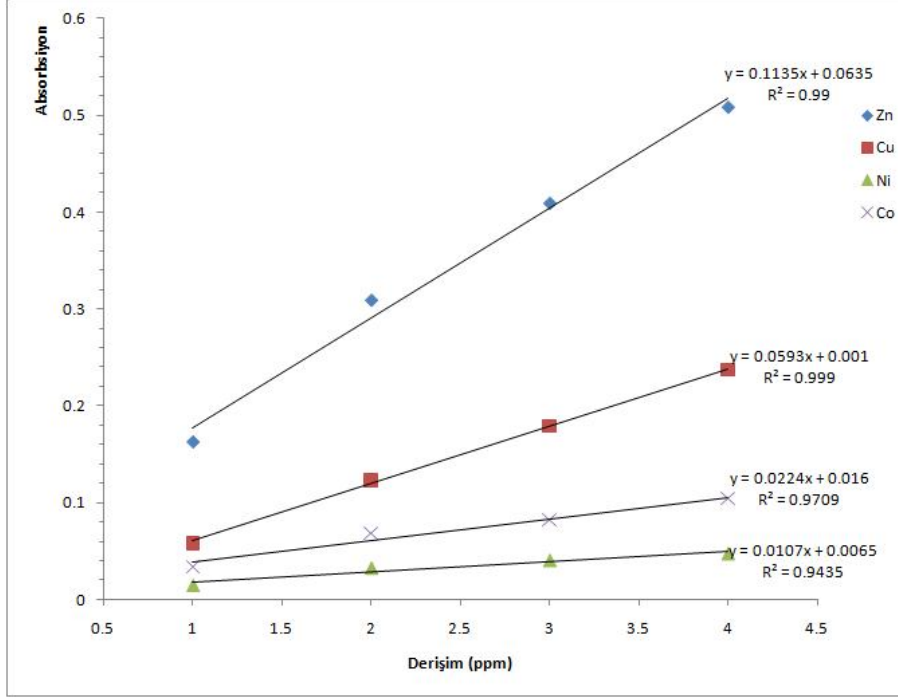
Yapılan elementel analiz sonuçlarına göre teorik %C, %H ve %N miktarları Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Elemental Analiz Sonuçları

Kompleksler	%C (Teorik)	%H (Teorik)	%N (Teorik)
[Co(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].0,5H ₂ O	50,61 (52,46)	4,27 (4,09)	6,67 (7,65)
[Ni(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	46,08 (48,89)	5,02 (4,58)	6,75 (7,13)
[Cu(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	47,3 (48,30)	4,94 (4,52)	6,83 (7,04)
[Zn(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂]	51,21 (52,89)	3,15 (3,85)	6,94 (7,71)

4.6. Atomik Absorpsiyon Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin metal içeriklerinin teyidi amacıyla atomik absorpsiyon ölçümleri yapıldı ve ilgili bileşiklerde %18 Cu, %16 Ni, %21 Co ve %18 Zn olduğu bulundu. Bu veriler elementel analiz verilerine göre hesaplanan ve DTA sonuçlarına göre kalan metal miktarlarıyla hata sınırlarında uyum içindedir.

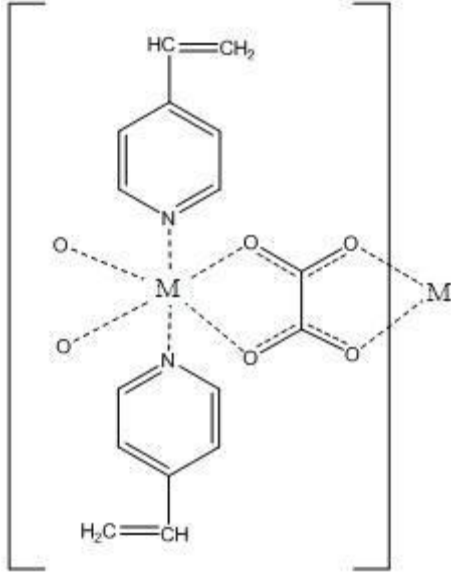


Şekil 4.19. Atomik Absorpsiyon Kalibrasyon Grafikleri

4.7. Önerilen Yapılar

Elementel analiz, atomik absorpsiyon spektroskopisi, DTA ve manyetik moment sonuçlarına göre sentezlenen bileşiklerin önerilen yapıları Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, ve Şekil 4.23 de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarındaki uyumsuzlukların sebeplerinin araştırılması için potansiyometrik yöntemle kalitatif klor tayini yapılmıştır. Yapılarda bir miktar klor bulunduğu tespit edilmiş olup, çıkış maddesi olarak klorlu bileşiklerin kullanılması sebebiyle sentezlenen bileşiklerin birden fazla faz içerdiği düşünülebilir. Ancak karakterizasyonun mümkün olmaması sebebiyle önerilen yapılarda klor ya da klorlu bileşiklere yer verilmemiştir.



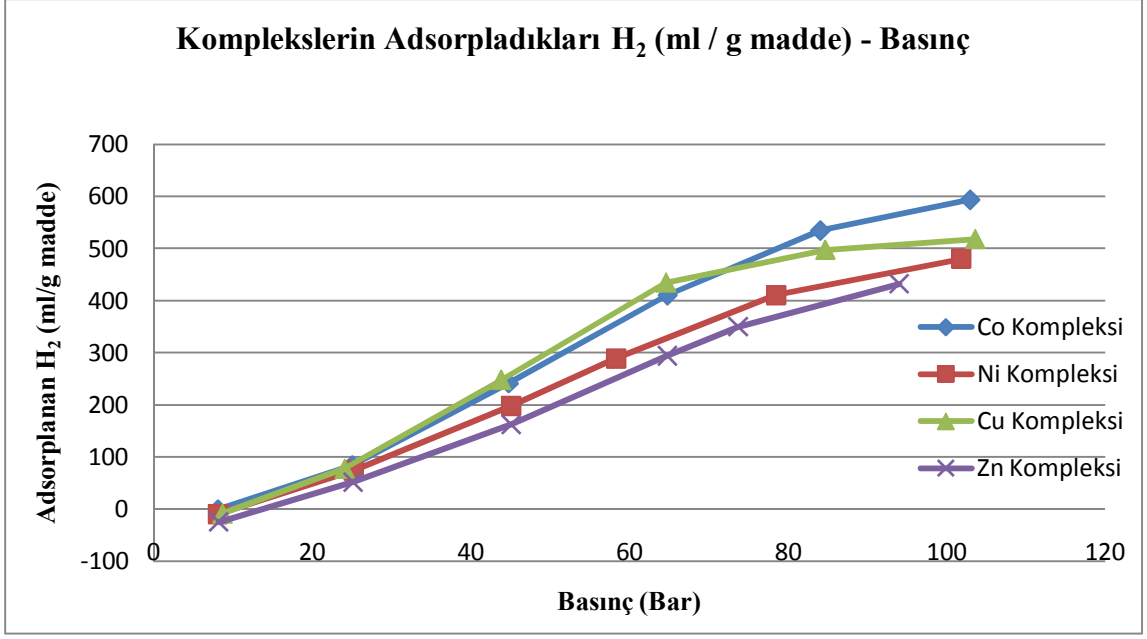
Şekil 4.20. Komplekslerin önerilen yapısı (M: Co, Ni, Cu, Zn)

4.8. Yüzey Alanı Çalışmaları

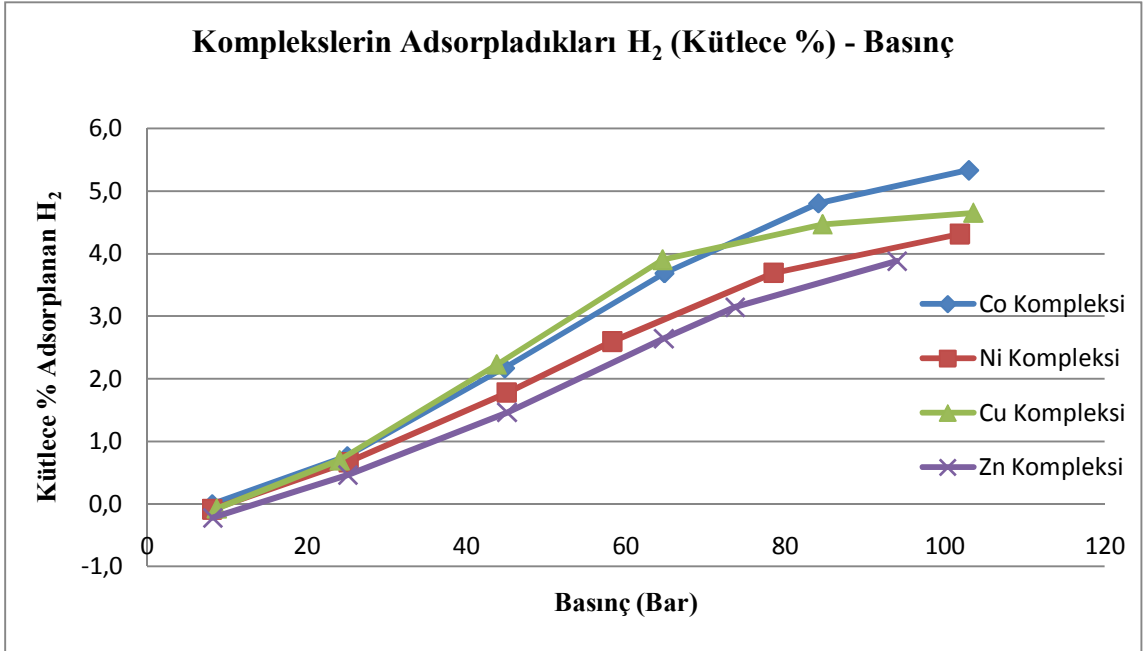
Analizler sonucu Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin yüzey alanları sırasıyla 110, 85, 90 ve 70 m²/g bulunmuştur. Yüzey alanı verileri literatürde yer alan metal organik kafes yapıli bileşiklere göre oldukça düşüktür. Okzalat anyonunun metal merkezleri birleştirerek iki boyutlu koordinasyon polimerinin elde edilmesi ile örgü boşluklarının elde edilebileceği düşünölmüştür. Ancak yüzey alanı verileri düşünölen büyüklükte örgü boşluğu oluşmadığını göstermektedir. Ya da örgü boşlukları yüzey alanı ölçümünde kullanılan N₂ gazı molekül hacminden küçük olabilir. Bu nedenle de yüzey alanları düşük olmasına rağmen bölüm 4.9 da belirtildiği şekilde iyi hidrojen tutmaktadırlar.

4.9. Hidrojen Adsorpsiyon Deneyleri

Sentezlenen komplekslerin hidrojen depolama performansları sıvı azot sıcaklığında (77°K -196 °C) artan basınçlar için test edilmiştir. Metal komplekslerinin adsorpladığı hidrojen gazı miktarının basınçla değişimi; granda adsorplanan gazın hacmi-gazın basıncı grafiği şekil 4.21’de, kütlece yüzde adsorplanan gaz miktarı – basınç grafiği Şekil 4.22’de, bazı basınçlardaki adsorpsiyon değerleri Çizelge 4.9’da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.21. Komplekslerin Adsorpladıkları Gaz Miktarı (ml)- Basıncı Grafiği



Şekil 4.22. Komplekslerin Adsorpladıkları Gaz Miktarı (Kütlece %) – Basınç Grafiği

Sentezlenen komplekslerin adsorpsiyon değerleri çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Sentezlenen Komplekslerin Hidrojen Depolama Özellikleri

KOMPLEKSLER	Sıcaklık (°K)	Basınç (Bar)	Adsorplanan H ₂ (ml/g madde)	Adsorplanan H ₂ (kütlece %)
[Co(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].0,5H ₂ O	77	44,75	241	2,17
	77	102,92	593,32	5,33
[Ni(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	77	45,05	198,10	1,78
	77	101,82	479,90	4,31
[Cu(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂].2H ₂ O	77	43,76	247,83	2,23
	77	103,53	517,99	4,66
[Zn(C ₂ O ₄)(C ₇ H ₇ N) ₂]	77	45,06	162,48	1,46
	77	93,97	431,90	3,88

Tüm komplekslerin kütlece yüzde hidrojen gazı adsorpsiyonlarının gösterildiği grafiklerde farklı basınçlar için değerler verilmiştir. Bunlar arasında Co kompleksinin 100 bar basınç ve 77°K deki kütlece yüzde hidrojen gazı depolama değerinin maksimum olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerjinin öneminin arttığı günümüzde uğruna ülkeler çapında, hatta kıtalar arası savaş çıkan enerji kaynaklarının tükenmekte olduğu bilinmektedir. Birçok gelişmiş ve gelişmekte olan ülke enerji kaynaklarının çeşitliliğini arttırmak için çalışmalarını sürdürmektedir. Bunlardan bir tanesi de hidrojen enerjisi sistemidir. Hidrojen enerji sistemi kullanılarak diğer enerjilere bağımlılık azaltılıp enerji kaynaklarında çeşitlilik sağlandığı için ülkeler ekonomisine de katkıda bulunacaktır.

Enerji taşıyıcısı olarak elektrik yerine hidrojenin kullanılabilmesi fikri uzun zamandır bilim adamlarının ilgilendiği bir konudur. Kıyaslamak gerekirse enerji taşıyıcısı olarak elektrik yerine hidrojenin kullanılması depolanabilirlik açısından oldukça avantajlıdır. Birincil enerji kaynakları kullanılarak enerji hidrojene dönüştürülebilir, depolanabilir ve taşınabilir hale getirilebilir. Böylece potansiyel enerji kaynakları daha verimli kullanılmış olur.

Hidrojenin saf olarak depolanması veya taşınması tehlikeliyken, MOF veya karbon nanotüpler gibi bir depolayıcıda depolanarak taşındığında tamamen zararsızdır.

Dünyanın mevcut sorunlarından birisi olan sera gazı etkisi yapan zararlı gaz emisyonları, enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanılmasıyla önenebilir. Hatta MOF'un farklı uygulamalarıyla atmosfere salınan sera gazı etkili emisyonlar bertaraf edilebilir. Hidrojen enerjisi sistemi çevre dostudur.

Hidrojen enerjisi sistemi, mevcut teknolojilerle çok pahalı olduğu için ticari ve geniş çaplı uygulamalara uygun olmadığı görülmektedir. Ancak azalan fosil yakıtların fiyatlarının artacağı tahmin edildiğinde, artan fosil yakıt fiyatları karşısında kritik değerden itibaren hidrojen enerjisi sisteminin artık ucuz olacağı günlerin çok uzak olmadığı düşünülebilir.

MOF'lar yüksek poroziteye sahip metal iyonu içeren organik koordinasyon bileşikleridir. Hidrojen veya farklı bir gaz depolamak için farklı poroz yapılarda MOF üretmek mümkündür.

Amerika Birleşik Devletleri enerji bakanlığı hidrojenin otomobillerde ve mobil araçlarda uygulanabilirliği için 2010 yılı hedefi olarak, litre depolayıcıda minimum 45 g hidrojen gazı veya depolanacak tank ağırlığının kütlece en az % 6 sı kadar hidrojenin depolanabiliyor olması gerekmektedir (Yaghi ve ark., 2007). Mevcut MOF'lar 77°K ve 110 bar hidrojen basıncında bu değere ulaşabilmektedir. Ancak hidrojen enerji sisteminin ekonomik ve pratik olarak kullanılabilirliğini etkileyen en önemli

faktörlerden bir tanesi oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklar için öngörülen değerlere ulaşabilmektir. En iyi depolama performansına sahip MOF'lar oda sıcaklığı ve düşük basınçlarda, düşük sıcaklık ve yüksek basınç performanslarının %10 unu bile geçememektedir.

Literatürde mevcut bazı MOF'ların yüzey alanları, MOF-5 için 2900-3800 m²/g, MOF-177 için 4500-5500 m²/g olduğu bildirilmiştir (Yaghi ve ark., 2009). Buna karşı sentezlediğimiz metal komplekslerinin yüzey alanları Co, Ni, Cu ve Zn kompleksleri için sırasıyla 110, 85, 90 ve 70 m²/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatür verilerine göre oldukça düşüktür. Ancak bu kadar düşük yüzey alanına göre literatür verileriyle kıyaslanabilecek kadar hidrojen tutmaları iyi bir özellik olarak dikkati çekmektedir.

Literatürde en iyi performansa sahip MOF'lardan biri olan MOF-177 nin 77°K ve 80 bar hidrojen basıncında adsorpladığı hidrojen kütlece %11, 77°K ve 110 bar hidrojen basıncında adsorpladığı değer ise kütlece %19,67 olduğu bildirilmiştir (Yaghi ve ark., 2009). Sentezlenen metal komplekslerinden Co kompleksi için 77°K de 44,75 bar hidrojen basıncı için kütlece %2,17 ve 102,92 bar hidrojen basıncı için kütlece %5,33; Ni kompleksi için, 77°K de 45,05 bar hidrojen basıncı için kütlece %1,78 ve 101,82 bar hidrojen basıncı için kütlece %4,31; Cu kompleksi için 77°K de 43,76 bar hidrojen basıncı için kütlece %2,23 ve 103,53 bar hidrojen basıncı için kütlece %4,66; Zn kompleksi için 77°K de 45,06 bar hidrojen basıncı için kütlece %1,46 ve 93,97 bar hidrojen basıncı için kütlece %3,88 hidrojen gazı depolandığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak Amerika Birleşik Devletleri enerji bakanlığının öngörülerine göre, sentezlediğimiz maddelerin performansı uygulanabilir değildir. Ancak farklı metal iyonları ve bağlayıcılarla farklı yapılarda MOF'lar sentezlenerek bu değerler aşılmaya çalışılabilir.

6. KAYNAKLAR

AÇIKGÖZ, V., 2009, Geleceğin Enerjisi: Hidrojen, Kimya Mühendisliği Dergisi, Sayı: 173, 34-36.

ANDUJAR, J.M., SEGURA, F., 2009, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2309–2322.

ANTEK, G., WONG, F., MATZGER, A. J., YAGHI, O. M., 2006, Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks, J. AM. CHEM. SOC., 128, 3494-3495.

ASM INTERNATIONAL, 1987, *ASM HANDBOOK*, The Materials Information Society, Cilt 3, 205-205.

Balat, M., 2009, Possible Methods for Hydrogen Production, Energy Sources, Part A, 31:39–50.

Ballard. <http://www.ballard.com>, (28.11.2009).

BAYKARA, S. Z., 2004, Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency, International Journal of Hydrogen Energy Volume 29, Issue 14, Pages 1451-1458.

BERGER, B. J., SWISHER, J. H., 1980, Division of Energy Storage Systems, U.S. Department of Energy, *ACS Symposium Series*, Vol. 116.

BINIWALE, R. B., RAYALU, S., DEVOTTA, S., ICHIKAWA, M., 2008, Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply, International Journal of Hydrogen Energy 33, 360 – 365.

BO, X., QINGCHUN, Y., 2009, Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage., Particuology Volume 7, Issue 2, Pages 129-140.

CHEN, C. H., Huang, C. C., 2007, Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes, International Journal of Hydrogen Energy 32, 237 – 246.

De BOER, J. P., 2000, Hydrogen Production by Short- Contact Time Catalytic Partial Oxidation, Industrial Catalysis Resarch Group.

DAS, D., VEZİROĞLU, T. N., 2001, Hydrogen production by biological processes: a survey of literature, International Journal of Hydrogen Energy Volume 26, Issue 1, Pages 13-28.

DCD Enerji. www.dcdenergy.com, (28.11.2009).

Elektrolysis, HyFLEET, <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/HydrogenProduction/electrolysis>, (04.02.2010).

Elimsan Grup. <http://www.elimsangroup.com>, (28.11.2009).

EMANS, M., MORI, D., KRINZ, G., 2007, Analysis of back-gas behaviour of an automotive liquid hydrogen storage system during refilling at the filling station, International Journal of Hydrogen Energy 32, 1961 – 1968.

FURUKAWA, H., MILLER, M. A., YAGHI, O. M., 2007, Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks. J Mater Chem, 17:3197–204.

GAYATHRI, V., DEVI, N. R., GEETHA, R., 2010, Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes, international journal of hydrogen energy 35, 1313–1320.

Hidrojen Ekonomisi. http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen_ekonomisi, (28.11.2009).

Hydrogen MSDS. www.airproducts.com/NR/rdonlyres/30045EC9-E89E-45B8-B4E4-EB3E88AFC02C/0/hydrogenliquid.doc, (28.11.2009).

JIAN-WEI, J., WEI Z., GUO-XIN Z., ZHENG-BO H., 2009, Ionothermal synthesis of a new cobalt metal-organic framework based on tetranuclear cobalt clusters, Inorganic Chemistry Communications 12, 956–958.

JOSHİ, A. S., DİNÇER, İ., REDDY, B. V., 2009, Exergetic assessment of solar hydrogen production methods, international journal of hydrogen energy xxx, 1–8.

KAYE, S. S., DAILLY, A., YAGHI, O. M., LONG, J. R., 2007, Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5). *J AmChemSoc*, 129:14176–7.

Kısmi Oksidasyon Yöntemi.

<http://www.dcdenergy.com/KismiOksidasyonYontemi.pdf>, (28.11.2009).

KOHLI, D. K., KHARDEKAR, R. K., SINGH, R., GUPTA, P. K., 2008, Glassmicro-container based hydrogen storage scheme, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 417 – 422.

LI, J., CHENG, S., ZHAO, Q., LONG, P., DONG, J., 2009, Synthesis a hydrogen-storage behavior of metal-organic fram MOF-5. *Int J Hydrogen Energy*, 34(3):1377–82.

LI, Y., YANG, R. T., 2007, Gas adsorption and storage in metal–organic framework MOF-177. *Langmuir*, 23:12937–44.

LINDBLOM, U. E., 1985, A conceptual design for compressed hydrogen storage in mined caverns, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 10, Issue 10, 667-675.

MELİS, A., HAPPE, T., 2001, Hydrogen Production. *Green Algae as a Source of Energy*, *Plant Physiol*, Vol. 127, pp. 740-748.

MOSHER, D., TANG, X., ARSENAULT, S., LAUBE, B., CAO, M., BROWN, R., 2007, High density hydrogen storage system demonstration using NaAlH_4 complex compound hydrides., *Proceedings of the DOE hydrogen program 2007 annual merit review*, Arlington.

MURADOV, N., 2003, Thermocatalytic CO_2 -free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels; Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies.

New York State Energy Research and Development Authority, 2007 Hydrogen Fact Sheet, History of Hydrogen.

New York State Energy Research and Development Authority, 2007 Hydrogen Production – Steam Methane Reforming (SMR).

NIJKAMP, G., 2004, Hydrogen adsorption in carbon nanostructures compared, Materials Science and Engineering B, Cilt 108, 124-129.

NGUYEN, M. C. LEE, H., IHM, J., 2008, Hydrogen storage using functionalized saturated hydrocarbons, Solid State Communications 147, 419–422.

Ortega, <http://www.freepatentsonline.com/7214439.html>, (28.12.2009)

PADRÓ, C. E. G., LAU, F., 2002, Advances in Hydrogen Energy, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, Kluwer Academic Publishers.

Powder4, <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/ndragoe/html/software.html#powder4>, (28.11.2009).

ROWSELL, J. L. C., YAGHI, O. M., 2004, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, Microporous And Mesoporous Materials, Cilt 73, 3-14.

SAHA, D., WEI, Z., DENG, S., 2008, Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177, international journal of hydrogen energy 33, 7479–7488.

SAKINTUNA, B., LAMARI-DARKRIM, F., HIRCHER, M., 2007, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy 32, 1121 – 1140.

SCHLAPBACH, L., ZUTTEL, A., 2001, Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature 414, 353-358.

SCHLESINGER, H. I., BROWN, H. C., FINHOLT, A. E., GILBREATH, J. R., HOEKSTRA, H.R., HYDE, E. K., 1953, Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its

Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1), pp 215–219

SRIVASTAVA, P.C., SINGH, B.N, ADHYA, S.D., BANERJI, K.C., 1983, Thermal behaviour of copper oxalate and its mixed ligand complexes with amines, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 27, 263-274.

STEELE, B. C. H., HEINZEL, A., 2001, Materials for fuel-cell Technologies, *Nature*, Vol. 414, 345-352.

TOMOYA, T., YOSHIGO, S., TOSHIHIKO, H., NAOTSUGU, I., 2005, Hydrogen solubility in a chemical hydrogen storage medium, aromatic hydrocarbon, cyclic hydrocarbon, and their mixture for fuel cell systems, *Fluid Phase Equilibria* 228–229, 499–503.

TRANCHEMONTAGNE, D. J., HUNT, J. R., YAGHI, O. M., 2008, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron* 64 8553–8557.

Tubitak MAM. <http://www.mam.gov.tr/index.htm>, (28.11.2009).

ULUSOY, I., UZUNOĞLU, A., ATA, A., ÖZTÜRK, O., İDER, M., 2009, Hydrogen Generation from Alkaline solutions of Methanol and Ethanol by Electrolysis, *Elektrochemical Society*.

Unido-Ichet. <http://www.unido-ichet.org>, (28.11.2009).

WEINBERG, B., LAMARI, F. D., 2009, High pressure cryo-storage of hydrogen by adsorption at 77 K and up to 50 MPa, *international journal of hydrogen energy* 34, 3058–3064.

VEZİROĞLU, T. N., 1974, Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı

VEZİROĞLU, T. N., 2005, Dünya Barışı için Türkiye, Dünya Barışı için Hidrojen.

YAGHI, O. M., LI, H., 1995, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401-10402.

YAGHI, O. M., LI, Q., 2007, Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy, *MRS Bulletin*, Volume 34.

Yakit Pilleri. <http://www.dcdenergy.com/YakitPilleri.pdf>, (28.11.2009).

YANG, J., ZHAO, Q., LI, J., DONG, J., 2009, Synthesis of metal-organic framework MIL-101 in TMAOH-Cr(NO₃)₃-H₂BDC-H₂O and its hydrogen-storage behavior., *Microporous and Mesoporous Materials*, Makale basım aşamasında.

YOUNGME, S., GUNNASOOT, P., 2004, Dinuclear copper(II) complexes with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions mediated by a bridging oxalato group: structures and magnetic properties of [Cu₂L₄(μ-C₂O₄)](PF₆)₂(H₂O)₂ and [Cu₂L₂(μ-C₂O₄)(NO₃)₂((CH₃)₂NCOH)₂] (L = di-2-pyridylamine), *Transition Metal Chemistry* 29, 840–846.

ZACHARIA, R., KIM, K. Y., HWANG, S. W., NAHM, K. S., 2007, Intrinsic linear scaling of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes with the specific surface area, *Catalysis Today* 120, 426–431.

ZHANG, Q., SMITH, G. M., WU, Y., 2007, Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an integrated reactor for hydrogen generation, *International journal of hydrogen energy* 32, 4731-4735.

Zorlu Enerji. <http://www.zoren.com.tr>, (28.11.2009).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Zeynel ÖZTÜRK
Doğum Yeri	TRABZON
Doğum Tarihi	16.05.1984
Medeni Hali	Bekar
Bildiği Yabancı Diller	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Akçaabat Lisesi 1998-2002
Lisans	Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği 2002-2006
Yüksek Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya

Çalıştığı Kurum/Kurumlar Ve Yıl

Tüfenk Döküm Mak. San. Tic. Ltd. Şti.	2006-2008
Sebat Medikal Malzemeler.	2008-2009
Hitit Üniv. Müh. Fak. Kimya Müh. Böl.	2009-

İletişim Bilgileri

Adres	Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 19100, ÇORUM
E-posta	ozturkzeynel@gmail.com
Telefon	0532 653 62 12