

$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA
PERFORMANSININ BELİRLENMESİ
MEHMET DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DİSİPLİNLER ARASI NÜKLEER ENERJİ VE
ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA
PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

MEHMET DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
DİSİPLİNLER ARASI NÜKLEER ENERJİ VE
ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

AKADEMİK DANIŞMAN
Doç. Dr. Zarife Sibel ŞAHİN

SİNOP, 2018

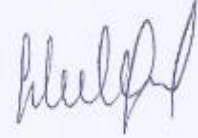
TEZ KABUL

Mehmet DEMİR tarafından hazırlanan " $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Performansının Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, 25.06.2018 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. Yelda Bingöl Alpaslan
Giresun Üniversitesi/Fen Edebiyat Fakültesi



Üye Doç. Dr. Zarife Sibel Şahin
Sinop Üniversitesi/Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi



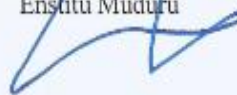
Üye Dr. Öğr. Üyesi Abdülkerim Karabulut
Sinop Üniversitesi/Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

02/07/2018

Doç. Dr. Turgay KORKUT
Enstitü Müdürü



$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA
PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Hidrojen enerjisi geleceğin enerjisi olarak görülmektedir ve günümüzde hidrojen enerjisine geçişteki en büyük sorunlardan birisi, hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojenin yüksek miktarda ve küçük hacimde depolanması, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için önemlidir. Kullanım yerlerine göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf olarak tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak maddelere tutunarak yüzey etkileşimli veya kimyasal olarak da depolanabilmektedir. Bu yöntemlerden bir tanesi de metal organik kafes yapılı bileşiklerde (MOFs) depolamadır.

Bu çalışmada öncelikle " $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ " bileşiğinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle aydınlatıldı. Tek kristal XRD sonuçları metal kompleksinin triklinik sistemde P-1 uzay grubunda kristallendiğini göstermiştir. İkinci adımda kompleksin hidrojen depolama kapasitesi deneysel olarak 77 K sıcaklıkta ve 1 bar basınç altında 1.3774 mL/g ve kütlece % 0.044 olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Hidrojenin enerjisi, hidrojen depolama, metal organik bileşikler, XRD

STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND HYDROGEN STORAGE OF $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ COMPONENT PERFORMANCE DETERMINATION

ABSTRACT

Hydrogen energy is seen as the energy of the future and one of the biggest problems with hydrogen energy nowadays is the storage of hydrogen. The storage of high amounts of hydrogen in small volumes is important for the widespread use of hydrogen energy. Depending on the places of use, hydrogen, gas or liquid can be stored purely in the tanks, as well as physically bonded to the surfaces and can be stored interactively or chemically. One of these methods is the storage in metal organic compounds (MOFs).

In this study, the molecular structure of the " $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ " compound was first elucidated by the single crystal X-ray diffraction (XRD) method. Single crystal XRD results show that the metal complex is crystallized in the triclinic system in the P-1 space group. In the second step, the hydrogen storage capacity of the complex is determined experimentally as 1.3774 mL/g and wt0.044% at 77 K and 1 bar pressure.

Key Words: Hydrogen energy, hydrogen storage, metal organic compounds, XRD

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken her konuda her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Zarife Sibel ŞAHİN 'e ve çalışmalarında yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, tez çalışmasında incelediğimiz kristalin sentezini sağlayan Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet DEMİR

İÇİNDEKİLER

	Syf.
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Hidrojen	3
2.2. Hidrojenin Tarihçesi	3
2.3. Hidrojenin Temel Özellikleri	3
2.4. Avantaj ve Dezavantajları	5
2.5. Hidrojenin Elde Edilmesi	5
2.5.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen	6
2.5.1.1. Doğalgazın Buhar Reformasyonu	6
2.5.1.2. Parçalı Oksidasyon	7
2.5.1.3. Doğalgazın Termal Olarak Parçalanması	7
2.5.1.4. Kömür Gazlaştırılması	8
2.5.2. Biyokütleden Hidrojen Üretimi	8
2.5.3. Sudan Hidrojen Üretimi	9
2.5.3.1. Elektroliz	9
2.5.3.2. Suyun Direkt Termal Ayrıştırılması (Termoliz)	10
2.5.3.3. Termokimyasal Çevrimler	10
2.5.3.4. Fotoliz	11
2.5.4. Bor Mineralinden Hidrojen Üretimi	11
2.6. Hidrojenden Enerji Üretimi	12
2.6.1. Yakma	12
2.6.2. Yakıt Pili Teknolojisiyle	12

2.7. Hidrojenin Depolanması	13
2.7.1. Sıkıştırılmış Gaz ve Sıvı Hidrojen	14
2.7.2. Hidrokarbonlar	15
2.7.3. Cam Küreler	15
2.7.4. Mağaralarda Depolama	16
2.7.5. Hidrürler Halinde Depolama	16
2.7.6. Yüzey Etkileşimli Depolama	17
2.8. Metal Organik Kafes Yapılar	18
2.9. Hidrojen Depolama ve Ölçüm Yöntemleri	23
2.9.1. Gravimetrik ve volumetrik ölçümler	24
2.9.2. Nötron Toz Kırınımı	24
2.9.3. Kızılötesi Spektroskopisi	25
2.10. X- Işınları Kristalografisi	25
2.10.1. X- Işınları ve Oluşumları	26
2.10.2. X-Işınlarmın Özellikleri ve Elde Edilmesi	27
2.10.3. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası	30
2.10.4. X-Işını Kırınımı ile Kristal Yapı Çözümü	31
2.10.5. Kristal Yapı Arıtımı	31
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	32
3.1. Tek Kristal X-Işınları Kırınımı	32
3.2. Hidrojen Depolama Ölçümleri	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ Bileşiminin Eldesi	33
4.2. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ Bileşiminin Kristal Yapısı	34
4.3. Hidrojen Depolama Çalışmaları	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
6. KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	48

SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

MOF	Metal Organic Framework
XRD	X- Işınları kırınımı
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
IR	Infrared (Kızıl Ötesi)
R	Güvenilirlik faktörü
R_w	Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
S	(Goodness of Fit) Yerleştirme faktörü

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Syf.
Şekil 1.1. Hidrojen Döngüsü	2
Şekil 2.1. Doğalgazın Buhar Reformasyonunun Şematik Gösterimi	7
Şekil 2.2. Parçalı Oksidasyon	7
Şekil 2.3. Doğalgazın Termal Parçalanması	8
Şekil 2.4 Kömür Gazlaştırılması İşlemi	8
Şekil 2.5. Biyokütleden Hidrojen Üretimi	9
Şekil 2.6. Elektroliz İşlemi	10
Şekil 2.7. Termoliz İşlemi (Tomoya ve ark., 2005).	10
Şekil 2.8. Termokimyasal Yolla Hidrojen Üretimi	11
Şekil 2.9. Örnek bir yakıt pili	12
Şekil 2.10. Mikro cam küreler (Kohli ve ark., 2008).	16
Şekil 2.11. Metal Hidrojen Etkileşimi Şematik Gösterimi.	17
Şekil 2.12. Ticari Uygulaması Yapılabilecek Metal Hidrür Sistemi	17
Şekil 2.13. Hidrojen Depolanan Karbon Nanotüplerin Şematik Gösterimi	18
Şekil 2.14. Karbon Nanotüplerde Depolanabilen Hidrojen Miktarının Yüzey Alanı ile Değişimi	18
Şekil 2.15 MOF' ların boyutları	20
Şekil 2.16 1D polimerik $[Cu_2(OOCCH_3)_4(4,4'-bpy)]_n.DMF$	20
Şekil 2.17. 2D polimerik $[Co(3,3'-bpyda)(H_2O)_2]$ bileşiği	21
Şekil 2.18. 3D polimerik kafes yapılar a) MOF-5; b)HKUST-1(Sarı ve mavi boşluklar.)	21
Şekil 2.19. MOF-5 bileşiği	22
Şekil 2.20. IRMOF-74'ün gözenekleri	22
Şekil 2.21. MOF-5'in farklı basınçlarda H ₂ depolama simülasyonları	23
Şekil 2.22. MOF-177 Kompleksinin hidrojen tutma kapasitesi	24
Şekil 2.23. Nötron toz kırınımı tekniği kullanılarak MOF-5 ile H ₂ arasındaki etkileşim	25
Şekil 2.24. X-ışını tüpünün görünümü	26
Şekil 2.25. Sürekli X-ışını spektrumu	29
Şekil 2.26. Karakteristik X-ışını spektrumunun pikleri	29
Şekil 2.27. Bragg Yasası	30
Şekil 4.1. Nikel asesülfamat tuzunun eldesi	33

Şekil 4.2.	Ni-1,10 fenantrolin-asesülfamat karışık ligandlı kompleksinin eldesi	34
Şekil 4.3.	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ bileşiğinin kristal yapısı	35
Şekil 4.4.	[010] doğrultusu boyunca oluşan $R_1^2(4) - R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi	36
Şekil 4.5.	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ Bileşiğinin 3D gösterimi	37
Şekil 4.6.	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ Bileşiğine ait kütlece % hidrojen depolama eğrisi	39
Şekil 4.7.	Ni Kompleksine ait H_2 depolama (ml/g) eğrisi	40

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Hidrojenin özellikleri	4
Çizelge 2.2.	Hidrojenin depolandığı ortamların kıyas çizelgesi	14
Çizelge 4.1	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristaline ait veriler ve arıtım değerleri	37
Çizelge 4.2.	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)	38
Çizelge 4.3	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å, °)	38

1. GİRİŞ

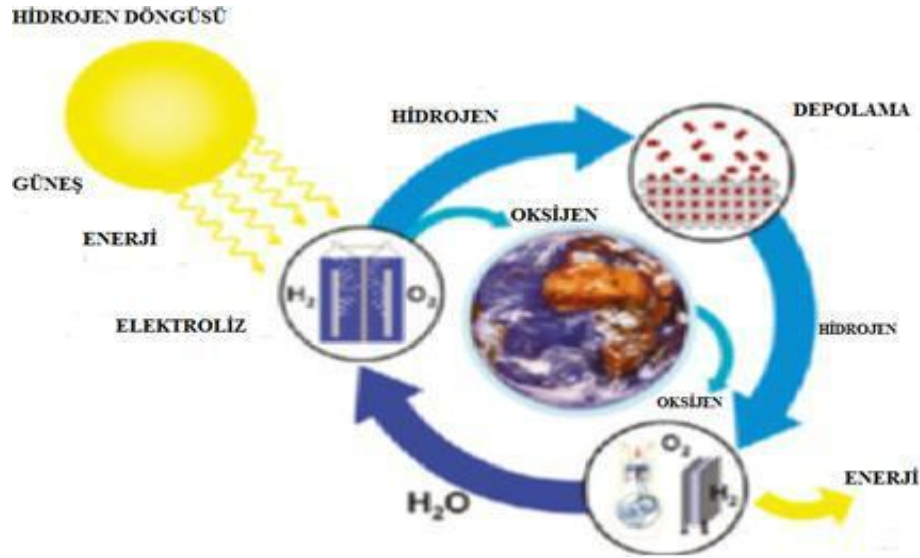
Enerji iş yapabilme yeteneğidir. Toplumların ve onu oluşturan insanların canlılık faaliyeti için enerji olmazsa olmaz ihtiyacıdır. Var olan enerji kaynaklarının kısıtlı olduğu düşünülürse yeni ve temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. En çok kullanılan enerji kaynakları fosil yakıtlar olarak isimlendirilen kömür, petrol ve doğalgazdır. Fosil yakıtlar azalmakta olup, sebep oldukları kirlilik, doğal dengeyi altüst etmekte ve yaşayan canlıların sağlığını olumsuz etkilemektedir. Artan enerji ihtiyacına karşılık yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmakta olup, özellikle kirliliği önleyecek ve taşınabilir, ekonomik enerji ihtiyacı için yoğun çalışmalar mevcuttur. Araştırmalarda hidrojenin sahip olduğu farklı ve üstün özellikler sebebiyle geleceğin alternatif bir enerji olacağı öngörülmektedir (Joshi ve ark. 2009).

Hidrojen; doğada, denizlerde su halinde bol miktarda bulunmaktadır. İçinde karbon bulunmadığı için fosil yakıtların artıklarındaki gibi zehirli gaz çıkarmaz. Dolayısıyla çevreye zarar vermez. Doğrudan yakıt şeklinde kullanılabileceği gibi yakıt hücrelerinde enerji kaynağı olarak da kullanılabilir. Hidrojen enerjisi, tüm sanayi sektörlerinde kullanılabileceği gibi elektrik üretimi ve ısınmada da kullanılabilir.

Hidrojen hafif gaz olup depolanması büyük bir sorundur. Gelecekte bu enerji diğer fosil yakıtlara göre daha temiz olsa da, bu enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi için etkin ve verimli şekilde depolanması gerekmektedir.

Birincil enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretilip, ihtiyaç duyulan yere taşınması ve çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine “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).

Hidrojen sistemi üç bölümden oluşur. Bunlar; hidrojenin üretilmesi, depolanması ve taşınmasıdır (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Hidrojen Döngüsü

Hidrojen üretilmesi, buhar reformasyonu, biyokimyasal yöntemler ve elektroliz gibi yöntemlerle elde edilmektedir. Bu yöntemlerden en çok uygulananı, reformasyon teknikleriyle hidrojen üretimidir (Joshi ve ark. 2009; Veziroğlu, 1974). Hidrojen ile oluşturulan enerjinin diğer enerji çeşitlerine dönüştürülmesi, yakma ve yakıt pilleri şeklindeki enerji üretimidir (Andujar ve ark., 2009).

Hidrojenin depolanması için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok bilinenleri; karbon nanotüplerde ve metal organik kafes yapılar (Metal Organic Frameworks, MOF)'da olduğu gibi yüzey etkileşimli depolama, metallerde hidrür şeklinde, 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

2.1. Hidrojen

Hidrojen normal sıcaklık ve basınç altında kokusuz, renksiz ve tatsızdır. Sembolü *H* olup, metalik olmayan, oldukça yanıcı ve doğada H₂ olarak bulunan bir gazdır. 1.00794 g/mol'lük atomik kütleyle sahip olup, diğer elementler arasında en hafif olanıdır. Periyodik cetvelin sol üst köşesinde bulunur.

Hidrojen, evrenin kütesinin %75'ni oluşturan ve evrende en çok bulunan elementtir. Yıldızların bir çoğunluğu plazma halindeki hidrojenden meydana gelir. Endüstride metan gibi hidrokarbonlardan üretilebildiği gibi, pahalı olsa da suyun elektrolizinden de üretilmektedir. Doğada su bileşiminde bulunmasının dışında, petrol, kömür gibi organik maddelerde de bulunur (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen>).

2.2. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojen, İsviçreli simyacı Paracelsus tarafından ilk kez 1500' lü yıllarda bulunmuştur. Hidrojenin havayla karışarak patlama şeklinde yandığı 1700 yıllarında Lemory tarafından bulunmuştur. 1781 de ise Cevendish, hidrojenin havayla birleşerek yandığında atık ürünün su olduğunu deneyle saptamıştır. Hidrojen, 1784 yılında su buharını kızdırılmış metal üzerinden geçirerek hidrojen ve oksijene ayıran Antoine Laurent de Lavoisier tarafından adlandırılmıştır (Tezcan, 2003). Bu dönemlerde hidrojen metallerin asit ile tepkimesi sonucu elde edilmekteydi. Fakat daha sonra, endüstri devriminin başlangıcı sayılan 19. Yüzyılın ilk yarısında kömür-su-gaz tepkimeleri, 20. yy. da ise elektroliz başlıca hidrojenin üretim yöntemi halini almıştır (Aydemir, 1998).

2.3. Hidrojenin Temel Özellikleri

Hidrojenin özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir

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

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri

Atomik Sembolü	H
Atom Numarası	1
Atom Ağırlığı	1.00794 akb
Elektron Konfigürasyonu	1s ¹
Kaynama Noktası (1 atm)	-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
İyonlaşma Enerjisi	1312.0 kJ/mol

Hidrojen, havadaki oksijenle patlamalı olarak yanması sonucunda atık ürün olarak su ve ısı elde edilir.



Ancak, hidrojen molekülündeki atomlar arası bağ çok kuvvetli olmasından dolayı oda sıcaklığında diğer kimyasallarla genellikle tepkimeye girmez.

Hidrojen, ideal bir yakıtın sahip olması gereken tüm özelliklere sahiptir.

- Doğada bilinen en hafif gazdır.
- Diğer yakıtlara göre daha iyi yanıcıdır ve doğada bol miktarda bulunmaktadır.
- Çevreyi ve insan sağlığını olumsuz etkileyecek zehirli gaz yaymaz. Sebebi ise, içerisinde karbon olmadığı içindir.
- Hidrojen diğer yakıtlara göre daha güvenilirdir.

- Enerji verimliliği çok yüksektir.
- Diğer enerjilere göre ekonomiktir.
- Depolanabilme özelliği mevcuttur.

2.4. Avantaj ve Dezavantajları

Hidrojenin depolanabilir olması en önemli özelliğidir. Fakat geleceğin enerji kaynağı hidrojenin moleküler olarak depolanması ve taşınması ekonomik değildir (Yaghi ve ark., 2009). Güneş ve rüzgar ile üretilen elektrik enerjisinin büyük miktarlarda depolanması mümkün görünmemektedir. Fakat bu enerjiyi, hidrojen üretiminde kullanarak depolanması mümkün olabilmektedir. Yüzyıl önce keşfedilen elektrik, enerjinin iletilmesinde kullanılmaktadır. Gelecek yüzyılda enerji taşınmasında elektriğin yerini hidrojenin alacağı öngörülmektedir. Yine enerjinin depolanması ve iletilmesinde de yaygın olarak kullanılacağı ümit edilmektedir.

Hidrojenin en önemli avantajından birisi de CO₂ ve benzeri zararlı emisyonların olmaması ve çevre dostu olmasıdır. Hidrojen ekonomisi, karbondioksit emisyonu olmayan bir sistem olduğu için, ülkelerin gündeminde olan küresel ısınma ile mücadele konusunda mükemmel bir alternatiftir. Aynı şekilde hidrojen enerjisi yenilenebilir olup diğer enerji kaynaklarından çok daha fazla rezervi mevcuttur.

Hidrojen enerjisi ile fosil yakıtlara bağımlılık azalacak, ülkelerin ekonomisine katkı sağlanacak ve hatta enerji için çıkan savaşlar son bulacaktır (Veziroğlu, 2005).

Depolama ve taşıma sorunlarının giderilememiş olması dezavantajı olup, bundan daha önemlisi ise üretim maliyetinin mevcut teknoloji ile çok yüksek olması en önemli dezavantajıdır.

Ekonomik açıdan mevcut teknoloji ile maliyetli olmasına rağmen daha sonraki yıllarda fosil yakıtların miktarının azalması ile artacak olan fiyatlar göz önünde bulundurulduğunda, zamanla hidrojen enerjisi maliyetinin teknolojik gelişme olmadığı durumda bile ekonomik olacağı düşünülmektedir. Hidrojenin, sıvı olarak saklanabilmesi için çok düşük sıcaklığa ihtiyaç vardır.

2.5. Hidrojenin Elde Edilmesi

Hidrojen doğada çokça bulunan bir madde olup, tüm maddelerin yaklaşık olarak 3/4' lük bir oranını oluşturur. Tüm evrende çok büyük miktarda hidrojen bulunur ancak

dünyamızın üzerinde serbest dolaşan hidrojen miktarı oldukça azdır. Dünyamızın atmosferinde yaklaşık olarak on binde 7 oranında bulunur. Bu nedenle hidrojen üretilmelidir. Hidrojenin doğal kaynakları fosil yakıtlar (C_xH_y) ve su (H₂O) olarak karşımıza çıkar. Mevcut durumda hidrojen daha çok doğalgaz, petrol ile kömür v.b. fosil yakıtlardan üretilmektedir.

Fakat uzay çalışmaları haricinde şimdiye kadar hidrojen bir yakıt veya enerji taşıyıcısı olarak pek düşünülmemiştir. Bazı metalürjik ve kimyasal uygulamalar ile rafinerilerde ham petrol yükseltgenmesi gibi işlerde kullanılabilmiştir. Mevcut durumda dünya genelinde yıllık hidrojen üretimi yaklaşık 40 milyon ton (5,6 J) dur. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen daha sonraki yıllarda çok daha fazla miktarlarda üretileceği açıktır.

2.5.1.Fosil Yakıtlardan Hidrojen

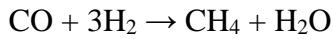
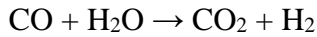
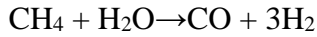
2.5.1.1.Doğalgazın Buhar Reformasyonu

Doğalgazın buhar reformasyonu hidrojen üretimi için en yaygın, maliyeti düşük ve yüksek verimli yöntemdir. Bu yöntem kısaca 3 ana adımdan oluşur (Şekil 2.1.).

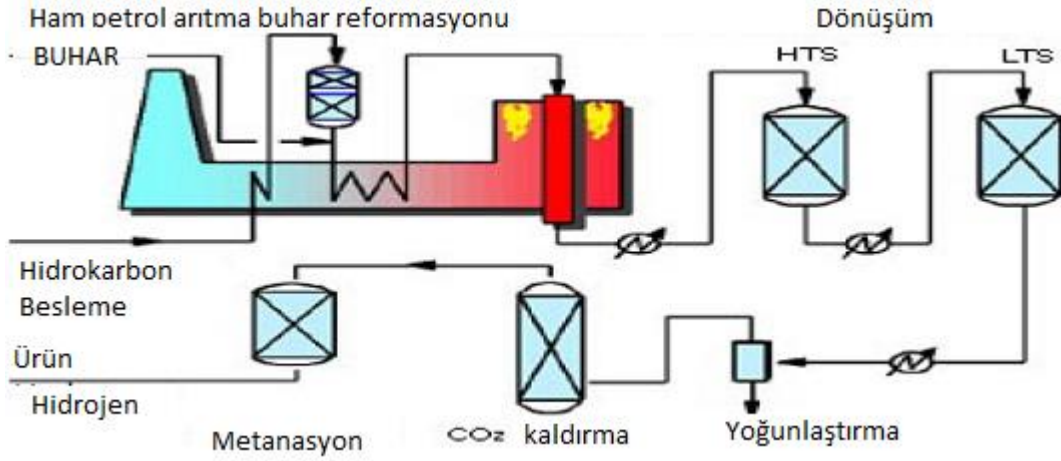
1-Gaz Üretim Sentezi

2-Su-Gaz Değişirmesi

3-Gaz Arıtması



Buhar reformasyon yöntemi verimliliği enerji girişi ve üretilen hidrojen oranı ile hesaplanır ki bu değer yaklaşık olarak %65 ile 75 arasındadır (New York State Energy Research and Development Authority, 2007).

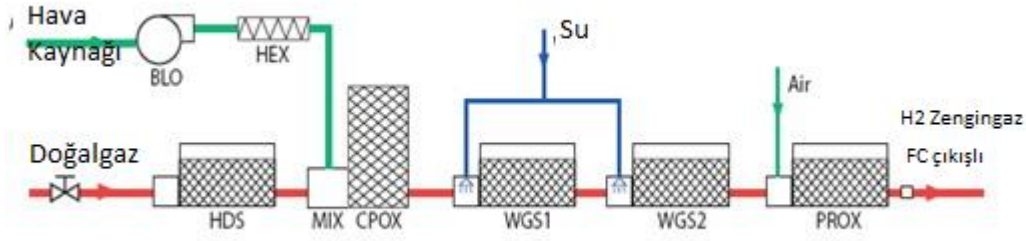


Şekil 2.1 Doğalgazın Buhar Reformasyonunun Şematik Gösterimi

2.5.1.2.Parçalı Oksidasyon

Bu yöntem hidrokarbonları neftyağından daha ağır hale getirmek için yapılır. Bu işlem için işlem sıcaklığı yaklaşık olarak 1.150 °C ile 1.350 °C arasındadır (Şekil 2.2.).

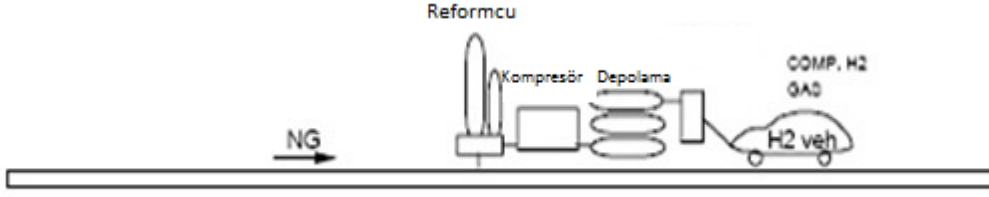
Daha çok parçalı oksidasyonun verimi buhar reformasyonundan daha az olup %50 civarındadır (Yaghi ve ark., 2009).



Şekil 2.2. Parçalı Oksidasyon

2.5.1.3.Doğalgazın Termal Olarak Parçalanması

Doğalgazın termal ayrımı yöntemi günümüze kadar farklı ürünler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Burada bir metan-hava alevi sıcaklığını 1400 °C'nin üstüne çıkarmada kullanılır. Ayrıca siyah karbon denen yan ürün üretildiği için maliyet açısından çok uygundur. Yine hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde CO₂ emisyonu sağlamayan tek yöntem olması da göz önünde bulundurulmalıdır (Şekil 2.3.) (Yaghi ve ark., 2009).



Şekil 2.3. Doğalgazın Termal Parçalanması

2.5.1.4. Kömür Gazlaştırılması

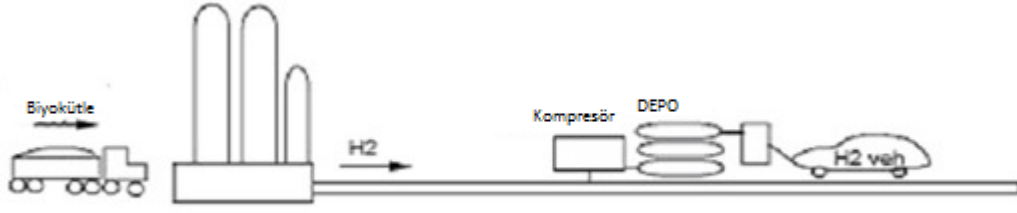
Kömürün kendisi ekonomik ve bol bulunmasına karşılık hidrojen elde etmek için kömür gazlaştırma işlevi ekonomik değildir. Kısaca izah etmek gerekirse kömür gazlaştırılması işlemde toz haline getirilmiş kömür atmosferik basınç altında buhar ve oksijen ile hızlıca parçalanarak oksidasyona uğratılır (Şekil 2.4.). Bu kömür gazlaştırılması işleminde dikkat çeken özellik, daha çok katı yakıt taşıma gerekliliği ve büyük miktardaki kül atığı oluşmasıdır (Yaghi ve ark., 2009).



Şekil 2.4. Kömür Gazlaştırılması İşlemi

2.5.2. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Biyokütleden hidrojen bir gazlaştırma işlevi ile elde edilebilir. Biyokütle bir reaktör içinde yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme alınır. İşlem sonunda hidrojen, metan, CO₂, CO ve nitrojen elde edilir. Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir. Tüm sistem biyokütle hazırlama birimi ve reaktör dizaynı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer. Ayrıca biyokütlenin daha düşük kalorifik değerinden dolayı kömür gazlaştırma santralinden daha büyük bir alana kurulmuşlardır (Yaghi ve ark., 2009).

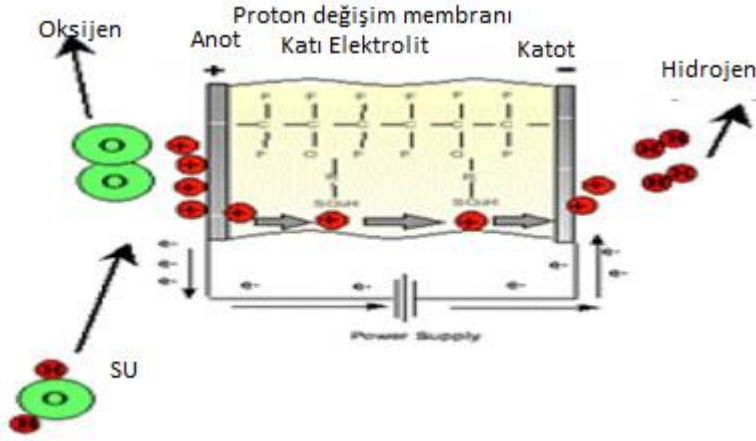


Şekil 2.5. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

2.5.3. Sudan Hidrojen Üretimi

2.5.3.1. Elektroliz

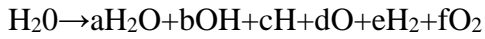
Suyu oluşturan hidrojen ve oksijenini en basit şekilde ayırma işlemi olan elektroliz; doğru akım kullanarak suyun oksijen ve hidrojene ayrılması işlemidir (Şekil 2.6.). Kural olarak, bir elektroliz hücresi içinde, daha çok düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine konan sıvıdan ibarettir. Bu sıvı elektrolit olarak isimlendirilir. Söz konusu elektrotlara doğru akım bağlandığında iletken sıvı içinde akım, pozitif elektrottan negatif elektrota doğru ilerleyecektir. Bundan sonra da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrıldığı gözlenecektir. Dikkat edilmesi gereken, suyun iyi bir iletken olmadığıdır. İletkenliğin artırılması için elektrolitin içine daha çok potasyum hidroksit gibi maddeler eklenir. Yapılan çalışmalarda elektrolizin verimi %70 civarında iken, son zamanlardaki yoğun çalışmalarla ve ilerleyen teknoloji ile bu oran %90 a çıkmıştır. Nikel kaplı çelik elektrotlar, elektroliz hücresinde kullanılmaktadır. Elektroliz işlemi fazla miktarda hidrojen üretimi için gelişmeye açık ve en önemli yol olarak gözükmektedir. Bu yöntem 50 yıldır kullanılan basit, yüksek verimli ve sistem olarak hareketli parçası olmayan bir düzenektir (Nguyen ve ark., 2008).



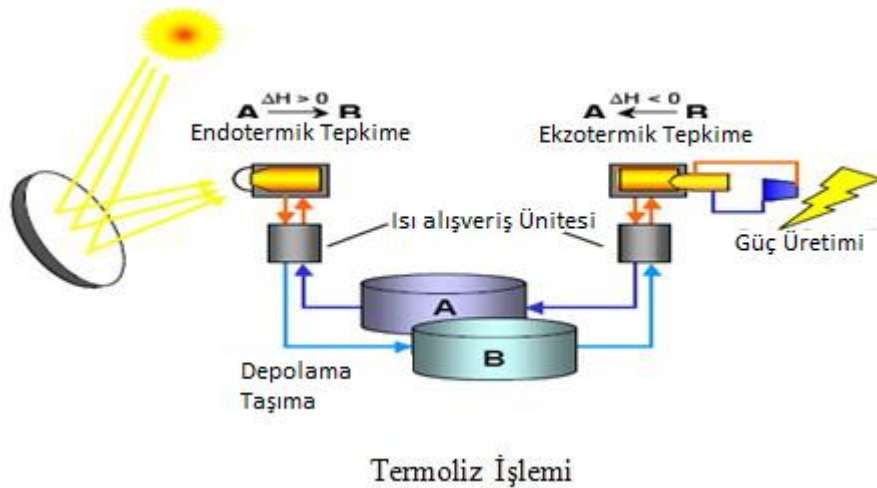
Şekil 2.6. Elektroliz İşlemi

2.5.3.2. Suyun Direkt Termal Ayrıştırılması (Termoliz)

Sıcaklık olarak su 2000 K'i geçince ayrışır. Ayrışmanın denklemi şu şekildedir.



Bu yöntemin en büyük sıkıntısı reaksiyon sırasında mevcut malzemelerin bu sıcaklığa dayanamayabileceğidir. İlerki yıllarda bu sorun çözüldüğünde yöntem yaygınlaşacaktır (Şekil 2.7.) (Tomoya ve ark., 2005).

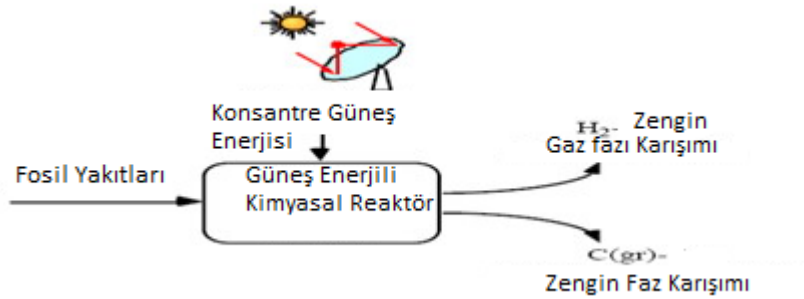


Şekil 2.7. Termoliz İşlemi (Tomoya ve ark., 2005).

2.5.3.3. Termokimyasal Çevrimler

Bu yöntemde termoliz için gerekli sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal olarak parçalanmasına olanak sağlayan yöntemdir (Şekil 2.8.). Bu yöntemin

verimliliği (%40-%50) çivarındadır. Yine bu yöntemin çözülmesi gereken sorunu oluşturan korozyon problemidir (Kohli ve ark., 2008).



Şekil 2.8. Termokimyasal Yolla Hidrojen Üretimi

2.5.3.4. Fotoliz

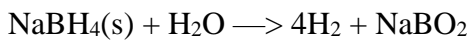
Bu yöntem yenilenebilir enerji kaynağı olan gün ışığını kullanır. Sudan hidrojen eldesini, gün ışığı kullanarak yapan yönteme “fotoliz” adını veriyoruz. Fotoliz yöntemine fotobiyolojik sistemler, fotokimyasal çeviriciler veya fotoelektrokimyasal hücreler gibi yöntemler yardımcı olabilir (Lindblom, 1985).

2.5.4. Bor Mineralinden Hidrojen Üretimi

Türkiye, dünyanın bor minerallerinin %64'üne sahiptir. Ülkemiz için bu oran büyük bir potansiyeldir. Bor mineralinin 3 özelliği üzerinden bahsedilebilir.

- Hidrojen taşıyıcısı olarak bor kullanımı,
- Enerji hammadresi olarak hidrojenden daha iyi olması,
- Yakıt olarak füzyon reaktörlerinde kullanımı.

Bordan enerji üretmek için geliştirilen teknoloji ile saf su ve sodyum bor hidrit kullanılmaktadır. Sodyum bor hidrit, sodyumlu bor tuzunun rafinasyonu sonucu elde edilen ve deterjan yapımında da kullanılan bir üründür. Taşımacılığın yanında taşınabilir enerji üretici piller için de yapılan teknoloji olmaktadır.



Suda çözünen sodyum borhidrit, karışım olarak depolanmanın yanında, enerji üretmek için hidrojene ihtiyaç olduğunda bu karışım içine uygulanan katalizör yoluyla kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Reaksiyondan sonra gaz halinde oluşan hidrojen ya yakıt pili

ile elektrik oluşturulmakta veya doğrudan yakıt olarak içten yanmalı motorlarda kullanılmaktadır.

2.6. Hidrojenden Enerji Üretimi

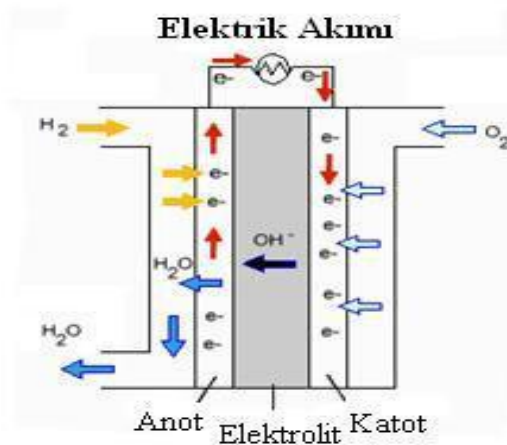
Hidrojende enerji üretmek için ya yakma yapmalı ya da yakıt pili ile elektrik üretilmelidir.

2.6.1. Yakma

Doğal gaz gibi hidrojen de yakılabilir. Benzin ve doğal gaza göre önemli farkı karbondioksit ile diğer zararlı gazların doğaya salınımının olmamasıdır. Her türlü içten yanmalı motorlar geliştirilerek kullanıma sunulmaktadır. Maliyeti yüksek yakıt piline ihtiyaç duymadan direkt içten yanmalı motorlarda kullanımı hidrojen ekonomisi açısından önemlidir.

2.6.2. Yakıt Pili Teknolojisiyle

Yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyon, elektroliz olayının tam tersidir. Yakıt pilleri ile yanma olmaksızın, elektrokimyasal bir reaksiyon ile elektrik üretilmektedir. Kullanılan yakıt pilleri; alkali yakıt pilli, metanol yakıt pilli, erimiş karbonat yakıt pilleri, fosforik asit yakıt pilleri, katı oksit yakıt pilleri ile proton taşıyan membran (PEM) yakıt pilleri şeklinde sıralanabilir. Şekil 2.9.'da örnek bir yakıt pili şeması gösterilmektedir (Steele ve ark., 2001).



Şekil 2.9. Örnek bir yakıt pilinin çalışma şeması

2.7. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin depolanabilir olması, diğer enerji türlerine göre önemli bir fark oluşturmaktadır. Fazla miktarda enerjiyi toplayacak uygun bir yol bulunamamıştır. Mesela hidroelektrik santralinde üretilen enerjiyi depolama şansımız olsaydı, enerji ihtiyacını gidermek mümkün olacaktı. Elektrik için en iyi depolama şekli basit bir yol olan asitli akülerdir. Bu nedenle enerjiyi doğrudan değil de, dolaylı depolamak en mantıklı olanıdır. İki şekilde mümkündür. Birincisi fotosentez ile güneş enerjisini depolamak. Bu ise ağaç yetiştirip, odun şeklinde depo etmek. İkincisi de hidrojen üreterek enerji kaynağı oluşturmak. İki yöntemin ortak özelliği ürün yakılarak ya da başka enerjiye dönüştürülerek enerji kaynağı oluşturmaktır. Oluşan hidrojeni depolamanın en uygun yolu, doğal gaz benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz yataklarında depo etmektir. Ekonomik açıdan uygun olmayan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda depolamaktır.

Küçük oranlarda depolamak için kullanılan yöntem, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanmasıdır. Ancak bu uygulama, düşük miktarlar için çok ekonomik olmayan bir yöntemdir. Farklı pratik çözüm de, sıvı hidrojeni düşük sıcaklıkta depolamaktır. Roket yakıtı kullanımında bu yol izlenmektedir.

Hidrojenin göze çarpan tarafı da ekzotermik (ısıveren) kimyasal tepkime ile, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrit biçimine çevrilebilmesidir. Hidrojenin, metal hidrit olarak da metal veya alaşımı, tekrar depolama için kullanılabilme yönü vardır. Hidrojeni en ekonomik ve uygun şartlarda depolanabilmesi için şu şartlar gereklidir.

- Metal ile alaşım ekonomik olmalı
- Birim hacme çokça hidrojen alabilmeli
- Metal, hidrojenle rahatça tepkimeye girip hidrit oluşturmalı ve normal sıcaklıkta kararlı olabilmeli.
- Gaz halindeki hidrojen, yüksek sıcaklıkta belirli basınçta metalden ayrılmalı

Günümüzde bilimsel olarak çokça çalışmalar bulunan hidritler için beklentinin yüksek olduğu alaşımlar arasında, Lantan-Nikel (LaNi_3), Demir-Titanyum (FeTi), ve Magnezyum-Nikel (Mg_2Ni) metalleri sayılabilir. Yoğun çalışma sonucunda, yüksek hidrojen depolama miktarları için formüller, $(\text{LaNi}_3)\text{H}_6$ ($\text{FeTi})\text{H}_2$ ve $(\text{Mg}_2\text{Ni})\text{H}_4$ şeklinde yazılmaktadır.

Hidrojenin hacim olarak ufak miktar olarak çok fazla depolanması, hidrojen enerjisi kullanımı ve tercih edilebilir olması adına önemlidir. Kullanıldığı duruma göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf durumda tanklarda saklanabileceği gibi, fiziksel anlamda maddelere tutunup yüzey etkileşimli yada kimyasal olarak hidrürler biçiminde de depo edilebilmektedir. Çizelge 2.2. hidrojenin depolama biçimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir (Schlapbach ve ark., 2001).

Çizelge 2.2. Hidrojenin depolandığı ortamların kıyas çizelgesi. (Schlapbach ve Zutte, 2001)

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.

2.7.1. Sıkıştırılmış Gaz ve Sıvı Hidrojen

Hidrojen, tüm fosil yakıtlara oranla oldukça düşük yoğunluktadır. Yüksek basınçta ve soğutma işleminde hidrojen gazı tahmini 20°K de sıvılaştırılır. Sıvı halde iken izolasyonun önemi çoktur. Mevcut halde sıvı hidrojen, uzay teknolojisi ile roketlerde kullanılmaktadır. Hidrojen sıvı iken, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla eşit yoğunluktadır (71 kg/m³). Fakat sıvı halde depolama, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalışıldığından güvenlidir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 ya tekabül etmektedir. Buradaki orta veya küçük miktarda depolama için uygun yöntemdir, fakat çok fazla miktarlar için oldukça maliyetlidir. Çünkü hidrojeni

sıvı hale getirmek için gerekli enerji, hidrojenin oluşturacağı yakıt enerjisinin %28'i oranındadır (Emans ve ark., 2007).

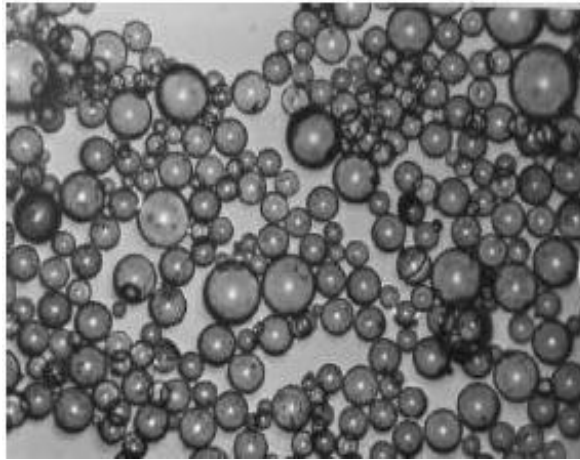
Hidrojen depolama yollarından en çok kullanılanlardan bir tanesi de, gaz halinde basınçlı tanklarda tutulmasıdır. Hidrojen çok hafif olduğu için hacimsel enerji yoğunluğu çok azdır. Yine, yüksek basınca dayanacak tanklar ağırlıklarından dolayı depolama sisteminde önemli bir yer teşkil etmektedir. Depo malzemesi olarak östenitik çelik ve bazı alüminyum türleri kullanıldığında, depolanan hidrojenin, tüm depo ağırlığına oranı %2–3 oranında bulunmaktadır (Weinberger ve ark., 2009).

2.7.2. Hidrokarbonlar

Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenen daha çok hidrojen bulundurduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak, hidrokarbonlardan hidrojen ayrıştırılır. Buradan, %70 %75 arası hidrojenle birlikte karbondioksit, karbonmonoksit ve su meydana gelir (Nguyen ve ark., 2008; Tomoya ve ark., 2005).

2.7.3. Cam Küreler

30–510 μm çaplı cam küreler, cidar kalınlığı 1 μm olan bir tarafı acık cam baloncuk şeklindedir (Şekil 2.10.). Hidrojen, buralara yüksek basınç ile sıcaklıkta depo edilmektedir. Yüksek sıcaklıkta cam cidarı geçirgen duruma geldiği için, hidrojen atomları camlara yerleşir. Camlar soğutulduğunda ise içinde depolanır. Toplanan hidrojen, camlar ısıtılınca yada kırılınca tekrar alınır (Kohli ve ark., 2008).



Şekil 2.10. Mikro cam küreler (Kohli ve ark., 2008).

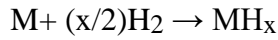
2.7.4. Mağaralarda Depolama

Hidrojenin depolanmasında en ekonomik yol, doğalgaza benzeyen şekilde, yeraltında, tükenmiş petrol veya doğal gaz yataklarında depolanmasıdır. Fiyatı yüksek olup diğer bir depolama yöntemi de, hidrojeni maden ocaklarının rezervlerinde depolamaktır. Fakat mağaralarda saklanan hidrojenin senede %1-3 oranında, kayıp yaşanmaktadır (Lindblom, 1985).

2.7.5. Hidrürler Halinde Depolama

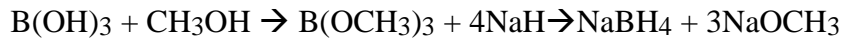
Hidrojen kimyasal olarak hidrürler şeklinde metaller, alaşımlar ve ara metallerde saklanabilmektedir (Şekil 2.11.). Yüksek oranda hidrojen depolayabilen metal hidrürler, depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına rağmen, kendi ağırlıkları ciddi problem teşkil eder. Titanyum emdirilmiş NaAlH_4 , ciddi beklenti oluşturmakta ve 250°C 'de %4,5 oranında hidrojen depolamaktadır (Biniwale ve ark., 2008; Sakıntuna, B. ve ark., 2007).

Metallerdeki hidrojenin depolanması daha çok aşağıdaki denkleme göre meydana gelir. Bu denklemde M, metalleri genel anlamıyla kapsamaktadır.

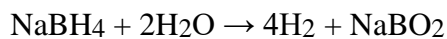


Bor bulunduran kompleks hidrürler sıvı şartlarda kullanılması amacı ile de önemlidir. Çünkü tehlikesizdir. Bor bulunduran bu sistemler genel olarak sodyum bor hidrürü esas alırlar. NaBH_4 , katı halde ağırlık olarak %10,5 hidrojen bulundurur.

Sodyum bor hidrür, ilk önce borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve ardından sodyum hidrür ile indirgenmesiyle oluşur (Schlesinger ve ark., 1953).

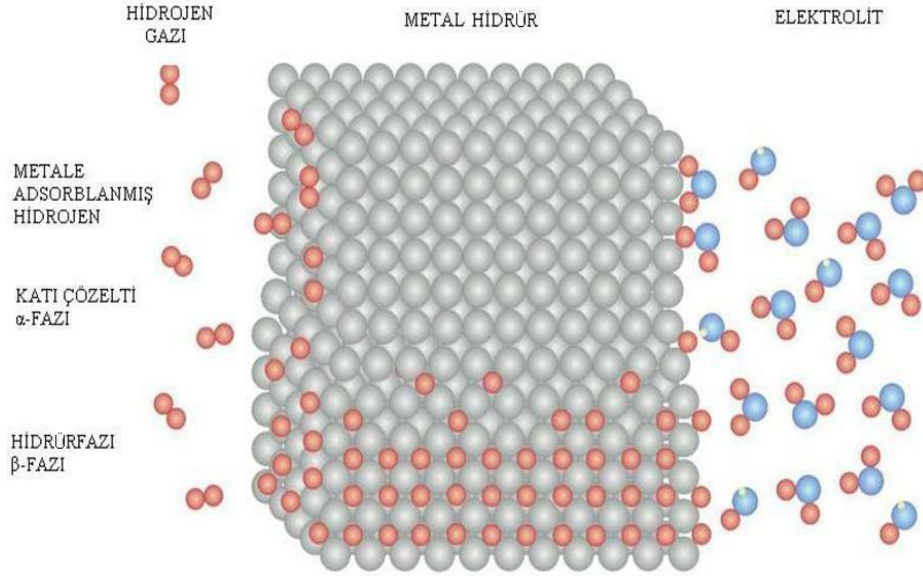


Sulu çözelti durumundaki sodyum bor hidrür, aşağıdaki gibi hidrojen oluşarak reaksiyon gerçekleştirir. Buradaki en büyük avantaj oluşan ürün hidrojenin yarısının sudan oluşumudur.

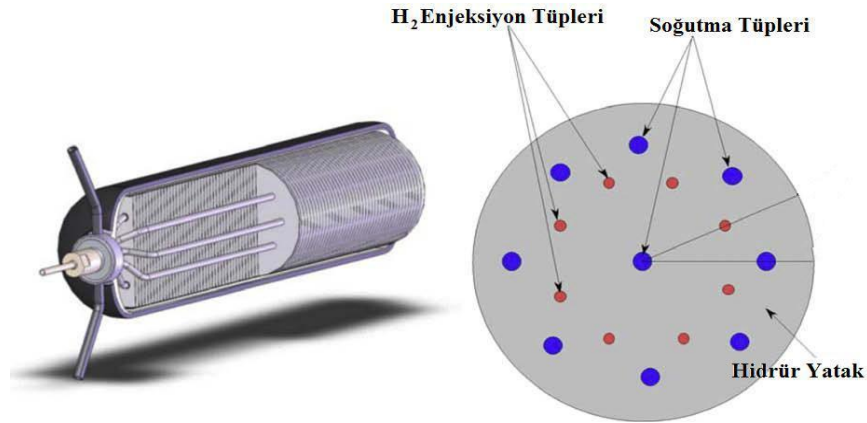


Sodyum bor hidrürde hidrojen depo etmenin göze çarpan üstünlüğü, depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. En büyük problem ise, oluşan metaboratın tekrar NaBH_4 'e dönüştürülememesidir. Sodyum bor hidrür kullanmanın bir diğer avantajı,

hidrojene geçişte sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcı özelliğinin düşmesidir (Şekil 2.12). Sodyum bor hidrür, normalde tehlikesiz ve uygun koşullarda hidrojen oluşacak şekilde reaksiyon gerçekleşir (Sclapbach ve ark., 2005).



Şekil 2.11. Metal Hidrojen Etkileşimi Şematik Gösterimi. (Sclapbach ve ark., 2005).



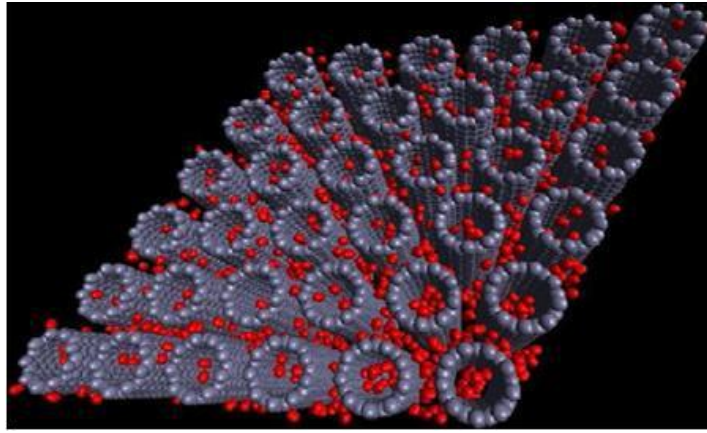
Şekil 2.12. Ticari Uygulaması Yapılabilecek Metal Hidrür Sistemi (Mosher ve ark., 2007).

2.7.6. Yüzey Etkileşimli Depolama

Konu bahsi geçen yüzey etkileşimli depolama; karbon nanotüplerde depolama, zeolitlerde depolama ve metal-organik kafes yapılarda depolama şeklindedir. Depolama

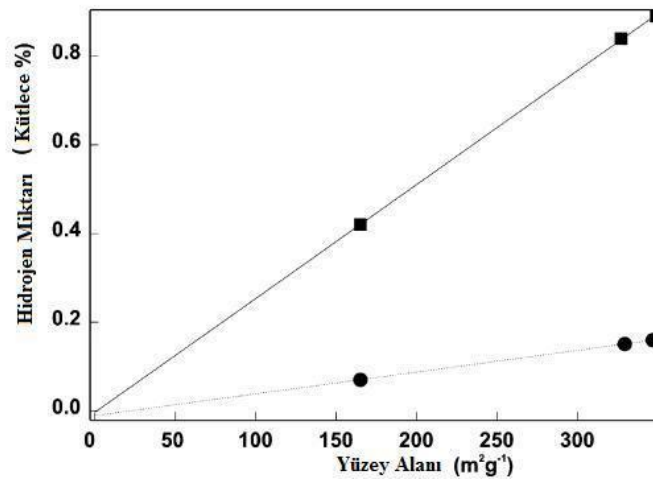
zayıf van der Waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda oluşur. Ayrıca yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Schimmel ve ark., 2004).

Karbon nanotüp silindirik şeklindeki bir karbon allotropudur, sadece karbon atomu içerir. 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 basınçta yapılan deneylerde, oran %70 dir. Nanotüplerin dezavantajı ekonomik açıdan maliyetlidir. Şekil 2.13'de Karbon nanotüpler ve hidrojen molekülleri şematik olarak gösterilmektedir (Gayathri ve ark., 2010; Chen ve ark., 2007).



Şekil 2.13. Hidrojen Depolanmış Karbon Nanotüplerinin Şematik Gösterimi

77 K'de Karbon nanotüplerde depolanmış hidrojenin yüzey alanıyla değişimi Şekil 2.14'de gösterilmektedir (Zacharia ve ark., 2007).



Şekil 2.14. Karbon Nanotüplerde Depolanabilen Hidrojen Miktarının Yüzey Alanı ile Değişimi (-■- simgesi teorik değerleri, -●- simgesi deneysel verileri göstermektedir)

2.8. Metal Organik Kafes Yapılar

1900 yılların başında, metal-ligant koordinasyon polimerleri sentezlenip fonksiyonel malzeme şeklinde kullanılmaya başlanmıştır (Musgrave ve Mattson, 1968, Peard ve Pflaum, 1958).

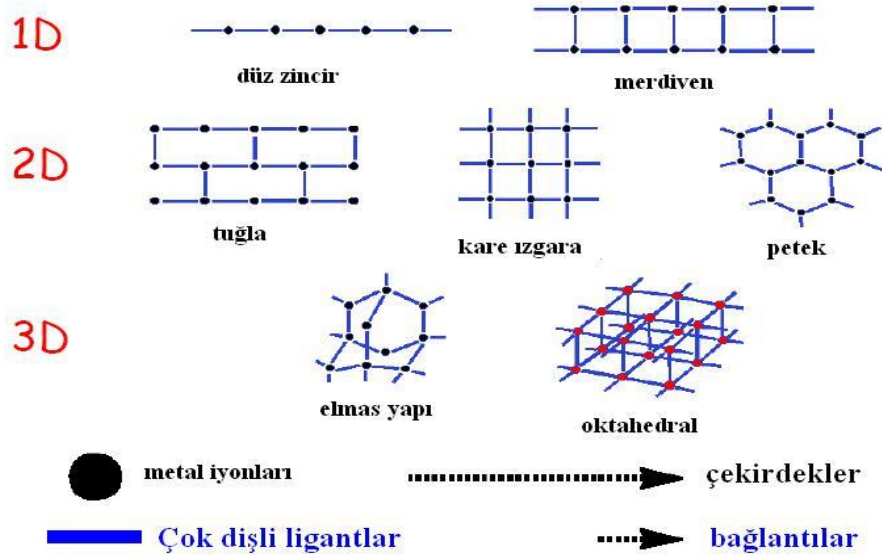
1970 yılında A. F. Wells bileşiklerin boyut ve geometrisi için çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmasıyla, koordinasyon bileşiklerini ve sabit bağ noktalarının yapılarının topolojik sınıflandırmasını yapmıştır.

Aynı yıllarda R. Rabson; koordinasyon bileşiklerinin geometrileri ve boyutları ile ilgili çalışmasıyla, Wells'in çalışmalarını geliştirmiş; bu yapıların (MOF) metal organik kafes yapılar olarak değerlendirmiştir.

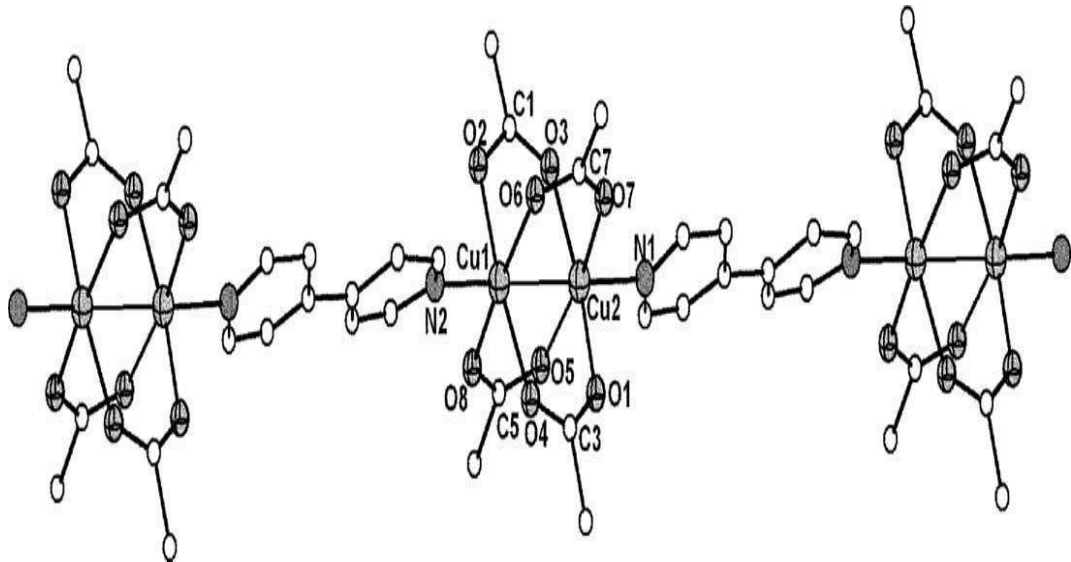
Çeşitli yapıların özelliklerini kavramak adına bir, iki ve çok merkezli düğümler içeren kompleksler sentezlenmiştir. Buradan değişik metal iyonları ile değişik geometrisi olan kompleksler bulunmaktadır. Metal ile iki veya üç koordine bağ yapan ligantların çizgisel ve T şeklindeki 1D (bir boyutlu) kompleksler meydana gelmesi iyi bir örnektir. Yine dört tane koordine bağ yapanlar karedüzlem ve tetrahedral kompleksler, altı tane koordine bağ yapanlar ise oktahedral koordinasyon polimerlerini oluşturmaktadır. Kafes yapılı bileşiklerin sentezindeki MOF'ların boyutları Şekil 2.15'de verilmektedir. Şekil 2.16, Şekil 2.17, ve Şekil 2.18'de de farklı boyutlarda MOF yapıları görülmektedir.

MOF alanında çalışmaları olan, ayrıca Nobel aday adayları Yaghi ve mesai arkadaşları; MOF yapılı koordinasyon polimerlerinin boyut, yönelim ve geometrileri, hakkında çalışmaları sonucunda bilgi düzeyleri artmıştır. Bu araştırmalar sonucunda ağsı kimya adında (reticular chemistry) oluşum içine girerek, sentezlenen MOF ların yönelimleri ile topolojileri için bilgiler oluşturulmuştur.

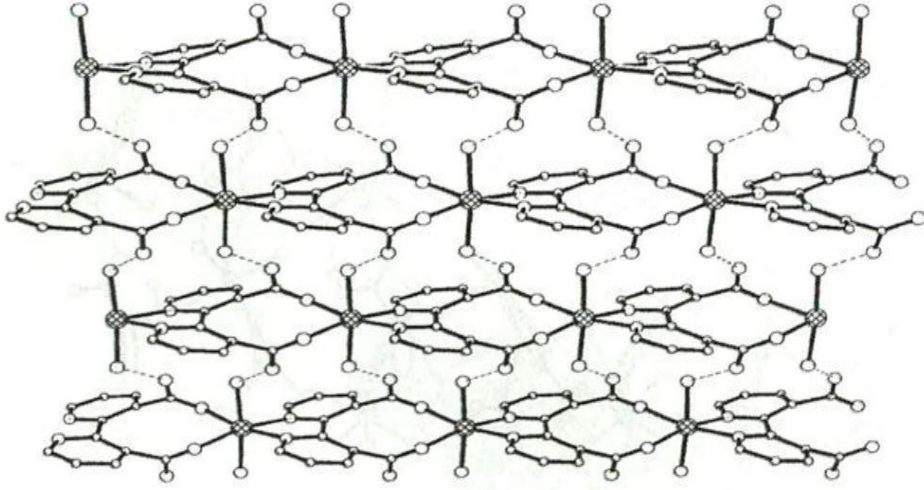
Metal iyonları ve de metal kümeler köprü ligantlar boyunca koordinasyon bağlarıyla çokca boyuta sahip kompleksler meydana getirir. Daha çok koordinasyon polimerleri meydana gelirken karboksil asitler önemli hale gelmektedir (Bao-Hui ve ark 2004).



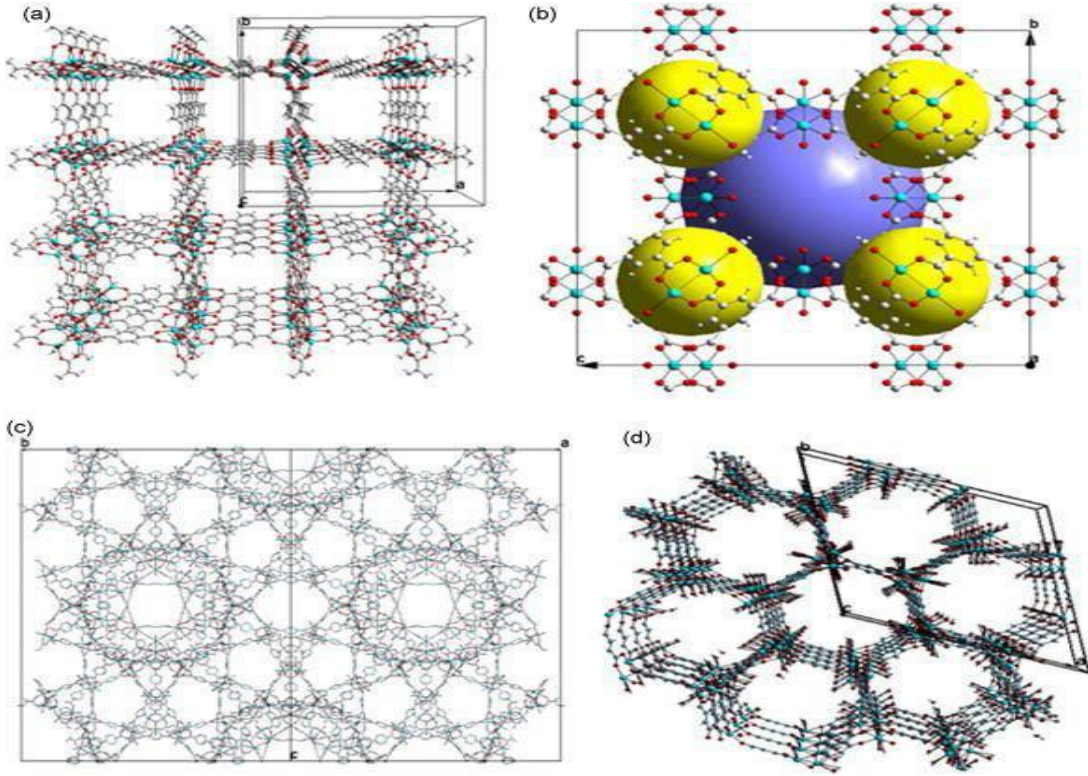
şekil 2.15 MOF' ların boyutları



şekil 2.16 1D polimerik $[\text{Cu}_2 (\text{OOCCH}_3)_4(4,4'\text{-bpy})]_n \cdot \text{DMF}$ (Hai-Ying ve Ark 2005)



Şekil 2.17 2D polimerik $[\text{Co}(3,3'\text{-bpyda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği (Bao-Hui ve ark 2004).

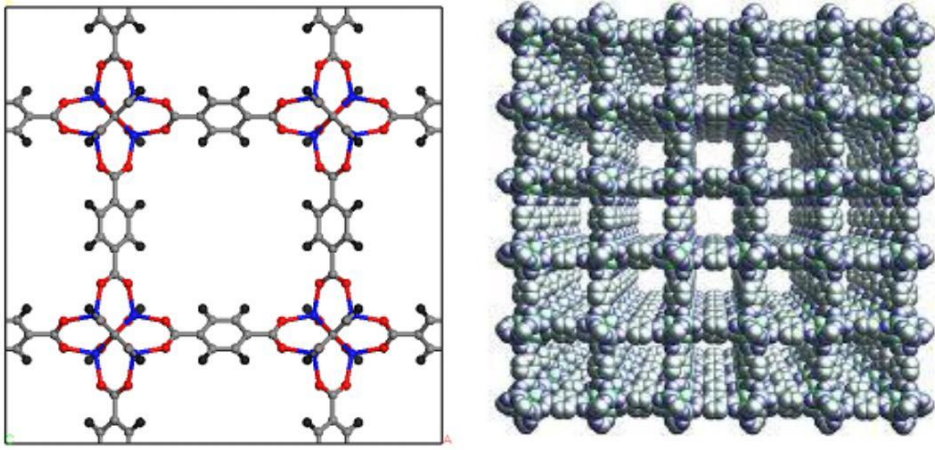


Şekil 2.18. 3D polimerik kafes yapılar a) MOF-5; b)HKUST-1 c) MIL-101, d) MOF-74 (Bo ve ark., 2009).

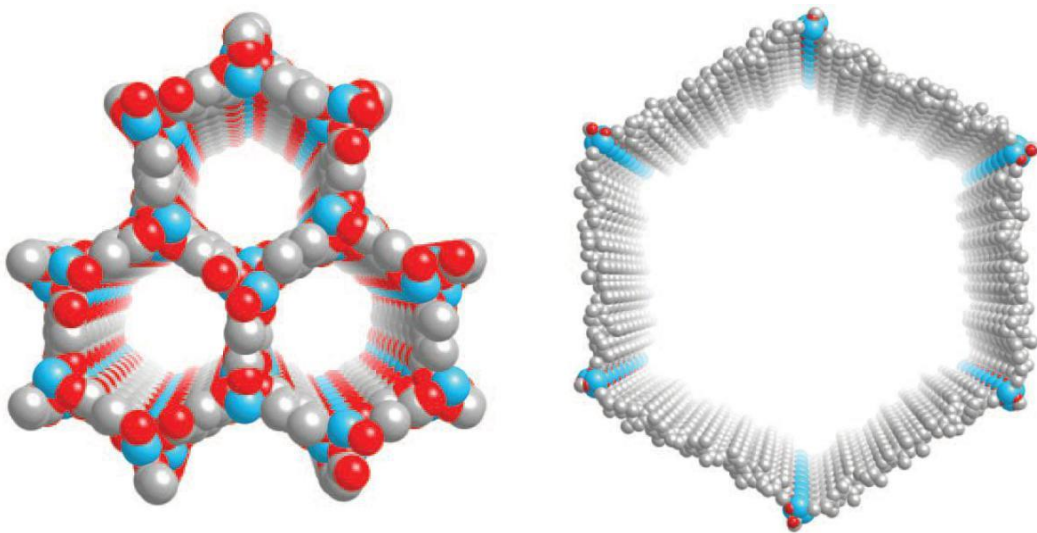
MOF lar, yoğunluğu düşük ve yüzey alanı yüksek gözeneklere sahip kristal yapılardır. Şekil 2.19 ' deki gibi Metal Organik Kafes yapıların kristal şeklinde ve gözenekli olması, kararlılığının, tekrarlanabilirliğinin, sentezlenmesinin kolay olmasını

sağlamıştır. Gözenekleri genişletmek için esneklik ve kimyasal modifikasyon gibi özellikler tercih edilir hale getirmiştir.

MOF yapılı bileşiklerin metal atomları ile organik ligantlar arasında sonsuz miktarda ağ oluşumu neticesinde 3D yüksek gözenekleri olan polimerik malzemeler üretilmiştir (Rowsell ve Yaghi 2005). Metal Organik Kafes in sahip olduğu kafes yapısını bilinçli olarak oluşturulması çok önemlidir. Yapının gözenekliliğinin boyutu ise kullanılan çözücüyle birlikte organik ligant ve metal belirleyecektir (Moulton ve Zaworotko, 2001, Braga ve ark., 2005; Hill ve ark, 2005). Şekil 2.20' deki kafes yapılı bileşiklerin bağlayıcı değişimiyle elde edilir. Bununla birlikte ilaç salınım özelliği vardır (Deng ve ark, 2012).



Şekil 2.19. MOF-5 bileşiği



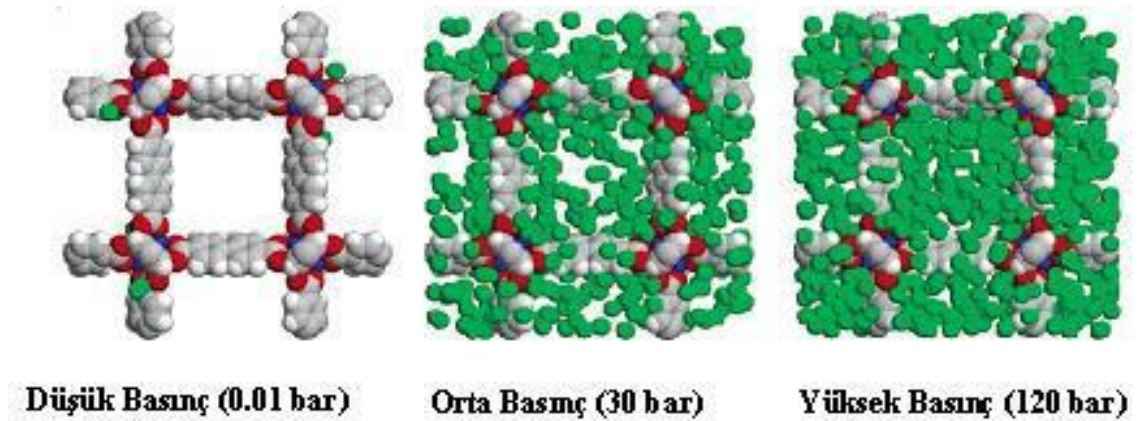
Şekil 2.20. IRMOF-74'ün gözenekleri (Deng ve ark., 2012)

Metal organik kafes yapıların hidrojen depolamadaki öne çıkan özelliği fiziksel olarak etkileşimli oluşundan kaynaklanır. Depolama zayıf Van der waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda gerçekleşir. Ayrıca yüzey alanıyla direkt orantılı olduğu görülür. Gazlar da metal hidrürlere benzer kimyasal değil fiziksel biçiminde depolanacaklardır. Metal hidrürler çok ağırdır ve sadece %4 hidrojen depolayabilir (Cronin, 1985).

2.9. Hidrojen Depolama ve Ölçüm Yöntemleri

MOF yapılarının, gazı (H_2 , CO_2 ve CH_4 gibi) depolayabilme durumları araştırılmaya değer görülmektedir. Bu sebepten gazı depolayabilme özellikleri ile gazı depo edebilme bölgeleri saptanmalıdır.

Oda sıcaklığında MOF- H_2 etkileşiminin zayıflığı nedeniyle, metal organik kafes yapılı bileşiklerin hidrojen depolama miktarları azdır. Bu sebeple hidrojen depolama ölçümlerinin 77 K de uygun olduğu görülmüştür. Northwestern üniversitesindeki çalışmada NU-100 ün hidrojen depolamasının çok fazla olduğu görülmüştür.. Bu yapı 77 K ve 56 bar basınçta 95.5 mg/g hidrojeni depolayabilmiştir (Farha ve ark., 2010). MOF-210 bileşiği de 77 K ve 80 bar basıncında 176 mg/g hidrojeni depolayabilmiştir. (Furukawa ve ark., 2010).



Şekil 2.21. MOF-5'in farklı basınçlarda H_2 depolama simülasyonları (Dincă ve ark., 2006).

Şekil 2.21'de kafes yapıya hidrojen gazının basıncı arttırıldığında hidrojen depolama miktarının yükseldiği gözükmektedir. Buradaki hidrojen depolama kapasitesi

yüzey alanıyla orantılı olarak artmaktadır. Gözlenen geniş yüzey alanları zayıf Van der Waals etkileşimiyle hidrojeni yakalar.

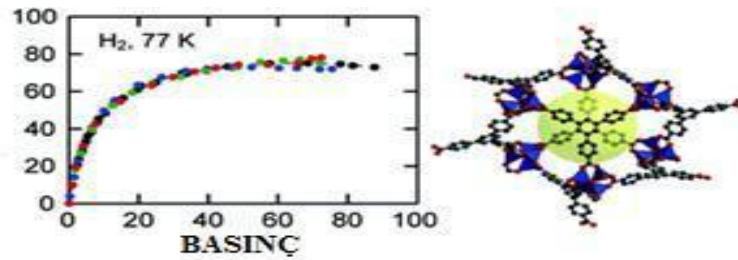
2.9.1. Gravimetrik ve Volumetrik Ölçümler

Gravimetrik yöntemde Metal Organik kafesler ile etkileşme sonucunda gazlarda meydana gelen kütle artışı hassas terazi ile ölçülüp kayıt altına alınır (Zhou ve ark., 2008, Furukawa ve ark., 2007).

Volumetrik yöntemde ise; H₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sabitte tutulup kapalı hacimde basınç değişimi altında kayıt altına alınır. Metal Organik Kafeslere adsorbe olan H₂; toplamdaki H₂'den boş olan hacmi çıkarılarak bulunur.

Gravimetrik ölçümde adsorbentın suyu da adsorbe etmeside çok büyük hata oluşturmaktadır (1mol su= 9 mol hidrojen). Volumetrik ölçümde ise kapalı aynı zamanda sabit hacimdeki kaptaki H₂ basıncı artırılması ile adsorpsiyon kapasitesi bulunduğundan suyu adsorbe etme durumu daha düşüktür. Volumetrik yönteminin de olumsuzluğu; yüksek basınçtan kaynaklı gazın kaçabilmesi, adsorpsiyon hücre basıncının ve sıcaklık ölçümlerinin hata payı değerinin artmasıdır (Belmabkhout ve ark.,2004). Cihazların kullanımı ile işletiminin kullanılabilirliği sebebiyle volumetrik ölçümler tercih sebebi sayılmaktadır (Hu ve Zhang, 2010).

Furukawa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre Şekil 2.22' de gösterildiği gibi, 77 K sıcaklığında volumetrik biçimde hidrojeni depolayabilme miktarı 60 bar basınçta 75 mg/g, gravimetrik ölçümde de 50 bar basınç altında 73 mg/g olduğu görülmüştür (Furukawa ve ark., 2007). Yapılan iki ölçümde de meydana gelen değişikliğin nedeni MOF-177' nin yüzey alanından oluşabileceği ortaya konmuştur.

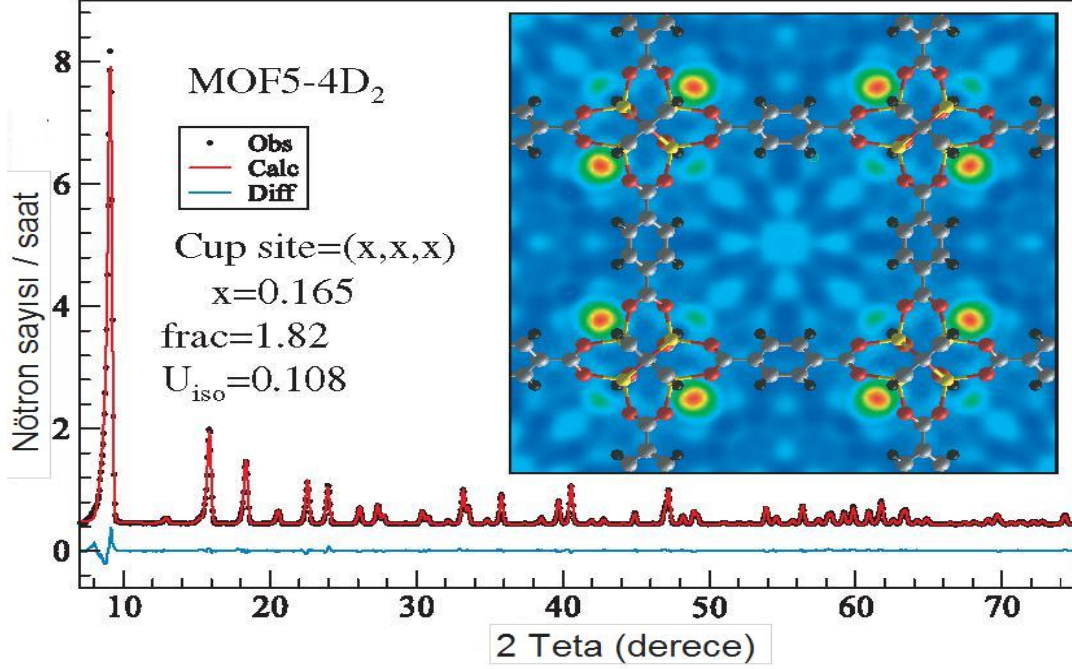


Şekil 2.22. MOF-177 Kompleksinin hidrojen tutma kapasitesi

2.9.2. Nötron Toz Kırınımı

X-Işınları kırınım yönteminde, X-ışınları elektronlardan kırınıma uğradığından hidrojene gibi bir elektronu olan atomların yerinin bulunabilmesi bir zorluktur. Bu sebeple çekirdek ile etkileşimin olduğu Nötron kırınım yöntemiyle adsorplanan hidrojenlerin yerleri daha kolay saptanabilmektedir. Şekil 2.23' de MOF-5 kafesinin

hidrojene ait molekül etkileşimi görülmektedir. H₂ moleküllerinin [Zn₄O]⁺⁶ metallerinin yakınında çokça adsorplandığı gözlemlenmektedir (Yıldırım ve Hartman, 2005).



Şekil 2.23. Nötron toz kırınımı tekniği kullanılarak MOF-5 ile H₂ arasındaki etkileşim

2.9.3. Kızılötesi Spektroskopisi

MOF'ların aktif bölgesindeki hidrojen moleküllerinin gözlemlenmesinde IR Spektroskopisinden yararlanmaktadır. H₂ molekülü IR spektroskopisinde inaktif maddedir. Fakat kafes yapısının aktif bölgesiyle etkileşiminde IR aktif duruma gelmektedir. Böylece H-H bağı polarize hale gelmekte, H-H titreşim piki azalan frekansa doğru yönelmektedir.

2.10. X- Işınları Kristalografisi

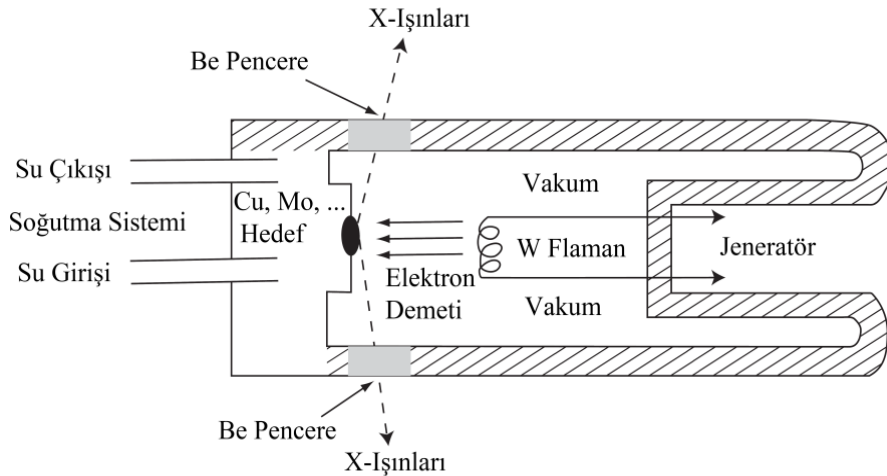
Kristaller, üç boyutlu uzaysal düzlemde atomların ve moleküllerin belirli periyodik düzende tekrar ettiği yapılardır. Katı maddelerin pek çoğunda kristal yapılar görülmektedir. Kristalografi ise maddenin kristal yapılarını ve özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. İlk olarak 1912 yılında Alman fizikçi Max von Laue X ışınlarının kristallerden kırınımını keşfederek başlamıştır. Ondan kısa bir süre sonra William Henry Bragg ilk kez "X-ışını spektrometresini" keşfetmiştir. Oğlu 22 yaşındaki William

Lawrance Bragg ise kendi adıyla anılan kırınım desenlerini kullanarak kristal yapıları çözümlenmeyi sağlayan bir yasa çıkarmıştır.

Tek kristal X- ışını kristalografisi, incelenecek tek kristal maddenin X-ışınına bırakılarak, kristal üzerinden çeşitli yönlerde kırınımın gözlemlenmesi, böylece kristal veya molekül yapısını incelemeye dayalı bir yöntemdir. Kırınım sonucu X-ışınının açıları ve genlikleri ölçülerek elektron yoğunluğu ve üç boyutlu yapısı elde edilir. Böylece atomun kimyasal bağ yapısı, bağ açısı ve uzunluğu gibi bilgilere ulaşılmış olur. Bu yöntem vitamin, proteinler, ilaç ve DNA'nın biyolojik olarak yapı ve işleyişini çözümede kullanılır. Bu yöntem kimyasal yapı analizi ve malzemenin moleküler yapısını incelemeye en güvenilir yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle yapılan çalışmalarda malzemenin esnekliği, kimyasal etkileşimi saptanır.

2.10.1. X- Işınları ve Oluşumları

Yüksek enerjiye sahip elektronların yavaşlatılması veya atom içi yörüngeler arasındaki geçişler sonucu 0.1-100 Å arası oluşan elektromanyetik dalgalara X- ışını adı verilir. Görünür ışığın frekansının 1000 katı kadar büyüklüğe sahiptir. Ayrıca görünür ışık fotonundan kat kat yüksek enerjiye karşılık gelir.



Şekil 2.24. X-ışını tüpünün görünümü

Voltajı yüksek olan, katot ışını tüpüne X-ışını tüpü adını veriyoruz. Vakumu yüksek camdan yapılmış tüp şeklindedir (Şekil 2.24). Tungstenden imal edilmiş katot flaman ısıtılarak elektronun gönderilmesi amaçlandırılmaktadır. Anot yönüne doğru

gelen elektronlar katottan ayrılmaktadır. Elektronlar yüksek hızda anoda çarparak, metale enerjilerini aktarırlar. Böylece foton yayılımına neden olmaktadır. Tungsten, krom gibi metaller ayrıca hedef olarak kullanılmaktadır. İki çeşit X-ışını spektrumu oluşturabilmektedir. Bunlara sürekli ve karakteristik spektrum adı verilir. Hızlı şekilde anoda çarpan elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı ısıya, diğeri ise X-ışınına dönüşmektedir. Bu fotonlar sürekli enerji spektrumu özelliğine sahiptir. Anot hedefine çarpan elektronlar eğer yeterince kinetik enerjiye sahipse, hedefteki atoma ait iç kabuklardaki elektronu uyararak boşluk oluşmasına sebep olur. Üst kabuktan gelen elektronların burayı doldurması esnasında ise karakteristik X-ışını oluşur.

2.10.2. X-ışınlarının Özellikleri ve Elde Edilmesi

X-ışınları, Röntgen tarafından 1896 yılında bulunmuştur. X-ışınlarının kırınım ve yansıma özellikleri ortaya konduktan sonra hayatın önemli alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. Sommerfeld, X-ışını dalga boyunun yaklaşık 0.4 Å olduğunu saptamıştır. M. Von Laue, Ewald'ın bir makalesinden faydalanarak yansımada kristal örgünün kullanılması gerektiğini belirtmiştir. X-ışınlarının elektromanyetik özelliklerinin ortaya çıkmasıyla daha da ileriye gidilerek kristal yapı analizleri olağan bir teknik haline gelmiştir.

X-ışınları tesadüfen farklı bir konu araştırılırken W.C.Röntgen tarafından bulunmuştur. Büyük buluşu, laboratuvarında Crookes tüpünde katot ışınları üzerinde çalışma yaparken bulmuştur. Katot ışınları ya da elektronların, havası alınmış bir cam tüpün içine yerleştirilen iki elektrot arasında yüksek elektrik gerilimi uygulandığında, negatif elektrottan (katot) çıktığı 1858 yılından beri bilinmektedir. Malzeme içine diğerlerine oranla daha kolay girip ilerleyebilen bu ışınların dalga boyu 0.01 ile 10 nanometre arasında değişen yüksek enerjili foton şeklindeki ışınımlardır (Omar, 1975). Bir X-ışını fotonunun enerjisi, $E=h\nu=hc/\lambda$ formülü ile Einstein bağıntısından bulunur. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip X-ışını fotonları, 1 Å büyüklüğündeki dalga boyunda olup bu büyüklükteki kristal yapılarının analizinde kullanılabilirler. X-ışınlarının oluşumu, fotoelektrik olay sürecinin tam tersidir. Yüksek hızlarla metal bir hedef üzerine çarpan serbest elektronlar, enerjilerinin tamamını veya bir kısmını çarptıkları metal atomlarına devrederek, çok küçük dalga boylu elektromanyetik dalgaların salınmasına neden olurlar (Giacovazzo, 1992). Havası alınmış katot ışınları tüpünün katodundan gönderilen elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda

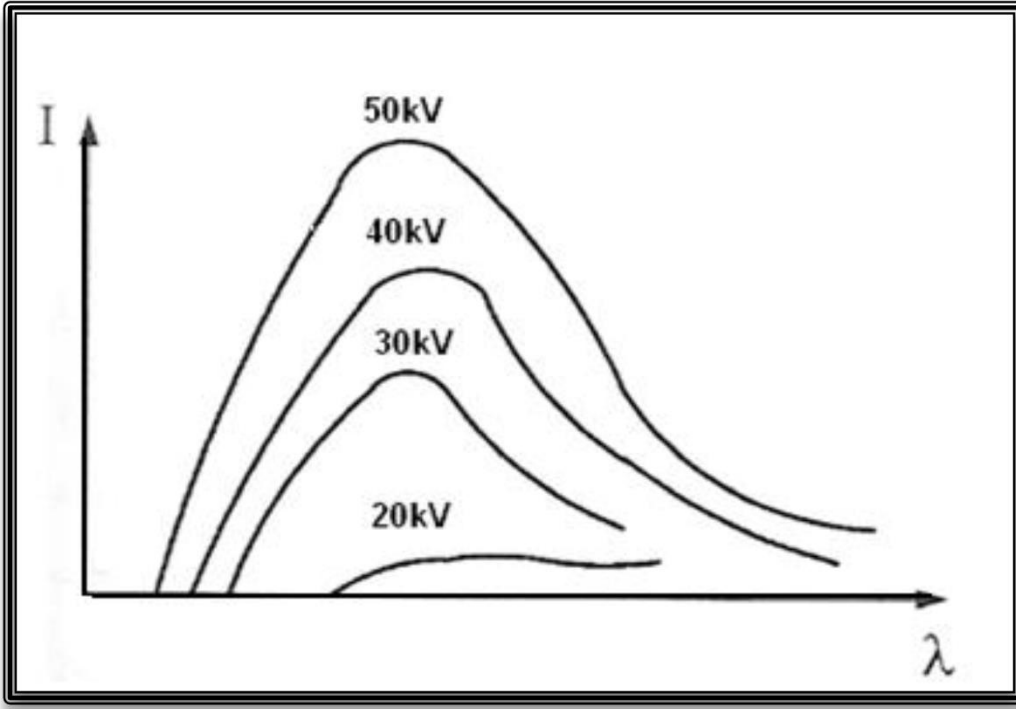
çarptıklarında, anot hedef X-ışını kaynağı haline gelir. Bu sırada elektronun enerjisinin sadece yüzde ikisi X-ışınlarına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya dönüşür. Bu elektronlar hedef metale çarptıklarında yavaşlatılırlar ve bu sırada sürekli spektruma sahip X-ışınları yayılır (Şekil 2.25). Bu sürekli spektruma ilave olarak, X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar eski durumlarına geri dönerken keskin çizgili karakteristik X-ışınları salarlar (Şekil 2.26). Elde edilen keskin çizgi veya sürekli spektrumdaki pikler K, L, M serileri olarak adlandırılırlar.

Genellikle şiddetli K çizgileri, X-ışınımı kırınımında kullanılır. Molibden hedef tarafından salınan K çizgilerinin dalga boyu 0.7 Å civarında, L çizgilerinin serisi 5 Å ve M serisinin ise daha uzun dalga boyludur (Guinier, 1994). X-ışını demeti, bir madde ortamından geçerken kısmen yutulur. Demetin şiddeti;

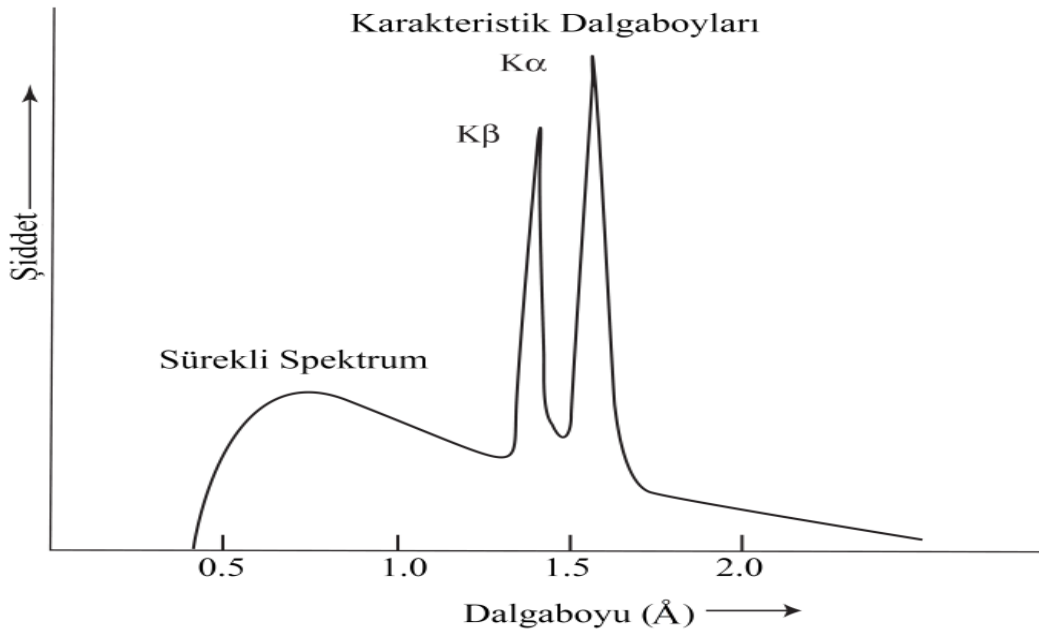
$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha} \quad (2.1)$$

bağıntısına göre azalır. Burada I_0 yüzeydeki şiddeti, y ise madde içinde alınan yolu gösterir. α sabiti, ortamın soğurma katsayısı olarak bilinmektedir.

X-ışınların özelliği, beyaz ışıktaki olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma gibi özelliklerin yanında gazları iyonlaştırır. Fotoelektrik olayını oluşturur. Ayrıca fotoğraf plağı üzerine iz bırakır. Canlı hücrelerde mutasyonlar meydana getirir. Doku bozulmalarına sebep olur. X-ışını yüksüz olması sebebiyle elektrik ve manyetik alandan etkilenmez.



Şekil 2.25. Sürekli X-ışını spektrumu.



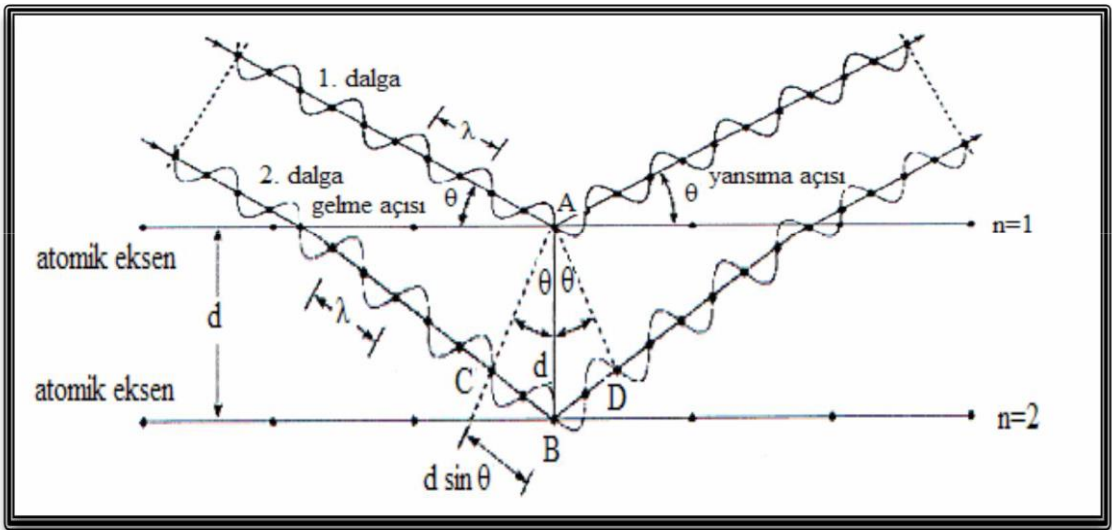
Şekil 2.26. Karakteristik X-ışını spektrumunun pikleri.

2.10.3. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristallerdeki kırınımı bulundu. Bununla birlikte maddenin yapısını belirlemek için yeni bir yöntem oluşturuldu. Bu yöntemle göre, atomlar kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş ve bu atomlar X-ışınları için birer saçıcı merkez rolü oynamaktadır. Atomlar arasındaki mesafe ile aynı mertebede dalga boyuna sahip olan X-ışınları kristaller tarafından kırınımına uğratılmaktadır. Kırınım iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarında ortaya çıkmaktadır. Kristaldeki elektron yoğunluğu periyodik olarak bir değişim göstermektedir. Kısaca atom, iyon ve basit moleküllerin kristallerinde yapı taşlarının bulunduğu örgü noktalarında elektron yoğunluğu fazla, aralarda ise daha azdır. Dolayısıyla örgü noktaları noktasal ışık kaynağı gibi davranır. Bu ışınların girişimi sonucu girişim desenleri oluşur. W. H. Bragg ile oğlu W. L. Bragg , kırınım için gerekli ifade matematiksel olarak formülle ortaya konmuştur. Bu Bragg yasası olarak isimlendirilir.

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (2.2)$$

Formüldeki d ve λ sırasıyla düzlemler arasındaki mesafe ve kullanılan X-ışını dalga boyudur. Bu yasa atomların periyodik olarak dizilmesinin bir sonucu olup atomların cinsine bağlı değildir. Ayrıca bu yasaya göre, X-ışınları kırınımı her açıda oluşmayıp sadece Bragg yasasını sağlayan şekil 2.27’de görüldüğü gibi θ belirli açılarında gerçekleşmektedir.



Şekil 2.27. Bragg Yasası

2.10.4. X-Işını Kırınımı ile Kristal Yapı Çözümü

X-ışını yapı analizinin asıl işlevi, X-ışınına ait kırınım datalarından yararlanarak birim hücre içindeki elektronun yoğunluğu, ısıl titreşim verilerinin , kısaca atomların kesir olarak koordinatları ve buna ait sayısal verilerin ortaya çıkarılmasıdır. Verimli bir yapı analizi ile bağ uzunluklarını ve de açılarını kaliteli bir biçimde ortaya koyar. Böylece moleküle ait etkileşmeleri de ortaya koymaktadır (Woolfson,1979).

Kristal yapının çözümünde, öncelikli olarak kristalin seçiminden kırınım deseni oluşumuna kadar ki aşama söz konusudur. Ardından yapı çözümü, son olarak da bu desenden yararlanarak model oluşturulması şeklindedir. Bu aşama kristalin oluşturulmasıyla başlar, aşamanın sonunda kırınım deseni ortaya çıkartılır. Araştırılacak numune tek kristal biçiminde olmak durumundadır. Ancak kristal tek kristal şeklinde değilse kristallendirme aşamasında şartlar değiştirilerek tek kristal oluşturulur. Akabinde kristalin boyutu gözlemlenir. Kristal X-ışını demetince tamamen kaplanmalıdır. Kristalin boyutu uygun boyutta değilse kesici ile uygun hale getirilir. Oluşan kırınım deseni gözlemlenerek, o kristal test edilmiş olur. Ön ışınlama yapılarak kristal kırınım işlemi için hazır hale getirilir. Kristal döndürülme işlemi yapılarak, merkeze konumlandırılıp konumlandırılmadığı kontrol edilir. Böylece data toplama işlemi başlamış olur.

2.10.5. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapıyı çözümlene yaparken hedef, moleküler haldeki atomların konum bilgilerinin minimum hata ile saptayıp model yapı oluşturmaktır. Amaç çalışma yapılan kristal ile model yapının birbirine uygun halde olmasıdır. Kısaca model yapı adına hesap edilen genlikler ile asıl yapı faktörü genliklerinin karşılıklı olarak birbirleriyle denkleğinin oluşması gerekmektedir. Bahsi geçen denkleğinin oluşması için parametrelerin sistematik şekilde değişikliğe uğratarak karşılaştırma yapılması gerekmektedir. Atomik yapı çözümünde oluşan bu durum ‘arıtım aşaması’ şeklinde isimlendirilir. Arıtım işleminde çözümlene esnasında görülmeyen atomlar ile H atomlarının yerleri bulunmaya çalışılmaktadır. Yine atomların termal titreşim genliğinin değeri ve açısı bu süreçte ortaya çıkarılmaktadır. Söz edilen aşamanın yaygın olarak iki yöntemi bulunmaktadır. “En Küçük Kareler Yöntemi” ile “Fark-Fourier Yöntemi” önemli yöntemlerdir. En küçük kareler yöntemi ile verilen yapının değeri ile gerçek yapı değeri arasında tanımlanan fonksiyon, arasındaki farkı ortaya koyulur. Amaç atomik parametre değerinin hassasiyetini artırmak adına oluşan farkın karesinin değerinin en az olması

sağlanır. Fark-Fourier Yöntemi ile, ölçtüğümüz ve hesapladığımız elektron yoğunluk değerlerini ve oluşan fark araştırılır. Modele en uygun değerler ortaya çıkartılması adına değerler arasında bir miktar fark oluşacaktır. Bu yöntem ile yapıda görünmeyen atomlarla aynı anda atomik parametre değerleri de arıtılır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Tek Kristal X-Işınları Kırınımı

Bu tez çalışmasında, molekül yapısı incelenen $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ bileşiğine ait tek kristaller Hitit Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir. Kristallerin yapı çözümünde kullanılacak olan bağımsız yansımalar Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, X-ışınları laboratuvarında bulunan BRUKER D8-QUEST kırınım metresi ile MoK_{α} ışını kullanılarak toplandı. Kristallerin yapı çözümü sırasında *WinGX* (Farrugia, 2012) paket programı içindeki *SHELXS 2013* (Sheldrick, 2008) yazılımı, çözülen yapıların arıtımında ise *SHELXL 2013* (Sheldrick, 2015) yazılımından yararlanıldı. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için *Mercury* (Macrae ve ark., 2008) yazılımları kullanıldı. Yapı çözümü sırasında hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenip çözüm işleminden sonra yapı arıtımına başlandı. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve anizotropik arıtım yapıldı. Su atomlarına bağlı hidrojen atomları serbest olarak bağlandı ve arıtıldı. Diğer bütün hidrojen atomlarının arıtımında binme (riding) modeli uygulandı.

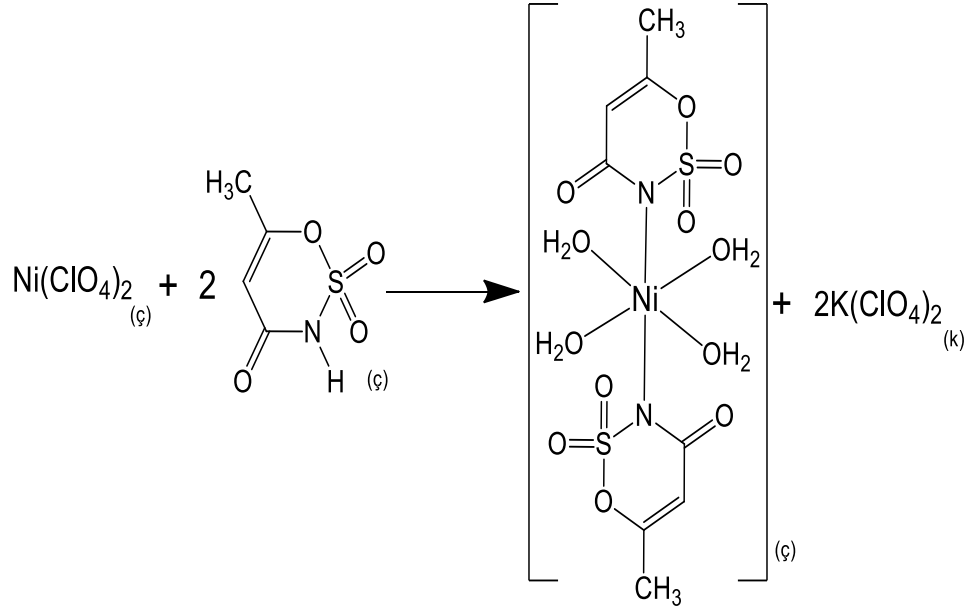
3.2. Hidrojen Depolama Ölçümleri

Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle yapısı aydınlatılan $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristallerinin hidrojen depolama çalışmaları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Quantochrome marka Autosorb IQ model BET cihazı ile hizmet alımı yapılarak elde edilmiştir. Ölçümler 77 K sıcaklığında ve 0-1 bar basınç aralığında alınmıştır.

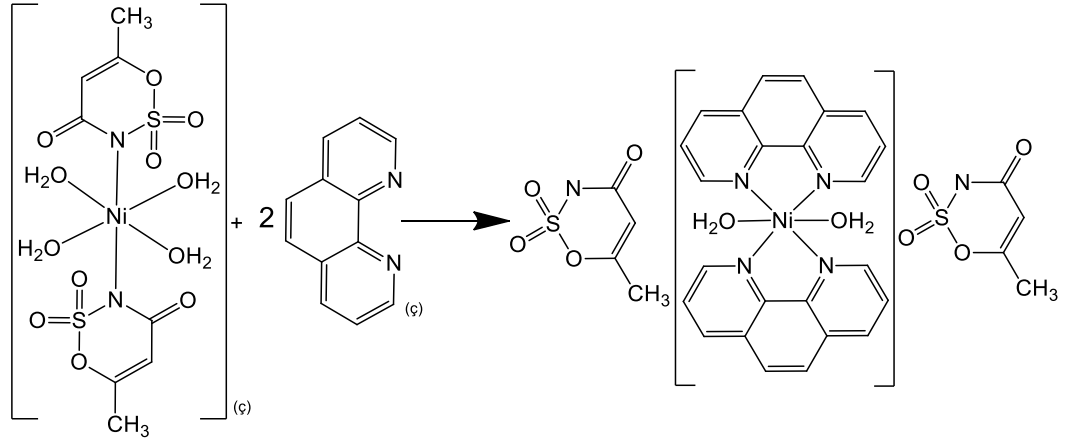
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. C₂₄H₂₀N₄NiO₂·2(C₄H₄NO₄S)·H₂O Bileşiğinin Eldesi

Ni²⁺ metal katyonunun asesülfam/1,10-fenantrolin karışık ligandlı kompleksin sentezinde 0.01 mol metal katyonlarımızın perklorat (ClO₄⁻) tuzlarını 30 ml suda çözerek elde edilen çözelti, 0.02 mol asesülfam-K'yı 20 ml suda çözerek elde edilen çözelti ile karıştırıldı ve potasyum perklorat'ın (KClO₄) çökmesini beklendi. Yavaş ilerleyen çökme işlemini hızlandırmak için çözeltiye bir miktar soğuk etil alkol ilave edildi. Çökmesi tamamlanan potasyum perklorat tuzu vakum altında süzülerek nikel asesülfam çözeltisinden uzaklaştırıldı ve çözelti sonraki basamak için saklandı. Ayrı bir erlende 0,02 mol 1,10-fenantrolin 50 ml suda çözdürüldü ve saklanan çözeltinin üzerine ilave edildi. Elde edilen son toplam çözelti magnetik karıştırıcıda 4 saat boyunca 60°C'de karıştırıldı. Daha sonra oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı. Metal-asesülfam/1,10-fenantrolin komplekslerinin sentez reaksiyon şemaları Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



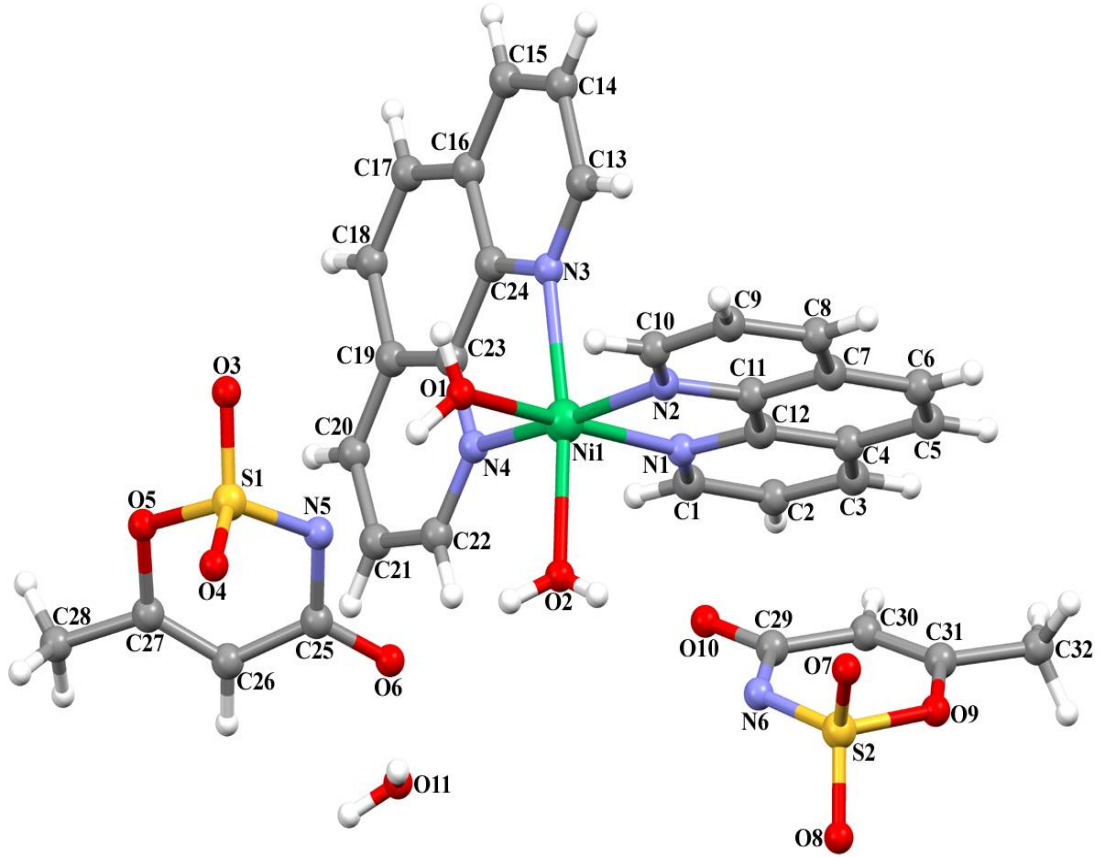
Şekil 4.1. Nikel asesülfamat tuzunun eldesi



Şekil 4.2. Ni-1,10 fenantrolin-asesülfamat karışık ligandlı kompleksinin eldesi.

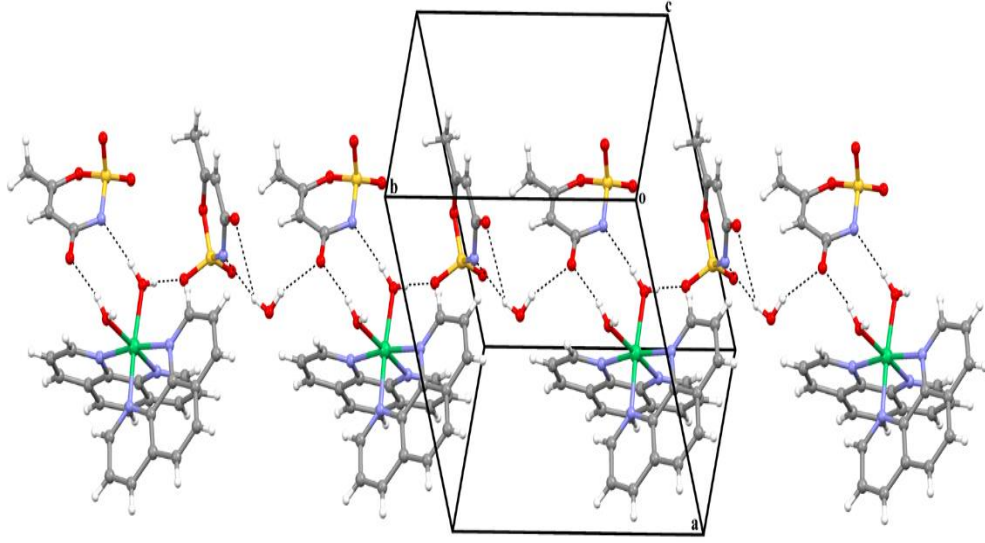
4.2. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ Bileşiğinin Kristal Yapısı

$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.3.'de kristalografik parametreler Çizelge 4.1'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Kompleks $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Ni(II) iyonu, iki fenantrolin ligantı, koordine olmamış iki acesülfam molekülü, bir koordine olmamış su molekülü ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Serbest haldeki acesülfam molekülleri kompleksteki yük denliğini sağlamaktadır. Ni1 atomu fenantrolin ligantlarından gelen dört azot atomu (N1, N2, N3 ve N4) ve iki su molekülünden gelen oksijen atomları (O1 ve O2) ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Ni-N bağ uzunlukları 2.0608(19) ile 2.0933(19) Å aralığında değişirken Ni-O bağ uzunlukları ise 2.0756(16) ve 2.0781(16) Å'dur.

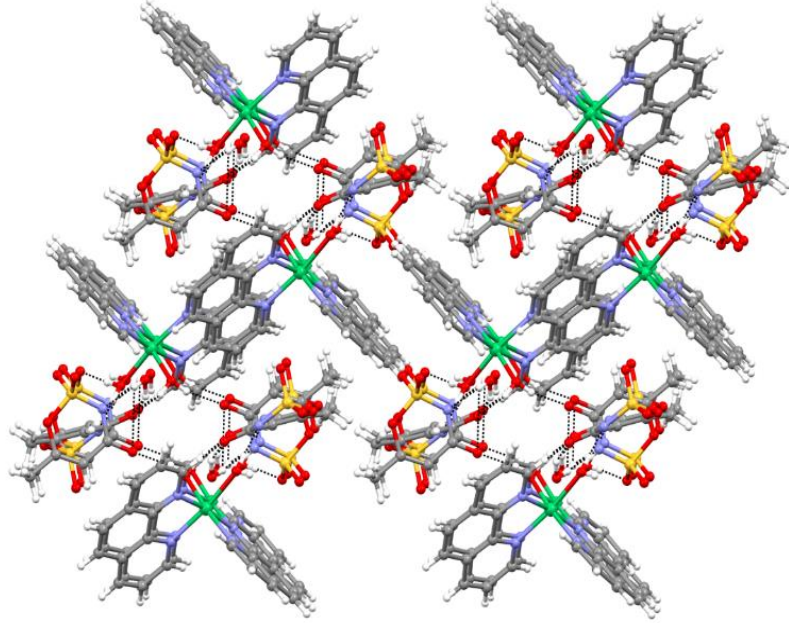


Şekil 4.3. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ bileşiğinin kristal yapısı

$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ bileşiğinin kristal yapısında moleküller $O-H \cdots O$, $O-H \cdots N$ ve $C-H \cdots O$ hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır (Çizelge 4.3.) Bağlı su molekülleri ve acesülfam molekülleri arasındaki $O-H \cdots O$ ve $O-H \cdots N$ hidrojen bağları $R_2^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Benzer şekilde, serbest su molekülleri ve acesülfam molekülleri arasındaki $O-H \cdots O$ ve $O-H \cdots N$ hidrojen bağları $R_1^2(4)$ halkaları oluşturmaktadır. Bu etkileşimlerin birleşmesi sonucunda $[010]$ doğrultusu boyunca tekrarlanan $R_1^2(4)$ - $R_2^2(8)$ halkaları meydana gelmektedir (Şekil 4.4). Oluşan bu halkaların diğer hidrojen bağları ile birleşimi sonucunda 3D supramoleküler yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.4. [010] doğrultusu boyunca oluşan $R_1^2(4)$ - $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi



Şekil 4.5. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ bileşiğinin 3D gösterimi

Çizelge 4.1. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristaline ait veriler ve arıtım değerleri

Formülü	$C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$
MA (gmol⁻¹)	797.45
Difraktometre	D8-QUEST
Rad. /λ (Å)	MoK α / 0,71073
Sıcaklık (K)	296
Renk	mor
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	<i>P-1</i>
a (Å)	10.8364 (8)
b (Å)	11.5781 (9)
c (Å)	15.2973 (11)
α (°)	98.206 (2)
β (°)	109.172 (2)
γ (°)	107.201 (3)
V (Å³)	1669.4 (2)
Z	2
d (g cm⁻³)	1.586
θ_{maks} (°)	28.2
R_{int}	0.040
R[F² > 2σ(F²)]	0.037
wR(F²)	0.090
S	1.03
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ⁻³)	1.28/-1.17

Çizelge 4.2. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)

Ni1-O2	2.0756(16)	Ni1-O1	2.0781(16)
N1-Ni1	2.0933(19)	N2-Ni1	2.0608(19)
N3-Ni1	2.089(2)	N4-Ni1	2.077(2)
N5-S1	1.5796(19)	N6-S2	1.559(2)
O3-S1	1.4241(18)	O4-S1	1.4291(18)
O5-S1	1.6337(16)	O7-S2	1.4155(18)
O8-S2	1.399(3)	O9-S2	1.612(2)
N2-Ni1-O2	93.46(7)	N2-Ni1-N4	171.91(8)
O2-Ni1-N4	92.30(7)	N2-Ni1-O1	91.19(7)
O2-Ni1-O1	87.52(7)	N4-Ni1-O1	94.73(7)
N2-Ni1-N3	94.46(8)	O2-Ni1-N3	171.45(7)
N4-Ni1-N3	80.15(8)	O1-Ni1-N3	89.11(7)
N2-Ni1-N1	80.17(7)	O2-Ni1-N1	90.31(7)
N4-Ni1-N1	94.13(7)	O1-Ni1-N1	170.95(7)

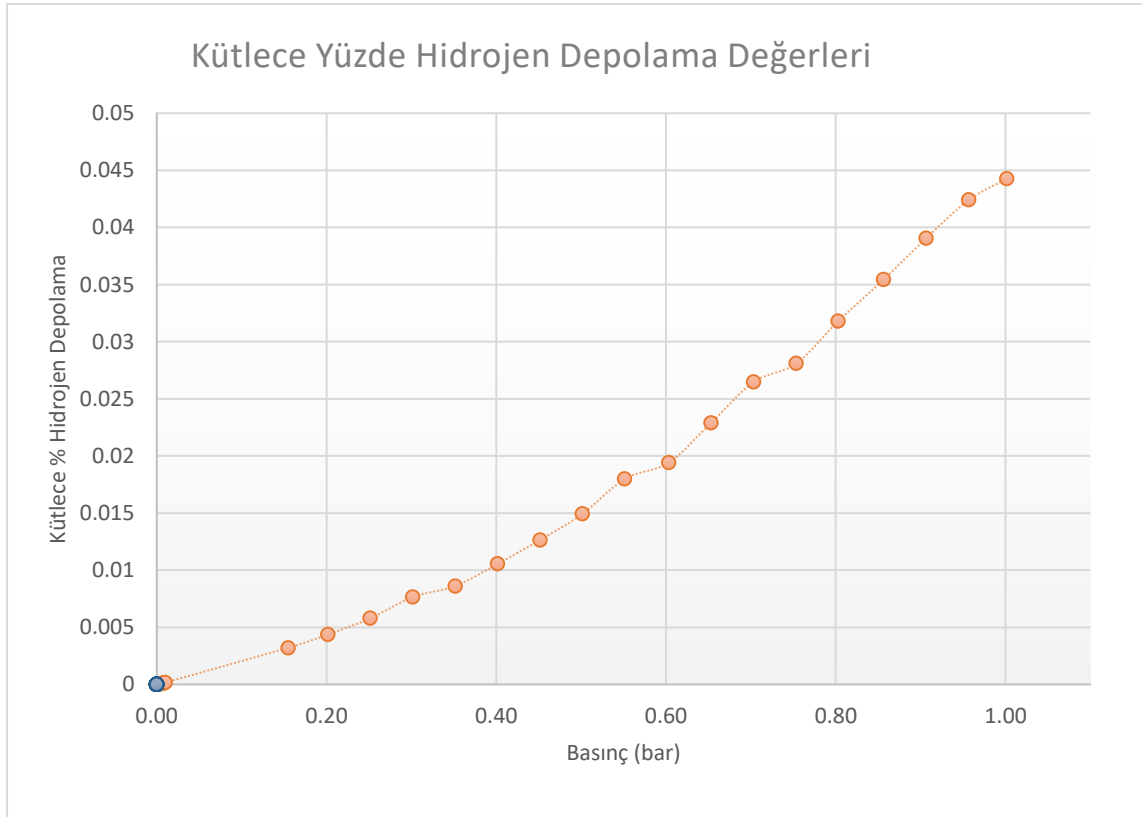
Çizelge 4.3. $C_{24}H_{20}N_4NiO_2 \cdot 2(C_4H_4NO_4S) \cdot H_2O$ kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C10—H10...O1	0.93	2.58	3.113 (3)	117
C22—H22...O11	0.93	2.54	3.269 (4)	136
C32—H32C...O3 ⁱ	0.96	2.52	3.304 (3)	139
O1—H1A...O7 ⁱ	0.82 (2)	1.94 (2)	2.760 (3)	173
O1—H1B...N5	0.84 (2)	1.97 (2)	2.798 (3)	173
O2—H2A...O6	0.83 (2)	1.90 (2)	2.707 (2)	164
O2—H2B...O10	0.82 (2)	1.92 (2)	2.721 (2)	166
O11—H11A...N6 ⁱⁱ	0.84 (2)	2.15 (2)	2.973 (3)	170
O11—H11B...O6	0.85 (2)	2.11 (3)	2.853 (3)	147

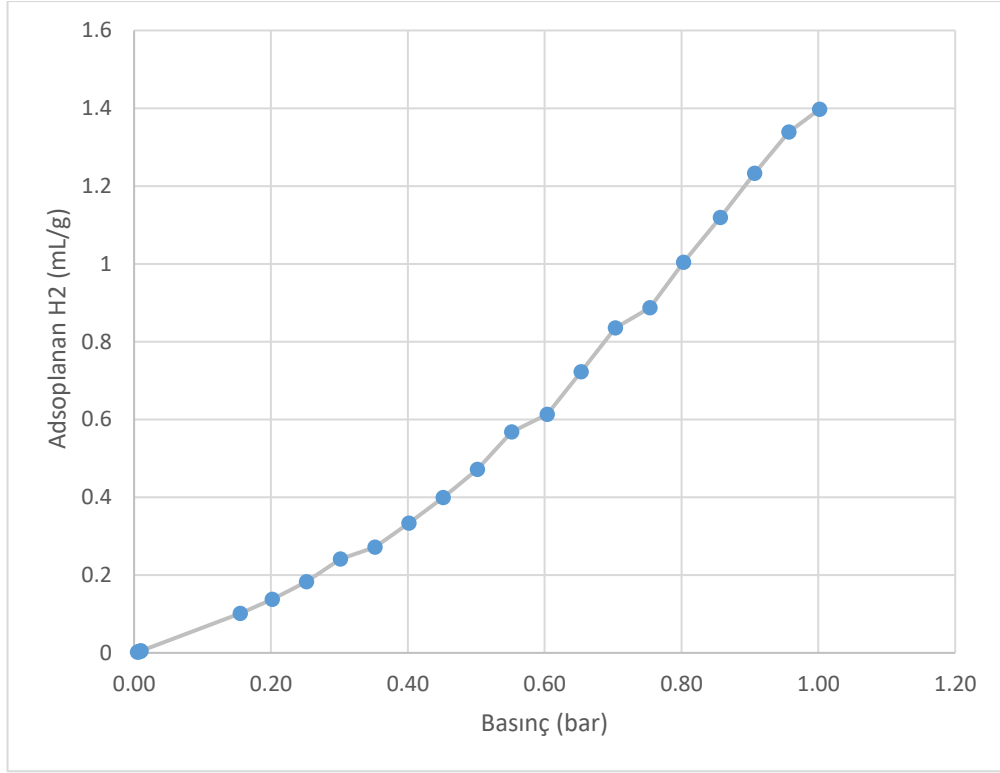
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

4.3. Hidrojen Depolama Çalışmaları

Hidrojen depolama ölçümleri 77 K sıcaklıkta 0-1 relatif basınç aralığında alınmıştır. Elde edilen verilere göre adsorplanan hidrojen miktarı, ölçümlerde elde edilen gram başına depolanan hidrojen miktarı ölçümlerin yapıldığı her bir denge noktası için gerçek gaz kanuna göre kütlece yüzde olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden, adsorplanan miktarın desorplanan miktardan daha fazla olması nedeniyle Nikel kompleksinin bir miktar hidrojeni geri boşaltmamak üzere adsorpladığı anlaşılmaktadır. Komplekse ait basınca karşı hidrojen depolama eğrileri Şekil 4.6 ve 4.7. da verilmiştir. Ve artan basınçla hidrojen depolama miktarının arttığı görülmüştür. Relatif basınç (P/P_0) 1 civarındaki en yüksek hidrojen depolama miktarı 1.3774 mL/g ve kütlece yüzde 0.044 olarak ölçülmüş ve hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. Ni Kompleksine ait kütlece % hidrojen depolama eğrisi



Şekil 4.7. Ni Kompleksine ait H₂ depolama (ml/g) eğrisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkeler bazında enerjinin kıymetinin arttığı bir çağdayız. Öyle ki kıtalar arasında savaş çıkarmaya ve uzun dönemli planlamalar yapmaya kadar gidecek bir güçtür. Daha stratejik haline getiren ise kaynakların sınırlı ve tükenmekte olmasıdır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler, kaynaklarının çeşitliliğinin artırılması adına çalışmalarına hız vermektedir. Bu çeşitliliklerden biriside hidrojen enerjisi sistemleridir. Hidrojen enerjisini kullanarak diğer ülkelere bağımlılığı azaltmak ve ülkelerin ekonomisine katkıda bulunmak amaçlanmaktadır.

Enerjinin nakli için elektrik yerine hidrojenin kullanım düşüncesi bilim adamlarının çokça uğraştığı bir alandır. Birincil enerji kaynaklarından enerji hidrojene dönüştürülür, depolanabilir ve taşınabilir hale getirilir. Buradan da potansiyel enerji kaynağı daha verimli kullanılmış olacaktır.

Hidrojen enerjisinin güvenli bir şekilde kullanılabilmesi adına yine güvenli olarak depolanması icap etmektedir. MOF'ların alçak yüzey alanı ve maksimum gözenekliliği sayesinde, hidrojeni daha güvenli olarak depolama imkanı sunmaktadır. MOF yapıların hidrojen depolama çalışmaları üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe çoğalmaktadır.

Saf hidrojeni taşıma ve depo etme tehlikeli ve maliyetli olup, MOF veya karbon nanotüpler şeklinde depolayıcıda depolanarak taşınması oldukça zararsızdır.

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

Bu tez çalışmasında, Ni²⁺ metal katyonunun acesülfam/1,10-fenantrolin karışık ligandlı kompleksin sentezi yapılmış, elde edilen tek kristallerden X-ışını kırınımı verileri alınarak kompleksin moleküler ve kristal yapısı aydınlatılmıştır. Sonuçlara bakıldığında, kompleksin asimetrik biriminde bir Ni(II) iyonu, iki fenantrolin ligantı, koordine olmamış iki acesülfam molekülü, bir koordine olmamış su molekülü ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Serbest haldeki acesülfam molekülleri kompleksteki yük denkliliğini sağlamaktadır. Ni1 atomu fenantrolin ligantlarından gelen dört azot atomu (N1, N2, N3 ve N4) ve iki su molekülünden gelen oksijen atomları (O1 ve O2) ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Bileşiğinin kristal yapısında moleküller O-H...O, O-H...N ve C-H...O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. Bağlı su molekülleri ve acesülfam molekülleri arasındaki O-H...O ve

O-H...N hidrojen bağları $R_2^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Benzer şekilde, serbest su molekülleri ve acesülfam molekülleri arasındaki O-H...O ve O-H...N hidrojen bağları $R_1^2(4)$ halkaları oluşturmaktadır. Bu etkileşimlerin birleşmesi sonucunda [010] doğrultusu boyunca tekrarlanan $R_1^2(4)$ - $R_2^2(8)$ meydana gelmektedir. Oluşan bu halkaların diğer hidrojen bağları ile birleşimi sonucunda 3D supramoleküler yapı meydana gelmektedir

Çalışmanın ikinci aşamasında, moleküler ve kristal yapısını elde ettiğimiz kompleksin hidrojen depolama performansı incelenmiştir. 77 K sıcaklıkta 0-1 relatif basınç aralığında maksimum hidrojen depolama miktarı 1.3774 mL/g ve kütlece yüzde 0.044 olarak ölçölmüştür. Ve artan basınçla birlikte hidrojen depolama miktarının da arttığı gözlenmiştir.

Metal organik kafes yapılarda en çok yapılan çalışmalardan biri MOF-5 kompleksidir. MOF-5; $[Zn_4O]^{+6}$ metal kümesine ile 3D kanallara sahiptir (Rosi ve ark., 2002). Hidrojeni tutma miktarı ise; 77 K ve 40 bar basıncında kütlece %7.1 olduğu belirtilmiştir. (Kaye ve ark.,2007). Benzer metal kümesi yapısına sahip olan MOF-177' de hidrojeni yakalama özelliği çok fazla olan yapılardır. MOF-177; 77 K ve 70 bar basınçda kütlece %7.5 hidrojeni tutabilmektedir (Wong-Foy ve Ark., 2006). MIL-101'in hidrojen depolama miktarı 77 K ve 80 bar basınç altında kütlece %6.1 dir (Latroche ve ark., 2006).

Sonuç olarak farklı metal iyonları ve bağlayıcılarla değişik yapılarda MOF'lar sentezlenerek yeni ürünler elde edilebilir ve hidrojen depolama performansları yükseltilmeye çalışılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Andujar, J.M., Segura, F., 2009, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2309–2322.
- Asm International, 1987, *ASM HANDBOOK*, The Materials Information Society, Cilt 3, 205-205.
- Bao-Hui Y., Ming-Liang T., Xiao-Ming C., 2005. Metal Organic Molecular Architectures With 2,2'-Bipyridyl-Like and Carboxylate Ligands: Coordination Chemistry Reviews, 249, 545-565.
- Bimwale, 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.
- Cronin, L., 2007. Inorganic-Architecture And Self Assembly Towards Nanotechnology: Lecture 6, Seminar.
- Deng H., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O'Keeffe M., Terasaki O.,
- Dincă, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. 2006. Hydrogen Storage in A Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 16876.
- 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.
- Farha, O. K.; Yazaydin, A. O.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B.G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. 2010. De Novo

Synthesis of A Metal–Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities: *Nat. Chem.* 2, 944.

Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.

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.

Giacovazzo, C., 2002. *Fundamentals of Crystallography*, 3rd ed., New York: Oxford University Press.

Guinier, A., 1994. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies/* New York Pover Pub.

Hai-Ying, Y. H.; Zhang, L. 2010. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: *Adv. Mater.*, 22, E117.

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen> (09.08.2012).

Hu R., Kang Y., Zhang J., Li Z., Qin Y., Yao Y., 2005. Three Copper(II) Coordination Polymers Constructed By Both Rigid and Flexible Ligands: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 3053-3057.

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

Joshi, A. S., Dinçer, İ., Reddy, B. V., 2009, Exergetic assessment of solar hydrogen production methods, *international journal of hydrogen energy* xxx, 18.

- 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.
- 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.
- 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.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl.*
- 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.
- Moulton, B., Zaworotko, 2001. *From Molecules To Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids*: *J., Chem. Rev.*, 101, 1629–1658.
- Musgrave, T. R., Mattson, C. E., 1968. *Coordination Chemistry of 4,4'-Bipyridine: Inorg. Chem.*, 7, 1433–1436.
- 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.

- 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.
- 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., Züttel, 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
- Steele, B. C. H., Henzel, A., 2001, Materials for fuel-cell Technologies, *Nature*, Vol. 414, 345-352.
- Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* 2008, A64, 112.
- Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* 2015, C71, 3.
- Tezcan Ün, Ü., Hidrojen Enerjisi: Depolanması, Güvenliği, Çevresel Etkisi ve Dünyadaki Durumu, *Mühendis ve Makina*, Cilt: 44, Sayı: 525, Ekim 2003.
- 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.
- Omar, M. A., 1975, *Elementary Solid State Physics : Principles and Applications*, Adison & Wesley, Lowell.
- 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.
- Woolfson, M. M., 1997. *An Introduction To X-Ray Crystallography*, 3rd ed., Cambridge: Cambridge University Press.
- Veziroğlu, T. N., 1974, Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı
- Veziroğlu, 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.
- Yıldırım, T.; Hartman, M. R. 2005. Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites And Nanocage Formation In Metal-Organic Frameworks: *Phys. Rev. Lett.* 95, 215-504.
- 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.
- Zhou, D.; Yan, D.; Zhou, H.-C. 2008. The Current Status of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: *Energy Environ. Sci.* 1, 225.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Mehmet DEMİR
Doğum Yeri	Mucur/KIRŞEHİR
Doğum Tarihi	13.11.1973
Medeni Hali	Evli
Bildiği Yabancı Diller	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Kırşehir Lisesi 1989-1991
Lisans	Atatürk Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Fizik Bölümü 1992-1995

Çalıştığı Kurum/Kurumlar Ve Yıl

Milli Eğitim Bakanlığı. Müdür Başyardımcısı-Öğretmen. 1995-2017

İletişim Bilgileri

Adres	Sinop İMKB Şehit Ertan Yılmaztürk Güzel Sanatlar Lisesi Osmaniye Köyü- SİNOP
E-posta	m.demir40@hotmail.com
Telefon	0542 487 57 17