



**METAL-ORGANİK ÇERÇEVELİ HİBRİT KOMPOZİT MALZEME
GELİŞTİRİLMESİ VE HİDROJEN DEPOLAMA KARAKTERİSTİĞİ**

Zeynel ÖZTÜRK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2015

Zeynel ÖZTÜRK tarafından hazırlanan "METAL-ORGANİK ÇERÇEVELİ HİBRİT KOMPOZİT MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE HİDROJEN DEPOLAMA KARAKTERİSTİĞİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

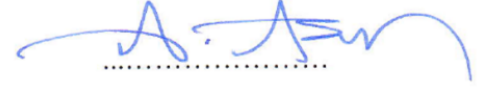
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



İkinci Danışman: Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

Kimya Mühendisliği, Hitit Üniversitesi

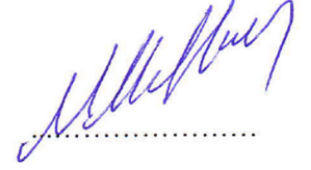
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Başkan: Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

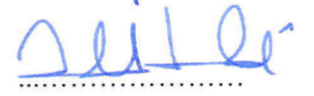
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye: Prof. Dr. Ali DİŞLİ

Kimya, Gazi Üniversitesi

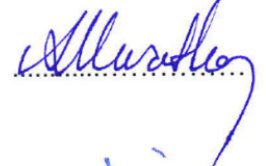
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye: Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

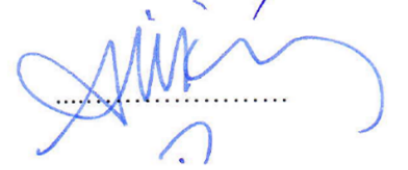
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye: Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

Kimya, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum



Tez Savunma Tarihi: 13/11/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zeynel ÖZTÜRK

19.11.2015

METAL-ORGANİK ÇERÇEVELİ HİBRİT KOMPOZİT MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE HİDROJEN DEPOLAMA KARAKTERİSTİĞİ

(Doktora Tezi)

Zeynel ÖZTÜRK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2015

ÖZET

Dünya enerji ihtiyacı artışıyla alternatif enerji sistemleri arasında yer alan hidrojen enerjisi sistemi öne çıkmıştır. Bu sistemin önemli basamaklarından biri olan hidrojenin depolanmada yeni etkin depolayıcı malzemelerin geliştirilmesi ve bunların hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi yoğun çalışılmaktadır. Fiziksel hidrojen depolayıcı malzemelere hem maliyetleri hem de kapasiteleri açısından gözenekli metal-organik kafes yapıları bileşikler ve bunların kompozitleri alternatif olarak gösterilmektedir. Metal organik malzeme geliştirmek amacıyla yapılan çalışmanın ilk aşamasında; yeni metal organik yapıları 1,10 fenantrolin ve N,N dietil nikotinamid ligantlarını içeren, kobalt, demir, bakır, çinko ve nikel geçiş metallerinin trimesik ve teraftalik asitlerle farklı kompleksleri normal koşullar altında sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen maddelerin; termal, FT-IR, katı hal UV, elementel, toz XRD ve yüzey alanı analizleri ile karakteristik özellikleri belirlenerek moleküler yapıları aydınlatılmıştır. Bunun yanında, yapıları aydınlatılmış bileşiklerden, Zn-Phen-TFA, Cu-Phen-TMA ve Cu-Dena-TMA bileşiklerinin, çok duvarlı karbon nano tüp, y-zeolit ve platin yüklü aktif karbon katkı maddeleriyle kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitlerin de benzer analizleri deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada; tüm örneklerin, deneysel toz-XRD verileri ve tahmini moleküler yapıları yardımıyla teorik kristal yapıları Rietveld arıtımı ve enerji minimizasyonu ile belirlenmiştir. Çalışmaların üçüncü aşamasında, karakterize edilmiş maddelerin ve kompozitlerinin hidrojen depolama kapasiteleri, yüzey alanı ve gözenek dağılımları deneysel olarak ölçülmüştür. Son olarak, örneklerin deneysel olarak ölçülen özellikleri teorik olarak belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Tüm analiz, benzetim ve ölçümler sonucu en yüksek hidrojen depolama performansına sahip örneklerin, kütlece yüzde hidrojen depolama olarak 2,65 ve 2,58 performanslarla sırasıyla Cu-Phen-TMA ve Cu-Dena-TMA bileşikler oldukları belirlenmiştir. En yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip kompozitlerin Cu-Dena-TMA kullanılarak hazırlanan kütlece % 4 ve % 8 y-zeolit takviyeli kompozitleri olduğu ve 77 K ve 1 bar basınçta hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla kütlece % 2,14 ve % 2,12 olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : MOF, Hidrojen depolama, Moleküler benzetim
Sayfa Adedi : 214
Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN
İkinci Danışman : Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

DEVELOPMENT OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURED HYBRID
COMPOSITE MATERIALS AND HYDROGEN STORAGE CHARACTERISTICS

(Ph.D. Thesis)

Zeynel ÖZTÜRK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2015

ABSTRACT

Hydrogen energy system is one of the alternative energy system became prominent with the increment of energy demand of the World. New efficient storage material development and determination of their storage performances had been worked for hydrogen storage which is an important stage of this system. Metal-organic framework structured compounds and their composites had been screened as a candidate against physical hydrogen storage materials with their costs and capacities. Hence, 1,10 phenanthroline and diethyl nicotinamide ligands involving cobalt, iron, copper, zinc and nickel transition metal with trimesic acid and terephthalic acid were synthesized in standard temperature and pressure on the purpose of development new metal-organic materials conditions as a first stage. Then, the molecular structures of synthesized materials were clarified by using characteristic properties determined with thermal, FT-IR, solid state UV, elemental, powder-XRD and surface area analysis. In addition to that, Zn-Phen-TFA, Cu-Phen-TMA and Cu-Dena-TMA composites were prepared along with multi-walled carbon nano-tube, γ -zeolite and platinum loaded activated carbon additives. Similar characterization analyses were carried out for the composites as well. In the second stage, theoretical crystal structures of all samples were determined by using Rietveld refinement and energy minimization with the support of experimental powder-XRD and estimated molecular structures. In the third stage, Hydrogen storage capacities, surface areas and pore size distributions of the characterized materials and their composites were measured experimentally. Finally, the properties of the samples which were measured experimentally, determined theoretically and then the results were compared. Current results demonstrate that Cu-Phen-TMA and Cu-Dena-TMA have the highest hydrogen storage capacities with 2.65 and 2.58 weight percent of hydrogen storage performance as a result of analysis, simulation and measurements. On the other hand, 4 wt. % and 8 wt. % γ -zeolite additive contained Cu-Dena-TMA composites have the highest hydrogen storage capacities with 2.14 % and 2.12 wt. % consecutively at 77 K and 1 bar.

Science Code : 912.1.038
Key Words : MOF, Hydrogen storage, Molecular simulation
Page Number : 214
Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN
Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken yardım ve desteklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan danışmanım Prof. Dr. Göksel Özkan’a ayırdığı zaman ve harcadığı emek için teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışmalar kapsamında destek olan ikinci danışmanım Doç Dr. Abdurrahman Asan’a teşekkür ederim. Bilgi ve desteğiyle yanımda olan “Hitit Üniversitesi’nden” Doç Dr. Dursun Ali Köse’ye ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına yön vermeye yardımcı olan “Gazi Üniversitesi’nden” Prof. Dr. İrfan Ar ve Prof. Dr. Ali Dişli hocalarıma teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince yanımda olan eşim Banu Öztürk’e, destekleriyle manevi olarak yanımda olan aileme, Hitit Üniversitesi’ndeki tüm hocalarıma ayrı ayrı teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımı MUH19001.14.003 kodlu bilimsel araştırma projesi ile destekleyen Hitit Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ SİSTEMİ.....	5
2.1. Hidrojen Enerjisi Sisteminin Avantaj ve Dezavantajları	6
2.2. Hidrojen ve Üretimi	6
2.2.1. Buharla yeniden yapılandırma ile hidrojen üretimi	7
2.2.2. Kısmi oksidasyon ile hidrojen üretimi.....	7
2.2.3. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi	8
2.2.4. Termokatalitik yöntem ile hidrojen üretimi.....	8
2.2.5. Biyokimyasal hidrojen üretim yöntemi	8
2.2.6. Suyun termal parçalanması ile hidrojen üretimi	9
2.3. Hidrojen-Enerji Dönüşümü.....	9
2.3.1. İçten yanmalı motorlarda yakma	9
2.3.2. Yakıt hücreleri	10

	Sayfa
2.4. Hidrojenin Depolanması	11
2.4.1. Gaz fazda depolama	12
2.4.2. Sıvı fazda depolama	12
2.4.3. Katı fazda depolama	12
3. METAL ORGANİK KAFES YAPILI BİLEŞİKLER.....	15
3.1. MOF Yapılı Bileşiklerin Sentez Yöntemleri	20
3.1.1. Oda sıcaklığı (normal şartlar) sentez yöntemi	20
3.1.2. Solvothermal sentez yöntemi	23
3.2. MOF Yapılı Bileşiklerin Kompozitleri	25
3.3. Bazı MOF Yapılı Bileşikler ve MOF Kompozitlerinin Hidrojen Depolama Performansları	26
4. ADSORPSİYON	31
4.1. Kimyasal Adsorpsiyon	31
4.2. Fiziksel Adsorpsiyon	31
4.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Yüzey Alanı	33
5. MOLEKÜLER BENZETİM VE GAZ DEPOLAMA UYGULAMALARI	37
5.1. Geometri Optimizasyonu ve Teorik Kristal Yapı Eldesi	38
5.1.1. Geometri optimizasyonu	38
5.1.2. Teorik kristal yapı eldesi	39
5.2. Gaz Depolama Uygulamaları	42
6. MATERYAL VE METOT	45
6.1. Metal-Organik Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonları	45
6.1.1. Örneklerin sentezi	46

	Sayfa
6.1.2. Örneklerin karakteristik analizleri	47
6.2. Kompozit Hazırlama ve Karakterizasyonu	55
6.2.1. Kompozit hazırlama deneyinin yapılışı	56
6.2.2. Kompozitlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi	56
6.3. Hidrojen Depolama Performansı Ölçümleri ve Benzetimleri.....	60
6.3.1. Hidrojen depolama performansı ölçümleri	60
6.3.2. Teorik hidrojen depolama benzetimleri	60
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
7.1. Metal-Organik Yapılı Bileşiklerin Karakterizasyonları ve Moleküler/Kristal Yapılarının Benzetimlerle Belirlenmesi	63
7.1.1. TFA-Phen serisi (ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A).....	63
7.1.2. TMA-Phen serisi (ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A)	82
7.1.3. TMA-Dena serisi (ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A).....	99
7.2. Metal-Organik Yapılı Bileşiklerin Kompozitlerinin Karakterizasyonu ve Benzetimlerle Modellerin Oluşturulması	116
7.2.1. Zn-TFA-Phen (ZOMOF-3) ve kompozitlerinin karakterizasyonu ve benzetim modelleri	116
7.2.2. Cu-TMA-Phen (ZOMOF06) ve kompozitlerinin karakterizasyonu ve benzetim modelleri	123
7.2.3. Cu-TMA-Dena (ZOMOF14) ve kompozitlerinin karakterizasyonu ve benzetim modelleri.....	130
7.3. Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Deneysel ve Benzetimlerle Belirlenmesi .	136
7.3.1. Deneysel hidrojen depolama kapasiteleri	136
7.3.2. Benzetim tekniği ile teorik hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ve karakteristiğinin belirlenmesi	143
8. SONUÇLAR	151
9. ÖNERİLER	157

	Sayfa
KAYNAKLAR	159
EKLER.....	177
EK-1. Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları	178
EK-2. Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri.....	187
EK-3. Başlangıç maddelerinin toz-XRD spektrumları	194
EK-4. Sentezlenen örneklerin hesaplanan kristal parametreleri	194
EK-5. Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları	196
ÖZGEÇMİŞ	210

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Bazı tek ligand metal-organik bileşiklerin 77 K ve 1 bar basınçta hidrojen depolama performansları.....	27
Çizelge 3.2. Bazı karışık ligand metal-organik bileşiklerin 77 K ve 1 bar basınçta hidrojen depolama performansları.....	28
Çizelge 4.1. Gaz depolama hesaplama yöntemleri ve aralıkları.....	35
Çizelge 5.1. Bazı seti grupları ve baz setleri.....	39
Çizelge 6.1. Örneklerin sentezi kullanılan kimyasal maddeler.....	45
Çizelge 6.2. Sentezlenen örneklerin içerikleri ve kodları.....	46
Çizelge 6.3. Kompozitlerin kodları ve içerikleri ve kısaltmaları.....	55
Çizelge 7.1. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A örneklerinin karakteristik FT-IR pikleri.....	65
Çizelge 7.2. ZOMOF-1, 2, 3, 4, 4A kodlu örneklerin elementel analiz sonuçları.....	69
Çizelge 7.3. TFA-Phen serisindeki örneklerin deneysel BET yüzey alanları.....	82
Çizelge 7.4. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerinin karakteristik FT-IR pikleri.....	84
Çizelge 7.5. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerinin elementel analiz sonuçları.....	87
Çizelge 7.6. TMA-Phen serisindeki örneklerin deneysel BET yüzey alanları.....	99
Çizelge 7.7. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin karakteristik FT-IR pikleri.....	101
Çizelge 7.8. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin elementel analiz sonuçları.....	104
Çizelge 7.9. TMA-Dena serisindeki örneklerin deneysel BET yüzey alanları.....	115
Çizelge 7.10. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin BET yüzey alanları.....	120
Çizelge 7.11. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin teorik ve deneysel BET yüzey alanları...	122
Çizelge 7.12. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin BET yüzey alanları.....	127
Çizelge 7.13. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin teorik ve deneysel BET yüzey alanları...	129

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.14. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin BET yüzey alanları.....	133
Çizelge 7.15. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin teorik ve deneysel BET yüzey alanları	136
Çizelge 7.16. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin hidrojen depoama ölçümü sonuçları	138
Çizelge 7.17. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin yüzey alanı ve hidrojen depoama kapasiteleri.....	140
Çizelge 7.18. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin yüzey alanı ve hidrojen depoama kapasiteleri.....	142
Çizelge 7.19. ZOMOF-3, ZOMOF-6 ve ZOMOF-14 kodlu örneklerin teorik ve deneysel yüzey alanı ve hidrojen depoama sonuçları	149

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Suyun yüksek sıcaklıkta termal parçalanması yaygın kullanımı aynalar ve odak noktası kule görünümü.	9
Şekil 2.2. PEM Yakıt Hücresi Şematik Gösterimi.....	11
Şekil 3.1. (a) Cu ve Cr metali içeren çark (paddle wheel) yapı, (b) iki Cu metali içeren çark yapı (c) $\text{Cu}_3\text{Cr}(\text{tstc})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ bileşiğinin moleküler görünümü. ...	16
Şekil 3.2. Bakır atomu etrafında koordine; a. üç 1,10 Fenantrolin, b. iki 1,10 Fenantrolin ve bir klor, c. koordine bir 1,10 Fenantrolin ve iki klor.....	16
Şekil 3.3. a. Kristal yapıyı oluşturan parça kompleksin moleküler görünümü, b. kristal yapı içerisinde hidrojen bağı etkileşimi.....	17
Şekil 3.4. a. 1,3,5-trikarboksilik asit 1,10-fenantrolin kadmiyum kompleksinin moleküler yapısı, b. kompleksin kristal yapısı.	18
Şekil 3.5. Erbiyum, 1,10-fenantrolin, benzofenon-4,4'-dikarboksilik asit kompleksi moleküler yapısı.	19
Şekil 3.6. 1,10-fenantrolin, tiofen-2,5-dikarboksilik asit, Cu(II) kompleksinin kristal yapısı.	20
Şekil 3.7. Oda sıcaklığı sentez yöntemi akım şeması	20
Şekil 3.8. MOF-74 bileşiğinin kristal yapısı.....	21
Şekil 3.9. 1,10-fenantrolin, benzilik asit kompleksi moleküler yapısı.....	22
Şekil 3.10. Solvotermal sentez yöntemi akım şeması.....	23
Şekil 3.11. Köprülenmiş ve köprülenmemiş MOF kompozitlerinin hidrojen depolama performansları.....	26
Şekil 4.1. Katı yüzeyine adsorplanan gaz miktarının mesafeyle ilişkisi.....	31
Şekil 4.2. İki partikül arasındaki potansiyel için tipik LJ eğrisi	32
Şekil 4.3. IUPAC izoterm tipleri.....	33
Şekil 6.1. Arıtma işleminde değiştirilecek değişkenler	54
Şekil 6.2. Kompozit hazırlama akış diyagramı	56
Şekil 6.3. AC modülü ile oluşturulan kompozit moleküler yapının görünümü.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 6.4. Hidrojen depolanmış kompozitin moleküler yapı görüntüsü	62
Şekil 7.1. TFA ve Phen içeren bileşiklerin reaksiyon şeması.....	64
Şekil 7.2. ZOMOF-1, 2 ve 3 kodlu örneklerinin FT-IR spektrumları	64
Şekil 7.3. ZOMOF-4 ve 4A kodlu örneklerinin FT-IR spektrumları	65
Şekil 7.4. ZOMOF-1 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	67
Şekil 7.5. ZOMOF-2 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	67
Şekil 7.6. ZOMOF-3 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	67
Şekil 7.7. ZOMOF-4 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	68
Şekil 7.8. ZOMOF-4A kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	68
Şekil 7.9. ZOMOF-1, 2, 3 ve 4 kodlu örneklerin moleküler yapıları	69
Şekil 7.10. ZOMOF-4A kodlu örneğin moleküler yapısı	70
Şekil 7.11. ZOMOF-1 kodlu örnek ısısal bozunma eğrileri	70
Şekil 7.12. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A kodlu örneklerin TGA eğrileri	71
Şekil 7.13. ZOMOF-1, 2 ve 3 kodlu örneklerin toz-XRD spektrumları.....	72
Şekil 7.14. ZOMOF-4 ve 4A kodlu örneklerin toz-XRD spektrumları	73
Şekil 7.15. ZOMOF-1 kodlu örneğin a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi	74
Şekil 7.16. ZOMOF-1 kodlu örnek arıtma sonucu deneysel/teorik toz-XRD spektrumları	74
Şekil 7.17. ZOMOF-1 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli	74
Şekil 7.18. ZOMOF-2 kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi	75
Şekil 7.19. ZOMOF-2 kodlu örnek arıtma sonucu deneysel/teorik toz-XRD spektrumları	75
Şekil 7.20. ZOMOF-2 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli	76

Şekil	Sayfa
Şekil 7.21. ZOMOF-3 kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi	76
Şekil 7.22. ZOMOF-3 kodlu örnek arıtma sonucu deneysel/teorik toz-XRD spektrumları	77
Şekil 7.23. ZOMOF-3 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli	77
Şekil 7.24. ZOMOF-4 kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi	78
Şekil 7.25. ZOMOF-4 kodlu örnek arıtma sonucu deneysel/teorik toz-XRD spektrumları	78
Şekil 7.26. ZOMOF-4 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli	78
Şekil 7.27. ZOMOF-4A kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi	79
Şekil 7.28. ZOMOF-4A kodlu örnek arıtma sonucu deneysel/teorik toz-XRD spektrumları	79
Şekil 7.29. ZOMOF-4A kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli	79
Şekil 7.30. TFA-Phen serisi örnekleri azot adsorpsiyon izotermi	80
Şekil 7.31. (a) ZOMOF-1, 3, 4 ve 4A (b) ZOMOF-2 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımları	81
Şekil 7.32. TMA ve Phen içeren bileşiklerin reaksiyon şeması	82
Şekil 7.33. ZOMOF-5, 6, 7 ve 8 kodlu örneklerin FT-IR spektrumları	83
Şekil 7.34. ZOMOF-8A kodlu örneğin FT-IR spektrumu	84
Şekil 7.35. ZOMOF-5 kodlu örneğin katı-UV spektrumu	85
Şekil 7.36. ZOMOF-6 kodlu örneğin katı-UV spektrumu	85
Şekil 7.37. ZOMOF-7 kodlu örneğin katı-UV spektrumu	86
Şekil 7.38. ZOMOF-8 kodlu örneğin katı-UV spektrumu	86
Şekil 7.39. ZOMOF-8A kodlu örneğin katı-UV spektrumu	86
Şekil 7.40. ZOMOF-5 ve 6 kodlu örneklerinin moleküler yapıları	87

Şekil	Sayfa
Şekil 7.41. ZOMOF-7, 8 ve 8A kodlu örneklerin moleküler yapıları	88
Şekil 7.42. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerinin TGA eğrileri	89
Şekil 7.43. ZOMOF-5, 6, 7 ve 8 kodlu örneklerinin XRD spektrumları	90
Şekil 7.44. ZOMOF-8A kodlu örneğin XRD spektrumu	91
Şekil 7.45. ZOMOF-5 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi ..	91
Şekil 7.46. ZOMOF-5 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	92
Şekil 7.47. ZOMOF-5 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	92
Şekil 7.48. ZOMOF-6 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi ..	92
Şekil 7.49. ZOMOF-6 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	93
Şekil 7.50. ZOMOF-6 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	93
Şekil 7.51. ZOMOF-7 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi ..	93
Şekil 7.52. ZOMOF-7 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	94
Şekil 7.53. ZOMOF-7 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	94
Şekil 7.54. ZOMOF-8 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi ..	94
Şekil 7.55. ZOMOF-8 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	95
Şekil 7.56. ZOMOF-8 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	95
Şekil 7.57. ZOMOF-8A kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi.	95
Şekil 7.58. ZOMOF-8A kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları.....	96
Şekil 7.59. ZOMOF-8A kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	96
Şekil 7.60. TMA-Phen serisi örnekleri azot adsorpsiyon izotermi.....	97
Şekil 7.61. (a) ZOMOF-5, 7, 8 ve 8A, (b) ZOMOF-6 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımı	98
Şekil 7.62. TMA ve Dena içeren bileşiklerin reaksiyon şeması	99
Şekil 7.63. ZOMOF-13, 14, 15 ve 16 kodlu örneklerin FT-IR spektrumları	100

Şekil	Sayfa
Şekil 7.64. ZOMOF-16A kodlu örneğin FT-IR spektrumu.....	101
Şekil 7.65. ZOMOF-13 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	102
Şekil 7.66. ZOMOF-14 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	102
Şekil 7.67. ZOMOF-15 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	103
Şekil 7.68. ZOMOF-16 kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	103
Şekil 7.69. ZOMOF-16A kodlu örneğin katı-UV spektrumu.....	103
Şekil 7.70. ZOMOF-13 ve 14 kodlu örneklerin moleküler yapıları	104
Şekil 7.71. ZOMOF-15, 16 ve 16A kodlu örneklerin moleküler yapıları	105
Şekil 7.72. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin TGA eğrileri	106
Şekil 7.73. ZOMOF-13 kodlu örneğin toz-XRD spektrumu	106
Şekil 7.74. ZOMOF-14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin toz-XRD spektrumları.....	107
Şekil 7.75. ZOMOF-13 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi..	108
Şekil 7.76. ZOMOF-13 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	108
Şekil 7.77. ZOMOF-13 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	109
Şekil 7.78. ZOMOF-14 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi .	109
Şekil 7.79. ZOMOF-14 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	109
Şekil 7.80. ZOMOF-14 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	110
Şekil 7.81. ZOMOF-15 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi..	110
Şekil 7.82. ZOMOF-15 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	110
Şekil 7.83. ZOMOF-15 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	111
Şekil 7.84. ZOMOF-16 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi .	111
Şekil 7.85. ZOMOF-16 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları	111
Şekil 7.86. ZOMOF-16 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	112

Şekil	Sayfa
Şekil 7.87. ZOMOF-16A kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi	112
Şekil 7.88. ZOMOF-16A kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları.....	112
Şekil 7.89. ZOMOF-16A kodlu örnek örgü teorik örgü modeli.....	113
Şekil 7.90. TMA-Dena serisi azot adsorpsiyon izotermeleri.....	114
Şekil 7.91. ZOMOF-13, 15 ve 16, (b) ZOMOF-14 ve 16 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımı	115
Şekil 7.92. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları	117
Şekil 7.93. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin toz-XRD spektrumları.....	118
Şekil 7.94. ZOMOF-3 moleküler orbitalleri (a) moleküler yapı, (b) HOMO ve (c) LUMO	120
Şekil 7.95. Kompozitlerin birim hücre yapıları (a) ZOMOF-3, (b) ZC1 ve (c) ZC2	121
Şekil 7.96. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2'nin teorik yapı azot adsorpsiyon eğrileri.....	122
Şekil 7.97. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2'nin teorik yapı gözenek boyutu dağılımları	122
Şekil 7.98. ZOMOF-6, ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin FT-IR spektrumları	124
Şekil 7.99. ZOMOF-6, ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin toz-XRD pikleri	125
Şekil 7.100. ZOMOF-6 moleküler orbitalleri (a) moleküler yapı, (b) HOMO ve (c) LUMO	127
Şekil 7.101. Adsorbanların birim hücre ve adsorplayıcı yüzeylerinin görünümü; (a) ZOMOF-6, (b) ZC13 ve (c) ZC14.....	128
Şekil 7.102. ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 teorik azot adsorpsiyon eğriler	128
Şekil 7.103. ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımları	129
Şekil 7.104. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları	130
Şekil 7.105. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin toz-XRD spektrum	131
Şekil 7.106. ZOMOF-14 moleküler orbitalleri (a) moleküler yapı, (b) HOMO ve (c) LUMO	134

Şekil	Sayfa
Şekil 7.107. ZC20 örneğinin oluşturulan birim hücresi.....	134
Şekil 7.108. ZOMOF14, ZC19 ve ZC20 teorik azot adsorpsiyon eğrileri	135
Şekil 7.109. ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımları.....	135
Şekil 7.110. ZOMOF-6 kodlu örneğin aktivasyon hidrojen depolama eğrileri.....	137
Şekil 7.111. ZOMOF-3, ZC1, ZC2, ZC5 ve ZC6 örneklerinin hidrojen depolama eğrileri.....	138
Şekil 7.112. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 birim hacim depolayıcıda depolanan hidrojen eğrileri.....	139
Şekil 7.113. ZOMOF06, ZC9, ZC10, ZC14 ve ZC15 hidrojen depolama eğrileri.....	141
Şekil 7.114. ZOMOF-14, ZC17, ZC18,ZC19,ZC20, ZC21, ZC22 örneklerinin hidrojen depolama eğrileri.....	142
Şekil 7.115. ZOMOF-3 yüzeylerine yaklaşan hidrojen moleküllerinin benzetim görünümü.....	143
Şekil 7.116. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 kodlu örneklerin teorik ve deneysel hidrojen depolama eğrileri	144
Şekil 7.117. ZC13 birim hücreye yerleşen hidrojenlerin pozisyonları gösterimi	145
Şekil 7.118. ZOMOF06, ZC13 ve ZC14 için teorik hidrojen depolama eğrileri.....	146
Şekil 7.119. ZC20 örneğinin içerisindeki hidrojen moleküllerinin pozisyonları (a) genel görünüm, (b) LUMO etrafındaki ve (c) HOMO etrafındaki görünümler.....	148
Şekil 7.120. ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 kodlu örneklerin teorik ve deneysel hidrojen adsorpsiyon izotermi	149

RESİMLER LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Materials Studio Reflex modülü ve araçları ekran görüntüsü	49
Resim 6.2. İndeksleme işlemi sonucu ekran görünümü	50
Resim 6.3. Moleküler yapı geometri optimizasyonu için MS DMol ³ ekran görüntüsü	51
Resim 6.4. Moleküler yapı için kristal sistemi oluşturulması ekran görüntüsü.....	52
Resim 6.5. MS yazılımı kristal yapı arıtma işlemi ekran görünümü	53
Resim 6.6. Arıtma işlemi sonucu teorik kristal yapı ve deneysel/teorik toz-XRD spektrumları ekran görünümü	54
Resim 6.7. Amorphous Cell modülü, ekran görüntüsü.....	59
Resim 6.8. MS yazılımı Sorption modülü ekran görüntüsü.....	61
Resim 7.1. ZOMOF-3 kodlu örnek SEM görüntüleri.....	119
Resim 7.2. ZC1 kodlu örnek SEM görüntüleri	119
Resim 7.3. ZC2 kodlu örnek SEM görüntüleri	119
Resim 7.4. ZOMOF-6 kodlu örneğin SEM görüntüleri.....	126
Resim 7.5. ZC13 kodlu örneğin SEM görüntüleri	126
Resim 7.6. ZC14 kodlu örneğin SEM görüntüleri	126
Resim 7.7. ZOMOF-14 kodlu örneğin SEM görüntüsü	132
Resim 7.8. ZC19 kodlu örneğin SEM görüntüsü.....	132
Resim 7.9. ZC20 kodlu örneğin SEM görüntüsü.....	133

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
γ	Yüzey gerilimi
w_i	Ağırlık fonksiyonu
ϵ	Potansiyel enerjinin yerel minimum değeri
σ	Moleküller arası etkileşim enerjisinin sıfır olduğu uzaklık
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/kmol
$\Delta Q_{FWHM,i}$	Q boşluğundaki tam genişlik yarım maksimumu FWHM
a	Gaz depolayan maddenin analizde kullanılan miktarı
D	Kırınım (diffraction) 2 teta açısı
N	Avogadro sayısı
P	Denge basıncı
P_0	Doygun buhar basıncı
$Q_{obs,i}$	Deneysel veriden belirlenen i'inci pik pozisyonu
$Q_{closest,calc,i}$	Belirlenen i'inci pike en yakın hesaplanan pik pozisyonu
r	Moleküller arası mesafe (partikül merkezleri arası)
r	Gözenek çapı
R	İdeal gaz sabiti
R_p	R-Faktör
R_{wp}	Ağırlık profilli R-Faktör
$R_{wp}^{w/o\ bck}$	Arka plan düzeltilmiş (background corrected) R-faktörü
s	Adsorplanan gaz kesit alanı
t	Angström cinsinden tabaka kalınlığı
V	İki atom veya molekül arasındaki enerji
V_m	Molar hacim
V_m	Tek tabakada adsorplanan gaz miktarı
V_{liq}	Adsorplanan sıvı hacmi
vdW	Van der Waals

Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	Brauner-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joynes-Halenda
CNT	Karbon nano tüp
Dena	N,N dietil nikotin amid
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DMF	Dimetil formamit
DMYH	Direkt metanol yakıt hücresi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EA	Elementel analiz
EKYH	Erimmiş karbonat yakıt hücresi
FAYH	Fosforik asit yakıt hücresi
FF	Kuvvet alanı
FT-IR	Fourier transform infra red
GCMC	Grand canonical monte carlo
GO	Grafen oksit
HF	Hatree-Fock
HOMO	Yüksek doluluktaki moleküler orbital
IEA	Uluslararası enerji ajansı
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
LJ	Lennard Jonnes
LUMO	Düşük doluluktaki moleküler orbital
MC	Monte carlo
MHYH	Metal hidrür yakıt hücresi
MOF	Metal organik kafes
MS	Materials Studio
Mtoe	Milyon ton eşdeğeri petrol
MWCNT	Çok duvarlı karbon nano tüp
PEMFC	Proton değişiren membran yakıt hücresi
Phen	1,10 fenantrolin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SCF	Self consistence field

Kısaltmalar	Açıklamalar
SOFC	Katı oksit yakıt hücresi
TMA	Trimesik asit
TFA	Teraftalik asit
TGA	Termo-gravimetrik analiz
UV	Ultra viyole
XRD	X-Ray saçılım

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve endüstrileşme karşısında enerji ihtiyacı da sürekli artmaktadır. Mevcut doğal enerji kaynakları, tüketim hızı ve rezervler göz önünde bulundurulduğunda sürdürülebilirlikten uzaklaşmaktadır. Dolayısı ile uzun vadede zorunlu, kısa vadede ise gönüllü olarak alternatif enerji sistemleri ve kaynakları üzerinde çalışılmalıdır.

Mevcut enerji sistemleri, enerjinin fosil ve diğer kaynaklardan elde edilerek elektriğe dönüştürüldüğü, ihtiyaç duyulan yerlere enerji nakil hatları yardımıyla taşındığı ve gerekli enerji türüne tekrardan dönüştürüldüğü sistemleridir. Bu enerji sistemleri, fosil kaynaklara bağımlılığı, yüksek miktarda depolanamıyor olması, enerji nakil hatlarına ihtiyaç duyulması ve yenilenebilir olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Elektrik ve fosil tabanlı kaynakların kullanıldığı bu sistemler yerine önerilen bazı alternatif enerji sistemlerine örnek olarak, nükleer enerji, ısı pompaları, biyolojik sistemler, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi ve hidrojen enerjisi sistemi verilebilir.

Alternatif enerji sistemleri arasında hidrojen enerjisi sistemi dünyadaki rezervi ve çevreci özelliğiyle en iyi adaylardan bir tanesi olarak gösterilmektedir. Hidrojen enerjisi sistemi, hidrojenin yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, etkin depolanması-taşıması ve istenilen enerji türüne dönüştürülmesi kısımlarından oluşmaktadır. Hidrojen enerjisi sisteminin yaygınlaşabilmesi ve daha verimli olarak işletilebilmesi için daha verimli hidrojen üretimi, hidrojenden enerji dönüşümü verimliliği ve etkin depolama maliyeti problemleri minimize edilmeli veya giderilmelidir.

Hidrojen depolayıcıları, depolama işleminden sonra hidrojenin formuna göre sınıflandırmak mümkündür. Hidrojen, gaz formunda çelik veya kompozit tüplerde, sıvı formda organik sıvılar veya sıvılaştırılmış hidrojen olarak, katı formda kimyasal veya fiziksel olarak depolanabilmektedir. Katı formda kimyasal olarak hidrojenin depolandığı sistemlerden öne çıkan bazıları metal hidrür veya borat sistemidir. Yüksek miktarda hidrojenin depolanabildiği bu sistemlerin en büyük dezavantajları, tekrar kullanılabilirlik, ömür ve hidrojenin boşaltılması için gerekli enerjidir. Fiziksel olarak zayıf van der Waals etkileşimleri ile hidrojenin depolanabildiği karbon nano-tüp (CNT), metal organik kafes (MOF) yapıları bileşikler veya farklı katkı maddeleriyle hazırlanmış kompozitleri, uzun ömür, tekrar kullanılabilirlik ve düşük sıcaklıkta dolum/boşaltım gibi avantajlarla öne çıkmaktadır.

MOF yapılı bileşikler farklı kimyasal bileşimlerle yeni depolayıcıların hazırlanabiliyor olması ve kompozit hazırlamak amacıyla kolay katkılanabilirliği ile tercih edilmektedir.

Günümüzde fosil yakıtların reformasyonu, yüksek performanslı elektroliz ve suyun termal parçalanması gibi tekniklerle üretilen hidrojen mevcut teknolojilerle yaygın olarak basınçlı tüplerde veya sıvılaştırılmış formda tanklarda depolanmaktadır. Hidrojenin sıvılaştırılarak depolanması için gerekli enerji, hidrojen elde edilebilecek enerjinin yaklaşık yüzde kırklık kısmına karşılık geldiği için çok verimli ve tercih edilen bir depolama tekniği değildir. Diğer yandan, basınçlı tüplerde depolanan hidrojen miktarı oldukça az ve depolama ünitesi ağırlığı hesaba katıldığında kütlese depolama miktarı oldukça azdır. Tüm bu şartlar altında yeni depolama sistemleri veya depolayıcılar geliştirilmesi öncelikle hidrojenin etkin depolanabilmesini sağlayacaktır. Sonrasında, hidrojen enerjisi sisteminin yaygın kullanılabilirliği sağlanabilecektir. Kısacası sürdürülebilir enerji için alternatif enerji sistemlerinden en büyük adaylardan biri hidrojen enerji sistemi için hidrojenin depolanması oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, hidrojenin etkin depolanabileceği ortamlarda kullanılmak üzere metal organik çerçeveli malzemeler ve kompozitlerinin geliştirilmesi ve bunların hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, hidrojen katı formda adsorpsiyonla depolanabilirliği, sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu, katkı maddeleriyle oluşturdukları kompozitlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonları, hidrojen depolama performansları belirlenmiştir. Bunların yanında, sentezlenen ve katkı maddeleriyle karıştırılarak elde edilen kompozitlerin fiziksel ve/veya kimyasal karakteristik bilgilerinin, hidrojen depolama karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla moleküler benzetim hesaplamaları Materials Studio paket programı modülleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Araştırma ilk olarak, daha önce sentezlenmemiş 1,10 fenantrolin (Phen) ve N,N dietil nikotinamid (Dena) içeren, kobalt, demir, bakır, çinko ve nikel geçiş metallerinin trimesik (TMA) ve teraftalik (TFA) asit kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezler, normal koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezlenen bileşiklerin moleküler yapılarının belirlenmesi için, termal (TGA), FT-IR, katı hal UV, elementel (EA), toz XRD ve yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Ardından, moleküler yapıları belirlenmiş Zn-Phen-TFA (ZOMOF-3), Cu-Phen-TMA (ZOMOF-6) ve Cu-Dena-TMA (ZOMOF-14) bileşiklerinin,

çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT), y-zeolit ve platin yüklü aktif karbon katkı maddeleriyle kompozitleri hazırlanıp FT-IR, toz-XRD ve SEM analizleriyle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların ikinci aşamasında tüm örneklerin teorik kristal yapıları, toz-XRD ve deneysel olarak belirlenen moleküler yapılar yardımıyla rietvel arıtma yöntemine göre belirlenmiştir. Daha sonra, teorik kristal yapıların deneysel yapılarla farklılıklarının ifade edildiği Rwp değerleri belirlenerek yapısal analizler tamamlanmıştır. Üçüncü aşama olarak, seçilen üç örnek ve kompozitlerinin hidrojen depolama kapasiteleri, yüzey alanları ve gözenek dağılımları deneysel olarak, 77 K ve 0-1 relatif basınç aralığında gerçekleştirilen hidrojen ve azot adsorpsiyon verileri yardımıyla, BET ve BJH teoremleri kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmaların son aşamasında, benzetimlerle modelleri oluşturulan örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri, yüzey alanları ve gözenek dağılımları Monte Carlo (MC) benzetimleriyle, deneysel ölçümlerle aynı şartlar için hesaplanmıştır. Sonuçlar birlikte değerlendirilip çalışmalar tamamlanmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ SİSTEMİ

Birincil enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretilip, bunun gereksinim duyulan yere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerjisi sistemi diğer adıyla “hidrojen ekonomisi” denir [1]. Hidrojen ekonomisinin en büyük avantajı büyük miktarlarda depolanamayan enerjinin bu sistemle depolanabilir hale gelmesidir. Bu sayede rüzgar ve güneş gibi birincil enerji kaynakları daha verimli ve sürekli kullanılabilir hale gelmektedir. Veziroğlu’na göre hidrojen enerjisi sistemi diğer yakıtlara bağımlılığı azaltarak, ülkelerin ekonomisine katkıda bulunacak ve enerji için çıkan savaşların sonlanmasına neden olacaktır [2]. Diğer yandan hidrojen enerjisi sisteminde, enerji çevrimleri sonucu ortaya sadece su buharı ve enerji çıkıyor olması sayesinde büyük felaketlere sebep olabilecek küresel ısınma etkisinin artık problem olmayacağı öngörülmektedir. Sistemin kullanılmasıyla kısa vadede enerji çeşitliliğinin artması, ülkelerin dışa bağımlılığını azaltacağı öngörülebilmektedir. Uygun hidrojen depolama ortamları kullanılmasıyla çok daha güvenli ve az kayıpla enerji transferi gerçekleştirilebilir.

Ekonomi ve Danışmanlık Strateji Hizmetleri (ESDH) şirketinin verilerine göre 2010 yılı dünya toplam araç sayısı 829 milyon, 2025 yılı tahmin değerinin ise 1 milyar 180 milyon adet olacağı rapor edilmiştir [3]. Bu rakamların büyüklüğü düşünüldüğünde sadece otomobiller için gerekli enerji ihtiyacı ve mevcut fosil yakıtlarla oluşabilecek gaz emisyonları yüksek rakamlara ulaşmaktadır. Buna göre enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar yerine hidrojenin kullanılması dünya çapında fayda sağlayacaktır.

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)’na göre, tüm dünya için enerji ihtiyacının 2035 yılında 18000 milyon ton eşdeğeri petrol (Mtoe) olacağı tahmin edilmektedir [4]. Avrupa Birliği EU-27 ülkeleri brüt enerji tüketiminin 2008 yılı için dünya enerji tüketiminin % 8,4’ü olduğu ve bu miktarın 2030 yılında yaklaşık 2 katına çıkacağı belirtilmiştir (2010 yılı için Eurostat’ın yaptığı istatistikte ise % 15 olarak verilmiştir) [5]. Eurostat istatistik, 2010 yılında EU-27 ülkelerinin toplam 1168,63 Mtoe’luk enerji tüketiminin %33’ünü ulaşımda tükettiği ve ulaşımın lider tüketim alanı olduğu, endüstrinin ise toplam tüketimin % 27’sini kapsayarak ikinci sırada yer aldığını rapor etmiştir [6]. Türkiye’de ise 2010 yılı toplam enerji kullanımı yaklaşık 83 Mtoe iken, ulaşımın sanayi ve konut ihtiyacından sonra % 18’lik payla üçüncü sırada yer aldığı bildirilmiştir [7]. Eğer şu anki durum değişmezse, kullandığı enerjinin yarısından fazlasını ithal eden Avrupa’nın fosil yakıt ithalatının, 2030 yılından

itibaren ekonomik açıdan Avrupa Birliği için büyük problem olacağı ifade edilmektedir [5]. Bazı araştırmacı ve kuruluşlara göre hidrojen enerjisi sisteminin tüm bu enerji problemlerini karşılayabilecek potansiyele sahip olduğu görüşünü savunmaktadırlar.

2.1. Hidrojen Enerjisi Sisteminin Avantaj ve Dezavantajları

Elektrikle kıyaslandığında hidrojen enerjisi sisteminin en büyük üstünlüğü enerji taşıyıcı olarak yüksek miktarlarda depolanabilirliğidir. Buna karşın hidrojenin moleküler olarak saklanması ve taşınması zor ve pahalıdır [8]. Hidrolik, rüzgar ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynaklarının elektrik enerjisi olarak büyük ölçekli depolanması mümkün değildir. Ancak birincil enerji kaynakları hidrojen üretiminde kullanılarak depolanmış olacaktır. Dolayısıyla hidrojen enerji taşıyıcısı olarak kullanılmış olacaktır.

Hidrojen ekonomisinin en büyük dezavantajı, mevcut teknoloji ile maliyetinin yüksek olmasıdır. Taşıma ve depolama problemlerinin henüz ortadan kaldırılamamış olması diğer dezavantajlarından. Sistemin dezavantajlarına rağmen artan enerji ihtiyacı ve azalan fosil yakıt rezervleri mevcut enerji birim maliyetini artırmaktadır. Dolayısı ile hiçbir teknolojik gelişme olmaması durumunda bile hidrojen enerjisi sistemi kritik noktadan itibaren mevcut sistemin alternatifi olarak yer alabileceğini düşünmek yanlış olmaz. Hidrojen enerji sistemi diğer adıyla hidrojen ekonomisi üç kısımdan oluşur. Bunlar; hidrojenin üretilmesi, enerji dönüşümü, depolanması ve taşınmasıdır [9].

2.2. Hidrojen ve Üretimi

Hidrojen, element sembolü H, atom sayısı 1 olan ametaldir ve normal şartlarda renksiz, kokusuz, oldukça yanıcı, biatomik bir gazdır. Yoğunluğu 0°C ve 101,325 kPa basınçta $8,988 \times 10^{-5}$ g/cm³, erime noktası -259,14°C ve kaynama noktası -252,87°C'dir. Kendiliğinden alevlenme sıcaklığı 565,5°C, alt ve üst ısı değerleri sırasıyla 120,7 ve 140,9 MJ/kg'dır [10]. Hidrojen sanayide birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; ticari gübrelerde azot bağlanmasında [11], katı ve sıvı yağların doyurulmasında (hidrojenasyon) [12], desülfürizasyon ve hidrokraking işlemlerinde [13, 14], ileri soğutma sistemlerinde [15], enerji taşıyıcısı-yakıt olarak yakıt pilleri ve içten yanmalı motorlarda kullanılmaktadır [16, 17, 18].

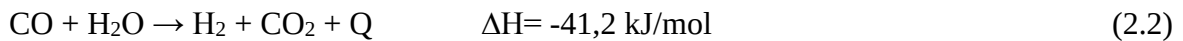
Hidrojen doğada saf halde bulunmamaktadır ancak günümüzde ticari olarak birçok yöntemle üretilmektedir. Yaygın olarak rafinerilerinde petrol türevlerinden yeniden yapılandırılarak (reformasyon) üretilmektedir. Reformasyon, kısmi oksidasyon ve elektroliz en çok bilinen hidrojen üretim teknikleri arasında yer almaktadır.

2.2.1. Buharla yeniden yapılandırma ile hidrojen üretimi

Hidrojen zengin kömür, doğalgaz, metanol ve biyogaz gibi fosil yakıtlar kullanılarak hidrojen elde edilen bu yöntemle ticari hidrojen üretiminin % 50'si karşılanmaktadır [19]. Yaygın olarak metan kullanılan yöntemin ismi metanın buharla yeniden yapılandırılması (SMR; steam methane reforming) olarak ta bilinmektedir. Bu yöntemle göre yüksek sıcaklıktaki buhar (700-1100°C) metan ile 3-25 bar basınçlarda katalizörlü ortamda etkileşerek Eş. 2.1'de verilen reaksiyona göre hidrojen, karbon monoksit ve genellikle az miktarda karbon dioksit oluşturur [20].

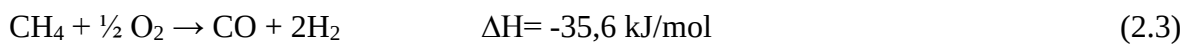


Daha fazla hidrojen elde etmek için Eş. 2.2'deki su gaz değişimi reaksiyonuyla karbon monoksit ve su buharı tepkimeye sokularak hidrojen ve karbon dioksit elde edilir. Bu reaksiyon katalizörler sayesinde düşük sıcaklıklarda yüksek verimlerle gerçekleştirilebilmektedir [21].



2.2.2. Kısmi oksidasyon ile hidrojen üretimi

Buharla yeniden yapılandırma yöntemindeki başlangıç reaksiyonunda su ve metanın reaksiyonunun endotermik olmasından dolayı alternatif olarak gelişen kısmi oksidasyon yöntemine göre hidrojen zengin yakıtın (CH₄ gibi) stokiometrik oranın altında oksidasyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonuna (Eş. 2.3) göre gerçekleşmektedir [22].



Kısmi oksidasyon, reaksiyon kinetiği (katalizör cinsine bağlı olarak); sıcaklık, giren gazların kompozisyonu ve çalışma basıncına bağlıdır [23].

2.2.3. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi

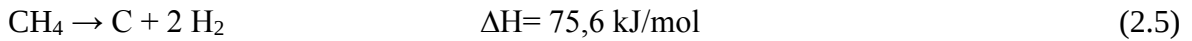
Oldukça eski dönemlerden beri bilinen bu yöneme göre elektrik enerjisi yardımıyla su elektroliz edilerek hidrojen üretilmektedir (Eş. 2.4).



Suyun elektrolizi ile sudan yüksek saflıkta H_2 ve O_2 elde edilir. Buharlaşma kaybı ihmal edilirse normal şartlarda 1 lt sudan 0,09kg H_2 elde edilebilmektedir. Bu yöntemde saf su iletkenliğinin çok az olması nedeniyle genellikle kullanılmaz. Bunun yerine yüksek sıcaklık ve alkali ortam elektroliz teknikleri daha yaygın olarak tercih edilmektedir [24, 25]. Saf hidrojen üretilen bu yöntemin en büyük dezavantajı yüksek elektrik maliyetleridir. Ancak yenilenebilir kaynaklar (rüzgar ve güneş gibi) kullanılması durumunda verimli olarak kullanılabilir [26].

2.2.4. Termokatalitik yöntem ile hidrojen üretimi

Termokatalitik bozunma veya metanın termal bozunması (kraking) diye adlandırılan yöntemde hidrojen zengin yakıtta enerji verilerek saf nano karbon ve hidrojen gazı elde edilebilmektedir. Metan gazı kullanılan termokatalitik hidrojen üretim rekasyonu tek basamakta (Eş. 2.5) gerçekleşir [27].



Farklı katalizörler yardımıyla dönüşüm verimi ve çalışma parametreleri değiştirilebilen yöntemin en büyük avantajı yüksek saflıkta hidrojen üretilmesi ve yan ürün olarak oluşan karbonun da ticari öneme sahip olmasıdır [28].

2.2.5. Biyokimyasal hidrojen üretim yöntemi

Bu yöneme göre, hidrokarbonların bakteriler yardımıyla bozunması sağlanarak hidrojen üretimi gerçekleştirilir. Yapay/doğal gün ışığı kullanılarak veya ışıksız ortamda hidrojen üretmek mümkündür. Bazı bakterilerin kilogram başına günlük 3 m^3 hidrojen üretebildikleri bildirilmiştir [29, 30].

Biyokimyasal süreçlerden bazılarında hidrojen üretmek için güneş enerjisi kullanılarak yan ürün olarak oksijen üretilmektedir. Bu haliyle yöntem, doğal süreçlerden ağacın gerçekleştirdiği fotosenteze benzer şekilde çalışmaktadır [31].

2.2.6. Suyun termal parçalanması ile hidrojen üretimi

Su buharı 2500°C nin üzerinde hidrojen ve oksijene parçalanır. Termal parçalanma, moleküllerinin ısı etkisi ile atomlarına ayrışıp hidrojen üretilmesi esasına dayanır. Oluşan gazlar fırının içine yerleştirilen gaz seçici seramik membranlar sayesinde kolaylıkla birbirinden ayrılırlar [32]. Bu yöntemin en bilinen uygulaması güneş ısınlarının aynalarla tek noktada toplanmasıyla yüksek sıcaklık elde edilmesi (Şekil 2.1) ve bu sıcaklıkta suyun parçalanması şeklindedir [33].



Şekil 2.1. Suyun yüksek sıcaklıkta termal parçalanması yaygın kullanımı aynalar ve odak noktası kule görünümü

2.3. Hidrojen-Enerji Dönüşümü

Enerji taşıyıcı olarak nitelendirilen hidrojen kullanılarak tekrar enerji elde edilmesi iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar; içten yanmalı motorlarda yakılması ve yakıt hücrelerinde elektrokimyasal oksidasyonudur.

2.3.1. İçten yanmalı motorlarda yakma

İçten yanmalı motorlarda özellikle sıfır-emisyon özelliğiyle ön plana çıkan hidrojenin yakıt olarak kullanılması mümkündür. Bu yöntemle göre hidrojen içten yanmalı motorlara doğal gaz veya sıvı petrol gazına benzer şekilde beslenerek motordan güç elde edilebilir. Elde

edilen mekanik enerji sayesinde otomobiller hareket ettirilebilir veya istenirse elektrik üretilir. Özellikle petrol veya türevi gazlarla çalışan arabaların ufak modifikasyonlarla hidrojenle çalışabilir hale gelmeleri bu dönüşüm yönteminin önemini artırmaktadır. Diğer yandan, bu dönüşüm yönteminin en büyük dezavantajı enerji kayıpları ve düşük verimdir [34].

2.3.2. Yakıt hücreleri

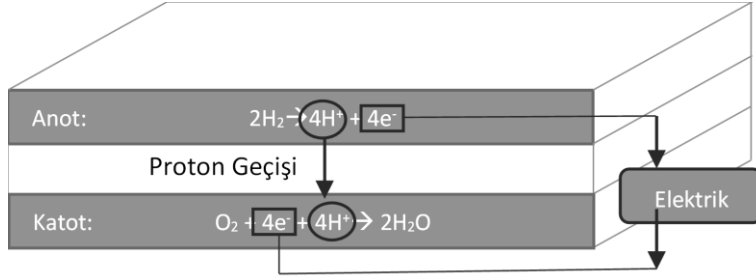
Hidrojen enerji dönüşümünde en popüler yöntemlerden bir diğeri de yakıt hücrelerinin kullanımıdır. Yakıt hücreleri, özellikle içten yanmalı motorlarda enerji dönüşümüne kıyasla üstünlükleri oldukça fazladır. Yakıt hücreleri diğer enerji dönüşümü proseslerinden termik santraller, doğal gaz çevrim santralleri gibi uygulamalara göre de daha yüksek termodinamik verime sahiptirler [35, 36].

En çok bilinen yakıt hücre türleri, proton iletken membranlı yakıt hücreleri (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEM-FC), katı oksit yakıt hücreleri (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) ve diğerleridir.

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri

PEM yakıt hücreleri küçük ve orta boyutlu, portatif olarak kullanılabilirlerinden dolayı özellikle otomobiller gibi mobil uygulamalar için uygun ve tercih edilir olarak nitelendirilebilirler.

Yakıt olarak yüksek saflıkta hidrojen, oksitleyici olarak hava veya oksijen kullanılabilen bu yakıt hücresi türü Şekil 2.2’de gösterildiği gibi anot ve katot reaksiyonlarıyla dış devreden elektronların akması, dolayısı ile elektrik üretilmesi prensibine göre çalışır. Şekil 2.2’de şematik gösterilen birim hücrelerin seri bağlanmasıyla yüksek güçler üretebilen yakıt hücresi sistemleri oluşturulabilmektedir. Yaklaşık % 50 termal verime sahip PEM yakıt hücreleri yakıt ve bileşenlerinin modifikasyonlarıyla yaklaşık % 75 termal verimliliğe kadar çıkabilmektedir [36, 37].



Şekil 2.2. PEM yakıt hücresi şematik gösterimi

Katı oksit yakıt hücreleri

Katı oksit yakıt hücreleri PEM yakıt hücrelerinin aksine daha büyük, daha yüksek sıcaklıklarda çalışan sistemlerdir. Yüksek güç üretebilmeleri ve yerleşik olarak kullanılmaları, jeneratör ve güç kaynakları gibi kullanımına olanak sağlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından bileşenleri seramik esastır. PEM yakıt hücrelerine göre daha yüksek termal verimle çalışan bu tür yakıt hücreleri, yakıt ve parçalarının modifikasyonlarıyla daha yüksek termal verimlere çıkabilmektedirler [36, 38]. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) sisteminin termal verimi elde edilen yüksek çalışma sıcaklığının ısı değıştirici ekipmanlarla değlendirilmesiyle daha da artırılabilir [39].

Bilinen diğr bazı yakıt hücreleri; metal hidrür yakıt hücresi (MHYH), biyolojik (mikrobiyal) yakıt hücresi, fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), alkali yakıt, direk metanol yakıt hücresi (DMYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), direk karbon yakıt hücresi, elektro galvanik yakıt hücresi, çinko hava hücresi [40, 41, 42, 43] olarak sayılabilirler.

2.4. Hidrojenin Depolanması

Enerji taşıyıcısı hidrojenin küçük hacimlerde yüksek miktarlarda depolanabilmesi özellikle otomobil ve diğr mobil sistemlerde hidrojen enerjisi sisteminin kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Hidrojen standart basınç ve sıcaklıkta gaz iken yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda sıvılaşabilir, katı maddeler üzerinde kimyasal veya fiziksel olarak depolanabilir.

Diğr yakıtlara kıyaslandığında, 3 kg benzine eşdeğr enerji elde etmek için gerekli hidrojen miktarı kütsel olarak 1 kg iken, aynı enerji ancak 13000 normal litre hidrojenle sağlanabilmektedir [44]. Bu durumda hidrojenin depolanmasının önemi ortaya çıkmaktadır.

Hidrojen yaygın olarak gaz formda basınçlı tüplerde, sıvılaştırılmış olarak özel tanklarda ve katılar üzerinde kimyasal veya fiziksel olarak tutunarak depolanabilmektedir [45]. Özellikle fiziksel ve kimyasal olarak hidrojenin katılarda ve sıvılarda depolanabildiği birçok depolama malzemesi/ortamı mevcuttur ve bu alanda araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

2.4.1. Gaz fazda depolama

Hidrojen gaz fazında çelik, alaşım veya kompozit tanklarda depolanabilmektedir. Hidrojenin gaz formunda depolanıp taşındığı sistemler en eski ve yaygın kullanıma sahip depolama şeklidir. Bununla ilgili güvenlik basınçları, tüp malzemeleri, uygulama şekilleri ve benzeri durumlar için talimat ve standartlara uyularak kullanılmaktadırlar [46].

Uluslararası enerji ajansı hidrojen uygulama birliği (International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement; IEA-HIA) basınçlı hidrojen altyapı programı raporuna göre hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için farklı dolum istasyonları planlanmaktadır. Bu istasyonlar 35 MPa, 70 Mpa, 43,8 Mpa ve 87,5 Mpa basınçlarda çalışacak ve depolama işlemi özel bir şirket tarafından üretilen silindirik tüplerden olacaktır [47].

2.4.2. Sıvı fazda depolama

Doymamış hidrokarbonların hidrojenle doyurularak yeni bileşikler oluşturması vasıtasıyla gerçekleşen depolama sistemidir. Yadav ve Xu [48] sıvı fazda (çözelti fazında) hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$), amonyak boran (NH_3BH_3), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), asetik asit ($HCOOH$) ve hidrazin mono hidrat ($N_2H_4.H_2O$) gibi kimyasal bileşikler hidrojen içerikleri, alınabilir ve tekrar hidrojenle doyurulabilir oldukları için hidrojen depolayıcı olarak kullanılabilirliklerini bildirmişlerdir. Depolanan hidrojen, sıvı fazda devam gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla geri alınabilmekte ve uygun reaksiyonlarla hidrojenle doyurularak tekrar kullanılabilirler.

2.4.3. Katı fazda depolama

Katı fazda bulunan karbon nano tüp (CNT) ve metal-organik kafes (MOF) yapılar gibi maddelerin fiziksel veya metal hidrürlerinde olduğu gibi kimyasal tekniklerle içerlerine hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojenin, adsorplayıcılar içerisinde kimyasal bağ

yapmadan bulunmasına fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun en büyük avantajı uzun süre tekrar kullanılabilirliklerinin olmasıdır. Ayrıca adsorplanan hidrojenin tümüne yakını geri alınabilmektedir.

En yaygın kullanıma sahip hidrojen depolayıcı malzemeler metal hidrürler ve fiziksel hidrojen depolayıcılardır. Metal hidrürler arasında magnezyum hidrürleri ve bor hidrür bileşikler yüksek depolama performanslarıyla öne çıkmaktadır. Fiziksel hidrojen depolayıcılar arasında ise ayarlanabilir boşluklu ve kimyasal modifikasyona izin verebilen yapıları sayesinde yüksek hidrojen depolama performansına sahip metal-organik kafes (MOF; metal-organic framework) yapılar öne çıkmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabilen yapıları ve yüksek hidrojen depolama performanslarıyla karbon nano-tüp yapılarda oldukça popülerdir.

Metallerde hidrür olarak depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, ara metallerde veya alaşımlarda kimyasal olarak hidrürleri halinde depolanabilmektedir. Magnezyum metali diğerlerine kıyasla daha hafif olması nedeniyle hidrojen depolama amacıyla oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yüksek sıcaklıklarda farklı kimyasal yapıdaki bileşikler halinde bulunan magnezyum hidrürleri geri boşaltılabilir kütlece % 7'ye kadar hidrojen depolayabilmektedir [49]. Borlu metal hidrürleri ise değişik çalışma şartlarında toplam kütlece % 20'lere kadar hidrojen depoladıkları bildirilmiştir [50].

Zeolit ve aktif karbonda yüzey etkileşimli depolama

Fiziksel etkileşimlerle (van der Waals etkileşimleri veya adsorpsiyon) katı yüzeylerine hidrojenin depolanması, yüzey etkileşimli depolama olarak tanımlanmaktadır. Zeolitlerin çoğu, alümina silikat bazlı olup, mikro ve mezo gözenekliliğe sahip doğal ve/veya sentetik minerallerdir. Hidrojen depolama amacıyla kullanılmasını ilk olarak Weitkamp ve diğerleri [51] önermişlerdir. Daha sonralarda değişik modifikasyonlarla hidrojen depolama performansları artırılmaya çalışılmıştır [52]. Karbon bazlı hidrojen depolayıcıların en basiti olan aktif karbon genel anlamda iyi bir adsorbandır.

Karbon nanotüplerde yüzey etkileşimli depolama

Karbon nano-tüpler (Carbon Nano Tubes; CNTs) yüksek sıcaklıklardaki kararlılıkları ve tamamen geri alınabilir hidrojen depolama özellikleriyle   ne   kmaktadırlar. İlk olarak Ijima [53] tarafından grafitik karbondan üretilen CNT yapılar tek duvarlı, çift veya çok duvarlı olabilmektedirler. Hidrojen depolama haricinde de oldukça yaygın olarak kullanılan CNT yapılar katalitik metal modifikasyonlarıyla daha fazla hidrojen depolayabilmektedirler.

Metal-organik kafes yapılı bileşiklerde depolama

Metal-organik Kafes (Metal-organic framework; MOF) yapılı bileşikler, metal iyon veya merkezler içeren organik ligand koordinasyon bileşikleridir [8]. MOF yapılı bileşikler moleküler saflaştırma, heterojen kataliz ve özellikle hidrojenin ve bazı gazların depolanmasında   ne   kmaktadırlar [54, 55, 56].

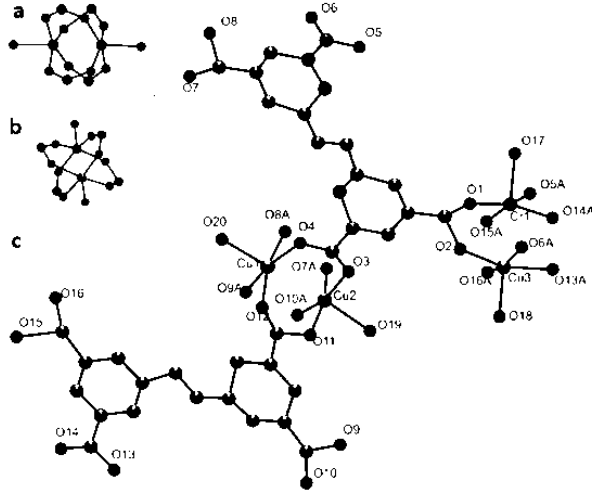
3. METAL ORGANİK KAFES YAPILI BİLEŞİKLER

Metal veya metal kümeleri ve organik ligandlar içeren metal-organik bileşikler farklı kristal yapılarında elde edilebilmektedirler. Metal veya metal kümeleri etrafında koordine olmuş gruplardan oluşan, hidrojen bağı ve van der Waals kuvvetleri gibi bağlarla bir arada bulunan moleküler kristaller oluşabilmektedir. Bunun yanında, moleküller arasında kovalent bağların oluşmasıyla bir, iki veya üç boyutlu kristal yapılar da oluşabilmektedir ve bu tür yapılar IUPAC'a göre metal organik kafes (MOF) yapılı bileşik olarak tanımlanmaktadır [57]. İlk olarak Yaghi ve diğerleri [58] tarafından kullanılan MOF terimi, araştırmacılar tarafından kullanılmış veya kendilerine göre yeniden düzenlenmiştir. Ağsı MOF yapılar (IR-MOF; iso reticular MOF), metal modifiye edilmiş Me-MOF (örneğin Pt yüklenmiş Pt-MOF) ve kompozitleri için katkı maddesi ile birlikte ifade edilebilmektedirler (örneğin CNT@MOF-5). MOF yapılı Fe(II), Cu(II) ve Zn(II) TMA bileşikleri, Basolite (Sigma Aldrich) olarak temin edilebilmekte ve katalizör, gaz depolama, gaz saflaştırma gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Literatürde, birçok farklı ligand ve metal/metal kümeleriyle sentezlenmiş MOF yapılı bileşik bulunmaktadır. Aşağıda; tez kapsamında kullanılan ligandlarla hazırlanmış değişik bileşikler hakkında yapısal bilgiler verilmiştir. Literatürde, bu bileşiklerin çoğunun hidrojen depolama uygulamaları mevcut değildir. Benzer yapılar için hidrojen depolama çalışmaları ile ilgili bilgiler Bölüm 3.3'te verilmiştir.

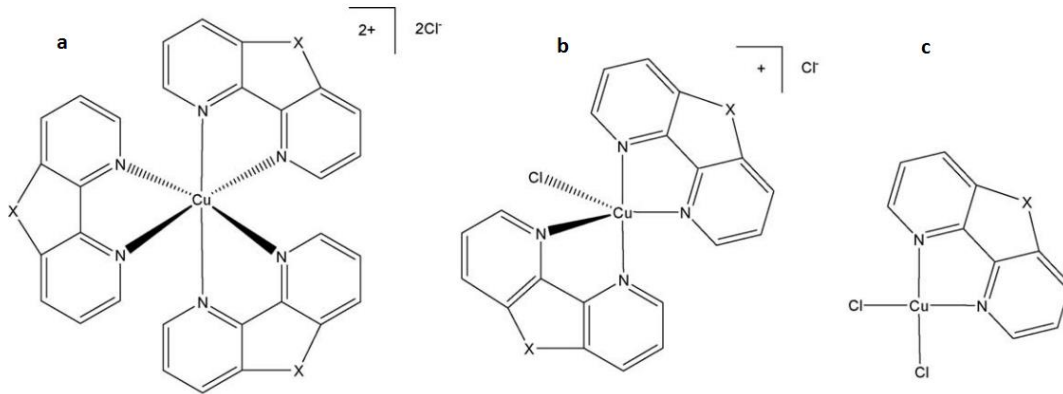
1,10 fenantrolinle yapılmış bazı metal-organik bileşikler;

Wei ve diğerleri [59], birden çok metal iyonu içeren -diğer adıyla çark tipi (paddle wheel)-metal merkezli MOF sentezlemişlerdir. Şekil 3.1'de $\text{Cu}_3\text{Cr}(\text{tstc})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (tstc; trans-stilbenzen-3,3',5,5'-tetrakarboksilik asit) bileşiği moleküler yapısı ve çark tipi yapılar gösterilmektedir.



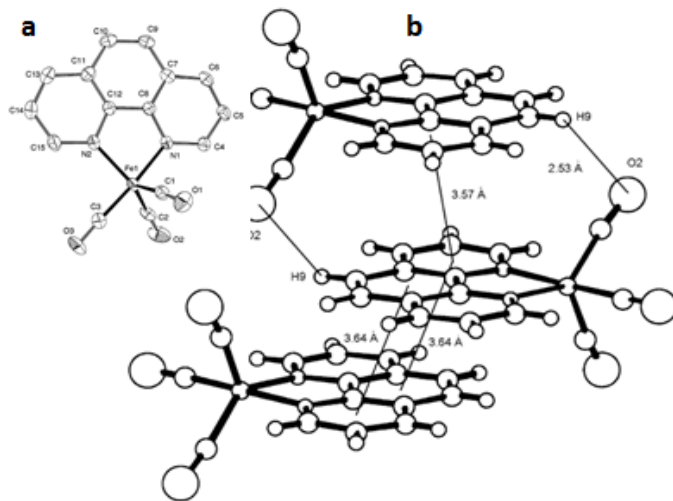
Şekil 3.1. (a) Cu ve Cr metali içeren çark (paddle wheel) yapı, (b) iki Cu metali içeren çark yapı (c) $\text{Cu}_3\text{Cr}(\text{tstc})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ bileşiğinin moleküler görünümü

Carballo ve diğerleri [60], benzik asit ve 1,10 fenantrolin içeren karışık ligan çinko kompleksi hazırlamışlardır. Elde ettikleri çinko kompleksinin kristal yapısını belirlemiş ve zayıf etkileşimlerin kristal yapıya etkisini incelemiş ancak hidrojen depolama performansı veya yüzey alanı karakteristiği çalışmaları gerçekleştirmemişlerdir. Wang ve diğerleri [61] 1,10 fenantrolin türevi olan bir ligand elde etmişler (HOIP; 2-{4-hidroksibenzen}imidazo[4,5-f] 1,10 fenantrolin) ve H_2bdc (bdc; benzen di karboksilat) ile MOF yapılı karışık ligan kompleksler elde etmişlerdir. Elde ettikleri kompleksin yapısal özelliklerini ve kristal yapısını belirledikten sonra floresans ve elektrokimyasal davranışlarını belirlemişlerdir. Kompleksin yüzey alanı karakteristiği veya hidrojen depolama özelliklerini test etmemişlerdir. Louis ve diğerleri [62] $\text{Cu}(\text{II})$ metalini ve farklı 1,10 fenantrolin türevleri kullanarak yeni kompleksler elde etmişlerdir. Bu komplekslerin moleküler yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Bakır atomu etrafında koordine; a) üç 1,10 Fenantrolin, b) iki 1,10 Fenanrolin ve bir klor, c) koordine bir 1,10 Fenantrolin ve iki klor

Gösterimde X yerine $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ olduğu durumda molekül 1,10 Fenanrolin olmaktadır. Aynı zamanda X'in olmadığı moleküler yapıları da (bipiridin) elde etmişlerdir. Elde ettikleri fenantrolin komplekslerinin tetralin oksidasyonu üzerine etkisini yani komplekslerin katalitik aktivitelerini belirleyip çalışmalarını tamamlamışlardır. Başka bir çalışmada Varga ve diğerleri [63] 1,10 fenantrolin içeren Fe-karbonil kompleksleri sentezlemişlerdir. Fe etrafında bir 1,10 fenantrolin molekülü ve üç molekül karbonil grubu ile oluşturdukları kompleksin kristal yapısını aydınlatmışlardır. Buna göre molekülde bulunan 1,10 Fenantrolin grupları üzerinde yer alan en uzak hidrojen atomu ile altında konumlanmış diğer molekülün kendisine yakın oksijen atomu ile hidrojen bağı oluşturarak kristal yapılar oluştuğunu göstermişlerdir (Şekil 3.3 a).

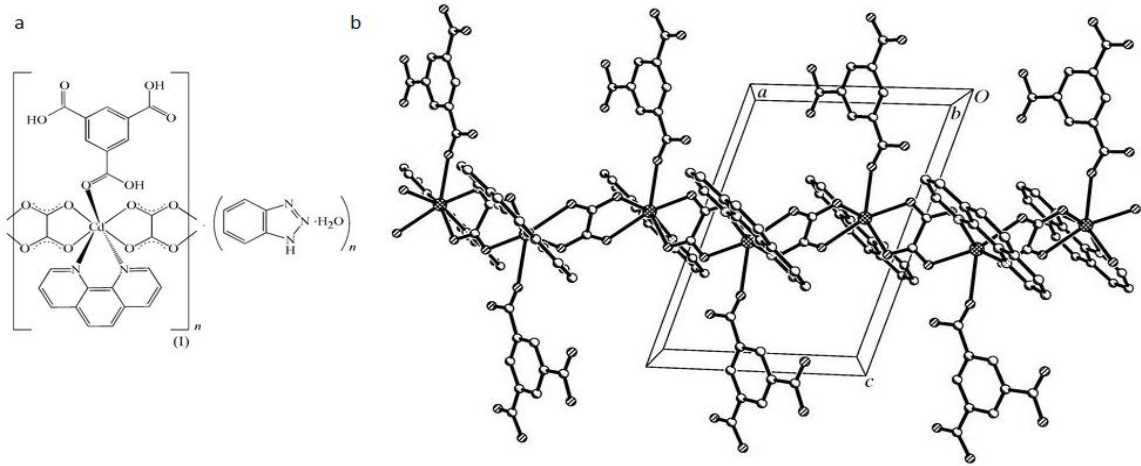


Şekil 3.3. a. Kristal yapıyı oluşturan parça kompleksin moleküler görünümü, b. kristal yapı içerisinde hidrojen bağı etkileşimi

Melnik ve diğerleri [64] N,N dietil nikotinamid Cu(II) kompleksi sentezlemiş ve kristal yapılarını aydınlatmışlardır. Yine çalışmalarında ikinci ligand olarak kafein, papaverin gibi fonksiyoneller de kullanmışlardır. Necefoğlu ve Hökelek [65] çalışmalarında N,N dietil nikotinamid Zn(II) kompleksi hazırlamışlardır. Buna göre ikinci ligand olarak hidroksi benzoat grubu kullanmışlardır ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. İçbudak ve diğerleri [66] yaptıkları çalışmada N,N dietil nikotinamid, hidroksibenzoat ve Ni(II), Cu(II), Zn(II) metalleri kullanarak, karışık ligand kompleksleri sentezlemiş ve ısısal özelliklerini incelemişlerdir. Koman ve diğerleri [67] N,N dietil nikotinamid Cu(II) kompleksi sentezlemişlerdir. Elde ettikleri $\text{Cu}(\text{nif})_2(\text{denc})_2$, (nif = niflumat, denc = dietil nikotinamid) karışık ligand kompleksin kristal yapısını ve manyetik özelliklerini belirlemişlerdir.

1,10 fenantrolin-trimesik asitle yapılmış bazı metal-organik bileşikler;

Zheng ve diğerleri [68] yaptıkları çalışmada trimesik asit ve 1,10 Fenantrolin'in terbiyum kompleksini sentezlemişlerdir. Kristal yapısını aydınlatmadıkları kompleksin foto-luminisans özelliğinde olabileceğini bildirmişlerdir. Qin ve diğerleri [69] yaptıkları çalışmada benzen-1,3,5-trikarboksilik asit, 1,10 Fenantrolin içeren kadmiyum kompleksi sentezlemişlerdir. Moleküler yapısı Şekil 3.4.a'da gösterilen kompleks için sadece tek kristal XRD yöntemiyle yapı aydınlatması yapılmıştır. Elde ettikleri yapıda Şekil 3.4.b'de görüldüğü gibi metalleri birbirlerine ogzalato köprüleriyle bağlayıp trimesik asit ve 1,10 Fenantrolin yapıların metale koordine olduğunu göstermişlerdir.



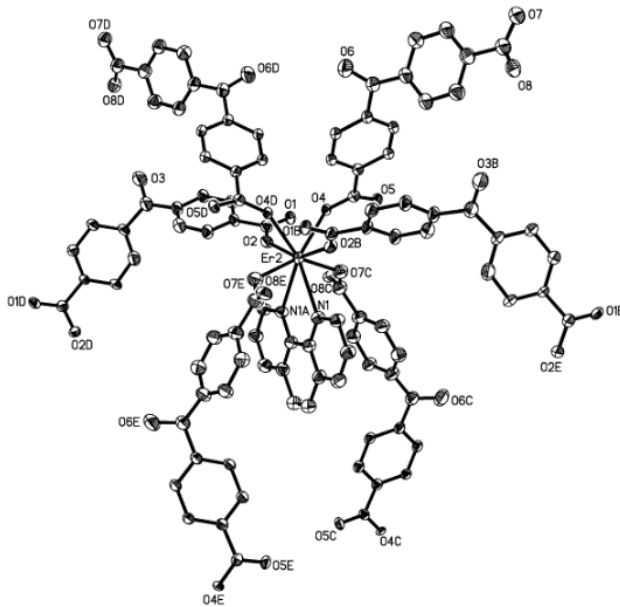
Şekil 3.4. a. 1,3,5-trikarboksilik asit 1,10 Fenantrolin kadmiyum kompleksinin moleküler yapısı, b. kompleksin kristal yapısı

Che ve diğerleri [70] yine 1,10 fenantrolin ve benzen-1,3,5-trikarboksilik asit kullanarak hazırladıkları kadmiyum ve çinko komplekslerinin sentezinden sonra yapılarını aydınlatıp foto-luminisans özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında; $[\text{Cd}(\text{L})(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Cd}_2\text{Cl}(\text{L})_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Zn}(\text{L})(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L})(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ komplekslerini (L = imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin ve H_3BTC = benzen-1,3,5-trikarboksilik asit) sentezlemişlerdir.

1,10 fenantrolin-teraftalik asitle yapılmış bazı metal-organik bileşikler;

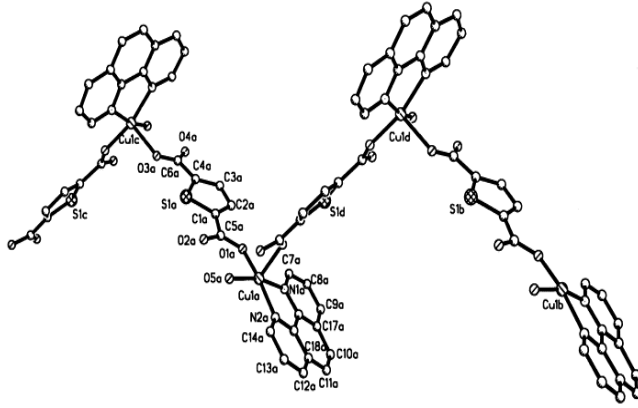
Wang ve diğerleri [71] benzen-1,3-dikarboksilik asit ve 1,10-fenantrolin türevi ligand kullanarak lantanitlerden Ce(III) ve Pr(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde ettikleri komplekslerin yapılarını aydınlatıp floresans özelliklerini incelemişlerdir.

Derikvand ve diğeri [72] 1,10-fenantrolin ve 4-hidroksiipidin-2,6-dikarboksilik asit kullanarak Cu(II) kompleksi sentezlemişlerdir. Kristal yapısını aydınlattıktan sonra kompleksin spektroskopik, elektrokimyasal ve antimikobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Wang ve diğeri [73] lantanitlerden erbiyum ve iterbiyum kullanarak 1,10-fenantrolin ve benzofenon-4,4'-dikarboksilik asitli karışık ligand kompleks elde etmişlerdir. 1,10-fenantrolin üzerindeki azotlar üzerinden, 6 benzofenon-4,4'-dikarboksilik asit dikarboksilik grubunun hidroksil uç grubundan hidrojen kopmasıyla oluşan karboksilatlardan metale koordinasyonu ile oluştuğunu belirledikleri kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Erbiyum, 1,10-Fenantrolin, benzofenon-4,4'-dikarboksilik asit kompleksi moleküler yapısı

Chen ve diğeri [74] metal-organik yapılu bileşiği 1,10-fenantrolin, tiofen-2,5-dikarboksilik asit, Cu(II) metaliyle sentezlemişlerdir. Çalışmada metale koordine olmuş 1,10-fenantrolin ve dikarboksilik grubu kullanmışlardır. Şekil 3.6'da gösterildiği gibi zig zag şeklindeki zincirde 1,10-fenantrolin grupları metale üst ve alttan koordine olmuş ve metalin koordinasyon sayısı su molekülleriyle tamamlanmıştır. Çalışmalarında kompleksin elektrokimyasal özelliklerini belirleyip çalışmayı tamamlamışlardır.



Şekil 3.6. 1,10-fenantrolin, tiofen-2,5-dikarboksilik asit, Cu(II) kompleksinin kristal yapısı

3.1. MOF Yapılı Bileşiklerin Sentez Yöntemleri

MOF yapılı bileşiklerin literatürde farklı yöntemlerle sentezlenebildikleri belirlenmiştir. Bunlardan çoğunlukla; normal şartlarda gerçekleştirilen oda sıcaklığı ve değişik sıcaklıklarda başlangıç maddelerinin çözülmesi temeline dayanan solvotermal sentez yöntemleri tercih edilirken, elektrokimyasal, iyonotermal, hidrotermal, mekano-kimyasal sentez yöntemleri de araştırmacılar tarafından tercih edilmektedirler.

3.1.1. Oda sıcaklığı (normal şartlar) sentez yöntemi

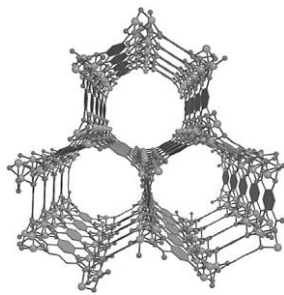
Bu yöntemde metal kompleksleri birbirine bağlayacak olan organik ligantlar ve metal iyonunu içeren maddeler ayrı ayrı çözücülerde çözüldükten sonra metal kompleks çözeltisi organik çözeltinin üzerine yavaşça eklenir. Karışım bir süre karıştırılarak çökelti elde edilir, kurutulur yıkanır ve madde elde edilmiş olunur.



Şekil 3.7. Oda sıcaklığı sentez yöntemi akım şeması

Oda sıcaklığı sentez yöntemiyle yapılmış çalışmalar;

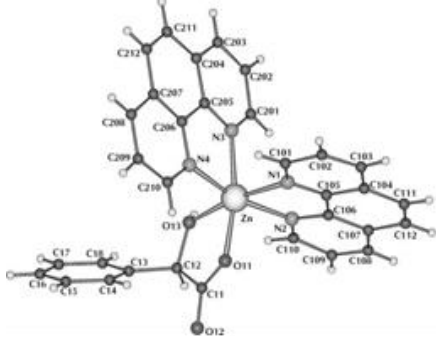
Tranchemontagne ve diğerleri [75] 5,065 g (30,5mmol) teraftalik asit ve 8,5 mL TEA (trietylamin)'i 400 ml DMF (Dimetil Formamid)'de çözmüş ve 16,99 g (77.4mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (Ac; Asetat)'ın 500 mL'lik DMF çözeltisi ile 15 dakika boyunca karıştırmışlardır. Yavaşça katı çökeltiler oluşurken karışımı 2,5 saat boyunca karıştırdıktan sonra ürünleri süzüp bir gün boyunca DMF de bekletmişlerdir. Son ürünleri tekrar filtreleyip kloroformda 7 gün boyunca bekletmiş ve maddeleri ayırmışlardır. Son olarak vakum ortamında 393 K de 6 saat bekletilerek MOF-5'i sentezlemiş ve aktifleştirmişlerdir. Yine aynı çalışmada Şekil 3.8'de kristal yapısı gösterilen MOF-74'ü oda sıcaklığı sentez yöntemine göre sentezlerken, ilk olarak 239mg (1,2mmol) 2,5-dihidroksi teraftalik asit ve 686 mg (3,12 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ maddelerinin 20 mL'lik DMF çözeltilerini hazırlamışlardır. Diasidik çözeltisi çinko tuzu çözeltisine 10 dakika boyunca karıştırılarak yavaşça eklemişlerdir. Oda sıcaklığında karışımı 18 saat karıştırmış ve bu süre sonunda elde ettikleri maddeleri santrifüjleyerek ayırmışlardır. Ürünleri 3 kez 20 mL'lik DMF ve iki kez de 20 mL'lik metanol ile yıkadıktan sonra 20 mL metanolde bir gece bekleterek elde etmişlerdir.



Şekil 3.8. MOF-74 bileşiğinin kristal yapısı

Maurya ve diğerleri [76] ligand olarak kullandıkları maddeyi kendileri hazırlamışlardır. Ligand sentezi ve karakterizasyonundan sonra karışık ligand kompleks hazırlamak için 5 mmol Schiff baz ligandı yaklaşık 30 mL DMF de çözmüşler ve 2,2' bipiridin (5 mmol)'in 20 mL etanoldeki çözeltisiyle karıştırmışlardır. Geri soğutucu altında iki saat karıştırarak reaksiyon gerçekleştirmişlerdir. Metal asetatlarının (5mmol) alkol çözeltilerini karışım üzerine ekleyerek reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Maddeleri vakumla süzüp etanol ve dietileterle yıkamış vakum ortamında kalsiyum klorürlü ortamda kurutarak bileşiği elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada Carballo ve diğerleri [60] 1,10 Fenantrolin ve benzilik asit

kullanarak karışık ligand kompleks elde etmişlerdir. Çalışmada 1 mmol çinko karbonat, 2 mmol α -hidroksikarboksilik asit ve 2 mmol N,N diamin 30 mL etanolde çözülmüş ve geri soğutucuda 4 saat karıştırarak reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma sonrası Şekil 3.9'da moleküler yapısı olan kompleks elde edilmiştir.



Şekil 3.9. 1,10-Fenantrolin, benzilik asit kompleksi moleküler yapısı

Zhuang ve diğerleri [77] yaptıkları çalışmada HKUST-1 kodlu MOF yapılı bakır kompleksini oda sıcaklığı sentezi yöntemine göre sentezlemişlerdir. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5,24 mmol) ve trimesik asit (2,76 mmol) kullanarak DMSO çözücüsünde oda sıcaklığında reaktantları çözmüşler ve HKUST-1 kristallerini elde etmişlerdir. Patil ve diğerleri [78] çalışmalarında 2-amino-4-nitrofenol-N-salisilidin [ANPS] maddesini sentezlerken 10 mL HCl asitte (0,1M) amino asitleri çözdükten sonra sulu kobalt sülfat heptahidrat (2 mmol) çözeltisiyle karıştırmış ve etanol schiff baz (2mmol) çözeltisiyle muamele ettirmişlerdir. Çözelti pH'ı 10-11 aralığına 0,1M NaOH çözeltisiyle ayarlanmış ve bu haliyle karıştırılmıştır. Koyu kahverengi maddelere süzme ve % 50 etanol su karışımı ile yıkama işlemlerinden sonra 70-80°C'da vakumda kurutma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Anacona ve Lopez [79] karışık ligand Ni(II) kompleksi sentezlerken; bir çeşit antibiyotik olan cefalosporin sodyum tuzunu (1mmol) ve nikel klorür hegzahidratı (1mmol) 10 mL suda çözülmüş ve sulfatiazol (1mmol) etanol çözeltisiyle karıştırmışlardır. Karışım oda sıcaklığında 4 saat karıştırdıktan sonra yeşil kompleksleri elde etmişlerdir. Kompleksleri süzüp önce saf su sonra metanol sonra da eter ile yıkadıktan sonra vakumda oda sıcaklığında kurutmuşlardır. Maddeleri dimetil sülfoksit (DMSO)/su karışımında kristallendirmişlerdir. Diğer bir çalışmada Patel ve diğerleri [80] yaptıkları çalışmada karışık ligand MOF yapılı metal-organik kompleks sentezlemek için, 10 mL $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0,291 g) ve L^1 ligandı (1 mmol, 0,212 g) (L^1 ; 2-(2'-piridil)-benzotiazol) metanol çözeltilerini karıştırıp oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırmışlardır. 1 saat sonra L^2 (1 mmol, 0,225 g) (L^2 ; N-[(1)-pidin-2-ol metilidin]) ligandı metanol çözeltisini karışıma eklemiş ve 45 dakika daha karıştırmışlardır.

Son olarak damla damla sodyum perklorat çözeltisi ekleyip 30 dakika daha karıştırmış ve çözücü buharlaşana kadar 3-4 gün beklemişlerdir. Metanolle ve eterle yıkayıp oda sıcaklığında kurutarak elde etmişlerdir.

3.1.2. Solvothermal sentez yöntemi

Çözelti fazlı reaksiyonların yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta kapalı basınçlı reaktörlerde (otoklav) yapıldığı solvothermal sentez yöntemi özellikle polimerik yapıların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. MOF yapılı bileşiklerin sentezlenmesinde de yaygın olarak kullanılan bu yöntemde genellikle çözücü fazın kaynama noktası üzerindeki bir sıcaklıkta ve bu sıcaklıktaki buhar basıncı altında sentez karıştırmalı ve/veya karıştırmaz ortamda gerçekleştirilir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Solvothermal sentez yöntemi akım şeması

Solvothermal sentez yöntemiyle yapılmış çalışmalar;

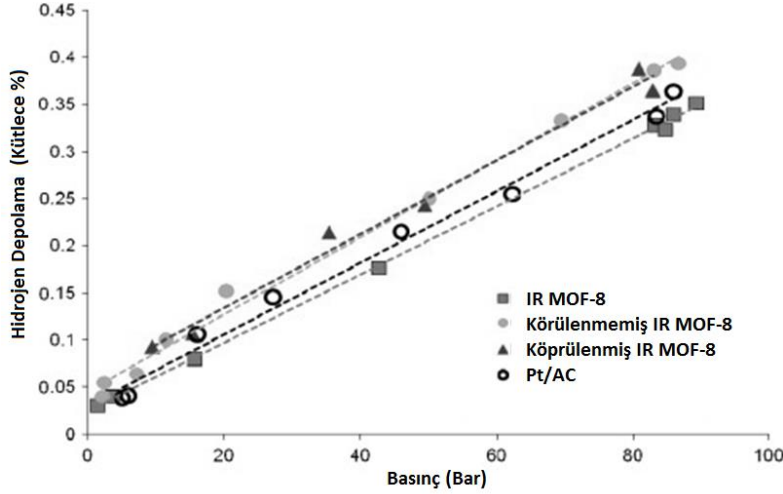
Pachfule ve diğerleri [81] $\text{Cu}_2(\text{hfbba})_2(3\text{-mepy})_2$ (hfbba; 4,4'-(hegzafloro izopropolidin)bisbenzoik asit,3-mephy;3-metil piridin) sentezi için 0,5 mL 3-metil pridin stok çözeltisi, 1,5 mL (0,20 M) H_2hfbba dietil formamid (DEF)'deki çözeltisi ve 0,5 mL (0,20M) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ DEF'deki çözeltisiyle 5 mL'lik teflon kaplı çelik otoklav kapta karıştırmışlardır. 85°C (358 K)'de 96 saat bekletmişlerdir. Ürünleri süzüp ayırdıktan sonra DEF ile 3 kez yıkamışlardır. Koyu mavi sentez ürününü elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada Li ve diğerleri [82] MOF-5'i solvothermal olarak sentezlerken; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve Benzen dikarboksilik asiti dimetil formamid (DMF)'de çözmüşlerdir. Sonra çözeltiyi teflon kaplı çelik kaba aktarmış ve burada 373 K de 24 saat bekletmişlerdir. Reaksiyon

tamamlandıktan sonra içindeki ürünleri santrifüjleyip, DMF ile yıkadıktan sonra kurutmuşlardır. Saha ve diğerleri [83] MOF-177'yi solvothermal sentez yöntemine göre sentezlerken ticari ürünleri saflaştırmadan kullanmışlardır. 0,32 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,07 g btb (btb; benzen tribenzoat)'ı 20 mL DMF'de çözüp teflon kaplı çelik otoklava yerleştirip 67°C (340 K)'de 7 gün beklettirmişlerdir. Ürünler DMF ile yıkayarak saflaştırdıktan sonra MOF-177 neme ve havaya duyarlı olduğu için ürünleri kloroformda saklamışlardır. Diğer bir çalışmada Yang ve diğerleri [84] solvothermal sentez yöntemine göre MIL-101 isimli MOF yapılı bileşik sentezlemişlerdir. Buna göre, 0,166 g (1 mmol) H_2bdc (bdc; benzen dikarboksilik asit)'in sulu çözeltisini 5 mL (0,05 M) tmaOH (tma; tetrametil amonyum hidroksit) sulu çözeltisi ile oda sıcaklığında 10 dakika karıştırdıktan sonra çözeltinin üzerine 0,4 g (1mmol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ekleyerek 20 dakika daha karıştırmışlardır. Son çözeltiyi teflon kaplı çelik otoklava aktarıp 453 K 'de 24 saat reaksiyon için beklemişlerdir. Otoklav yavaşça oda sıcaklığına soğuduktan sonra oluşan ürünleri santrifüjle ayırıp saf suyla yıkayarak saflaştırma, kurutma ve karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Blanita ve diğerleri [85] MOF-5'i solvothermal sentez yöntemine göre son üründe koordine çözücü olmayacak şekilde sentezlemeye çalışmışlardır. Buna göre, 1,8 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,34 g bdc (bdc; 1,4-benzen dikarboksilik asit) 196 mL DMF ve 4 mL su karışımında çözmüşlerdir. Daha sonra çözeltiyi 400 mL'lik teflon kaplı otoklava koyarak 100°C (373 K) 'de 7 saat bekletmişlerdir. Otoklav oda sıcaklığına kendiliğinden soğuduktan sonra süzünüleri argon atmosferinde susuz DMF ile saflaştırma ve kloroformla çözücü uzaklaştırma gerçekleştirerek çözücü bulunmayan MOF-5 elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada Vakiti [86] tek ligandlı ve karışık ligandlı MOF yapılı kompleksler sentezlemiştir. Buna göre tek ligandlı $\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$ kompleksini sentezlerken; 0,098 g H_3btc (Benzen tribenzoik asit)'i 1 mL suda çözmüş ve 1 mL'lik CaCl_2 (0,217 g/1ml) çözeltisiyle karıştırmıştır. Daha sonra 0,036 g etilen diamin'in 1:2'lik sulu çözeltisini hazırlayarak önceki çözeltiyle 30 dakika boyunca karıştırmış, 2 M NaOH ile pH'sı 9,4'e ayarlamış ve 45 mL'lik teflon kaplı otoklava koyarak 180°C (453 K)'de 24 saat bekleterek renksiz MOF yapılı kristalleri elde etmiştir. Wang ve diğerleri [61] 1,10 fenantrolin modifikasyonu ile elde ettikleri hoip (2-{4-hidroksibenzen}imidazo[4,5-f]1,10 fenantrolin) ve H_2bdc (bdc; benzen di karboksilat) ligandlarıyla MOF yapılı karışık ligand kompleksler elde etmişlerdir. Deneylerinde; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,031 g, 0,1 mmol), hoip (0,031 g, 0,1 mmol) ve 1,4- H_2bdc (0,042 g, 0,25 mmol)'i 6 mL suda çözmüş ve pH ayarı için de 5,5 mL NaOH (0,1 M) ekleyerek karıştırmışlardır. Daha sonra 25 mL'lik teflon kaplı otoklava yerleştirerek 150°C (423 K)'de 5 gün bekleterek sarı kristaller elde etmişler ve saflaştırma işlemi uygulamışlardır.

3.2. MOF Yapılı Bileşiklerin Kompozitleri

MOF yapılı bileşik kompozitleri organik bağlayıcılar ve metallerin birlikte karıştırılmasıyla mekanokimyasal olarak sentezlenebilmektedirler. Mekanokimyasal yöntemle yüksek miktarlardaki MOF yapılı bileşikler çözücüsüz ortamda üretilbildiklerinden diğer yöntemlere göre avantaj sağlamaktadırlar [87]. Ayrıca MOF kompozitleri iki yöntemle hazırlanabilmektedir. Bunlar, köprülenmiş (bridged) katkı maddesi ilavesiyle kompozit üretimi ve köprülenmemiş (unbridged) katkı kompozit üretim yöntemleridir. Köprülenmiş kompozit hazırlama yöntemine göre MOF yapılı bileşik sentezlenirken katkı maddesi ortama eklenmesi ile katkı maddesi MOF yapısının içerisine yerleşir. Katkı maddesi MOF yapısına göre eşleşmemiş elektronlar üzerinden zayıf etkileşimlerle veya karbon atomları üzerinden kovalent bağlarla katılırlar [88]. Köprülenmiş kompozit hazırlamak için diğer bir yöntem ise yaygın olarak kullanılan mekanik karıştırma ve köprüleme işlemidir. Bu yöntemle katkı maddesi ve glukoz (karbon bağlayıcı kaynağı) sentezlenmiş MOF yapılı bileşik mekanik olarak bilyalı değirmen yardımıyla karıştırıldıktan sonra glukozun termal bozunma sıcaklığında karbon kalıntıları sağlayacak şekilde ısıtma işlemi gerçekleştirilmektedir. Parçalanmış glukozdan kalan karbon kalıntıları katkı maddesi ile MOF yapılı bileşiği birbirine bağlamaktadır. Dolayısıyla köprülenmiş katkılı kompozitler elde edilmiştir [89]. Köprülenmemiş katkılı kompozit madde hazırlama yönteminde ise katkı maddeleri matris malzeme ile mekanik olarak karıştırılmaktadır. Mekanik karıştırma yöntemi olarak bilyalı değirmen ve ultrasonik banyolar kullanılmaktadırlar [90].

Ardelean ve diğerleri [89] yaptıkları çalışmada 9:1 oranda katkı olarak Pt yüklü aktif karbon kullanarak kompozit hazırlamışlardır. Kompoziti köprülenmiş ve köprülenmemiş olarak iki şekilde de üretmişlerdir. Köprülenmiş kompoziti katkı maddesini sentez sırasında katarak, köprülenmemiş kompoziti mekanik olarak bilyalı değirmende inert atmosferde karıştırarak elde etmişlerdir. Kompozit ve katkısız MOF yapılı bileşiğin hidrojen depolama performanslarını kıyasladıklarında köprülenmiş ve köprülenmemiş örnekler için anlamlı derecede fark belirlemedişlerdir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Köprülenmiş ve köprülenmemiş MOF kompozitlerinin hidrojen depolama performansları

Prosanth ve diğerleri [91] MIL-101 kodlu MOF yapıli bileşiklerle tek duvarlı karbon nanotüp kompoziti hazırlamışlar ve hidrojen depolama performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında kütlece % 6, 8 ve 10'luk karbon nano-tüp katkıli kompozitler hazırlamışlardır ve katkı maddesinin hidrojen depolama performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Diğer bir çalışmada Yang ve diğerleri [92] MOF-5 ile bir kompozit hazırlamak için, Pt yüklü karbon nanotüp katkı maddesini sentez sırasında katarak nano kompozit elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada Xiang ve diğerleri [93] lityum nano partiküller ile MIL-101 kısa isimli MOF yapıli bileşik kompozitini hazırlamışlardır. Sentezde oluşan artık naftalinler, lityum naftalinat kompleksi olarak ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Wang ve diğerleri [94] MOF yapıli bileşiklerle Pt yüklü aktif karbon kompozitini glukoz bağlayıcısı kullanarak hazırlamışlardır. Buna göre glukoz grupları katkı maddesinin yapıya dahil olmasını sağlamış ve hidrojen depolama performansında iyileştirmeye sebep olmuştur. Yaptıkları görüntüleme analizleriyle MOF yapılar ve Pt yüklü aktif karbonun birbirlerine tutunduklarını göstermişlerdir.

3.3. Bazı MOF Yapılı Bileşikler ve MOF Kompozitlerinin Hidrojen Depolama Performansları

Genellikle tek ligandlı olarak sentezlenen MOF yapıli bileşiklerin iki veya daha fazla ligandlı MOF yapıli bileşiklere göre daha yüksek hidrojen depolama performansı gösterdikleri görülmüştür. Bu durum, hidrojenin depolanabileceği boşlukların genellikle ikincil ligandlarca doldurulması olarak açıklanmıştır. Fahra ve diğerleri [95] tek ligandlı $\text{Cu}_2(\text{abtc})$ (abtc: azobenzen-3,3',5,5'-tetrakarboksilat) bileşiğinin 77 K ve 1 bar basınçta

kütlece % 2,87 hidrojen depolarken, SNU-5' kodlu $\text{Cu}_2(\text{abtc})(\text{DMF})_2$ (DMF: dimetil formamid, abtc: azobenzen-3,3',5,5'-tetrakarboksilat) bileşiğinin aynı şartlarda kütlece % 1,83 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir. Bu durum DMF moleküllerinin, moleküler boşlukları doldurduğu, dolayısı ile hidrojen depolama performansının düştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Literatürden derlenen bazı tek ligandlı ve karışık ligandlı metal-organik bileşiklerin hidrojen depolama performansları Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Bazı tek ligand metal-organik bileşiklerin 77 K ve 1 bar basınçta hidrojen depolama performansları¹

MOF Yapılı Bileşik	Kod Adı	Hidrojen Depolama Kapasitesi (kütlece %)	Kaynak No
$\text{Cr}_3(\text{btc})_2$		1,90	[96]
$\text{Cu}_4(\text{dhnp})$		2,10	[97]
$\text{Cu}(\text{tzip})$		1,86	[98]
$\text{Cu}_2(\text{abtc})$		2,87	[99]
$\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6)$	MOF-74	1,80	[100]
$\text{Cu}_2(\text{bptc})$	MOF-505	2,47	[101]
$\text{Cu}_3(\text{bbtei})$	NOTT-112	2,30	[102]
$\text{Cu}_3(\text{ttei})$	NU-100	1,79	[95]
$\text{Cu}_3(\text{tatb})_2$	PCN-6	1,90	[103]
$\text{Cu}_3(\text{ptei})$	PCN-68	1,87	[104]
$\text{Cu}_2(\text{bdcppi})$	SNU-50'	2,10	[105]
$\text{Cu}_3(\text{bhtc})_2$	UMCM-150	2,10	[106]

Çizelge 3.2. Bazı karışık ligand metal-organik bileşiklerin 77 K ve 1 bar basınçta hidrojen depolama performansları ¹

MOF Yapılı Bileşik	Kod Adı	Hidrojen Depolama Kapasitesi (kütlece %)	Kaynak No
Co ₃ (bpdc) ₃ (4,4'-bpy)		1,98	[107]
Cu ₂ (abtc)(DMF) ₂		1,83	[99]
Cu ₂ (bdc)(dabco)		1,80	[108]
Ni ₃ (OH)(pbpc) ₃		1,99	[109]
Cu ₂ (abtc)(DMF) ₂	SNU-5'	1,83	[99]
Zn ₂ (abtc)(DMF) ₂	SNU-4	2,07	[99]
Zn ₂ (bdc) ₂ (dabco)		1,92	[110]
Zn ₂ (bdc) ₂ (dabco)		2,00	[111]
Zn ₃ (OH)(cdc) _{2,5}		2,10	[112]
Zn ₂ (tfbdc) ₂ (dabco)		1,80	[111]
Zn ₂ (tmbdc) ₂ (4,4'-bpy)		1,85	[111]

Kompozit malzemeler geliştirilirken genellikle katkı maddelerinin kompozit içindeki oranı kütlece % 8-10 seviyelerindeki malzemelerin yaygın olarak araştırıldığı görülmüştür [113, 114, 115, 116, 117]. Ancak kütlece % 50'lere kadar katkı maddesi katılarak hazırlanmış kompozitlerin de hidrojen depolayıcılar da denendiği çalışmalara rastlanmıştır [118].

Bazı MOF yapılı bileşiklerin kompozit uygulamalarında kütleli hidrojen depolama miktarında azalma gözlemlenmektedir. Bunun en önemli sebebinin katkı maddesi eklenerek hazırlanan kompozitlerin katı yoğunluklarının artmasıdır. Diğer bir deyişle, bu kompozitlerde daha fazla miktarda hidrojen depolandığı halde kütleli oranın azalmaktadır. Kütleli hidrojen depolama miktarındaki azalışın sebebi, moleküler boşlukların katkı maddelerince tıkanması veya matriks malzeme MOF yapılı bileşiğin uygun por dağılımında olmaması gösterilebilir. Diğer yandan katkı maddesiyle kütleli hidrojen depolama

¹ btc; 1,3,5-Benzotrikarboksilat, dhnp; 5,5',5'',5'''-(2,2'-dihidroksi-[1,1'-binaftalin]-4,4',6,6'-tetraol)tetraizoftalat, tzip; 5-(1H-tetrazol-1-ol)izoftalat, abtc; azobenzen-3,3',5,5'-tetrakarboksilat, bpdc; 4,4'-bifenildikarboksilat, bptc; 1,1'-bifenil-3,3',5,5'-tetrakarboksilat, bbte; 5,5',5''-(benzen-1,3,5-triol tris((benzen-4,1-diol))trifosfat, ttei; 5,5',5''-(((benzen-1,3,5-trioltris(etilen-2,1-diol))tris(benzen-4,1-diol))tris(etilrn-2,1-diol)) triizoftalat, tatb; 4,4',4''-s-triazin-2,4,6-tribenzoat, ptei; 5,5'-((5'-(4-((3,5-dikarboksilatofenil)etanol)fenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diol))bis(etin-2,1-diol)) iizoftalat, bdcppi; N,N'-bis(3,5-dikarboksifenil)piromellitic diimin, bhct; bifenil-3,4',5-trikarboksilat, 4,4'-bpy; 4,4'-bipiridin, DMF; dimetil formamid, bdc; benzen-1,4-dikarboksilat, dabco; 1,4-diazobisiklo[2.2.2]oktan, pbpc; piridin-3,5-bis(finil-4-karboksilat), cdc; 1,12-dikarbosi-1,12-dikabra-kloso-dodekarboran, tfbdc; tetrafloroteraftareftalat, tmbdc; tetrametileraftalat

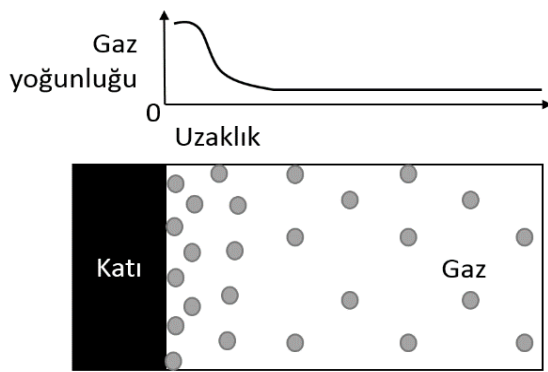
performansında artış gözlemlenen MOF yapıları bileşik kompozitleri de mevcuttur. Kütlesel hidrojen depolama miktarında artışın sebebi kompozitlerde genelde matriks malzemesi MOF yapıları bileşiğinin uygun gözenek dağılımına sahip olduğu ve katkının depolama için katalitik özellik göstermesi olarak gösterilebilir [119].

Luzan ve diğerleri [115], MOF-5 ($Zn_4O(1,4\text{-benzen dikarboksilat})$) ile platin yüklü aktif karbon kompozitleri hazırlayıp, 298 K sıcaklık ve 120 bar basınçta hidrojen depolama performanslarını ölçmüşlerdir. Pt varlığında katalitik etki ve buna ilave yüzey alanından dolayı daha fazla hidrojen depolamayı hedeflemişler ancak kütlesel hidrojen depolama performansında yaklaşık % 50 civarında düşüş belirlemişlerdir. Bunun sebebini katalitik özellik göstermesi beklenen Pt metalinin 298 K sıcaklıkta beklenin dışında etki göstermesi olarak açıklamışlardır. Gözlemlenemeyen bu etkiye literatürde yayılma etkisi (spillover effect) denilmektedir [120]. Başka bir çalışmada Zhou ve diğerleri [116], HKUST-1 ($Cu_3(\text{benzen-1,3,5-trikarboksilat})_2$) ile Pt yüklü grafen oksit (GO) maddelerini kullanarak kompozitler hazırlayıp karakterize etmişlerdir. HKUST-1 için hidrojen depolama performansı 77 K ve 1 bar basınçta kütlece % 1,8 iken, katkı katıldıktan sonra elde edilen kompozitin performansını kütlece % 1,0 olarak ölçmüşlerdir. Hidrojen depolama performansındaki düşüşün sebebini, katkılama işleminden sonra azalan yüzey alanıyla açıklamışlardır. Yang ve diğerleri [117], MOF-5 ile çok duvarlı karbon nano tüp (CNT) kullanarak elde ettikleri kompozit ile ekstra yüzey alanı elde ederek hidrojen depolama performansında artış elde etmeyi hedeflemişlerdir. 77 K ve 1 bar basınçtaki ölçümler sonucunda hidrojen depolama performansında kütlece % 1,2'den % 1,52'ye artış belirlemişlerdir. Hidrojen depolama performansındaki artışın sebebini, katkı maddesinin sahip olduğu mikro gözeneklerin, kompozit içerisindeki toplam gözenekliliğini 1810 m^2/g 'dan (MOF-5; BET yüzey alanı) 2900 m^2/g 'a (CNT katkılı MOF-5; BET yüzey alanı) artırması olarak açıklamışlardır. MIL-101 ($Cr_3O(\text{benzen-1,4-dikarboksilik asit})_3$) ve aktif karbon ile hazırladıkları kompozit ile yaptıkları çalışmada, Rallapalli ve diğerleri [121], ekstra mikro gözenekler elde etmişlerdir. Bunun sonucu olarak, 77 K ve 6 bar basınçtaki hidrojen depolama performansında % 58 iyileşme belirlemişlerdir. Ancak artan katkı maddesi oranıyla hidrojen depolama performansının düştüğünü belirlemişlerdir. Az miktardaki katkı maddesi Cr metalinin etrafında koordine olan benzen dikarboksilik asit safsızlıklarını uzaklaştırarak yayılma (spillover) etkisini artırdığını bildirmişlerdir. Ancak artan katkı miktarı safsızlıkları uzaklaştırdıktan sonra matriks malzemesine göre düşük gözenekliliğinden dolayı hidrojen depolama performansını düşürdüğünü belirlemişlerdir.

Katkı maddesi olarak Pt yüklenmiş çok duvarlı CNT kullanarak MOF-5 kompoziti hazırlayan Yang ve diğerleri [122], 77 K ve 1 bar basınçta hidrojen depolama performansında, kütlece % 1,2'den 1,89'a artış belirlemişlerdir. Çalışmada, katkısız MOF-5'in BET yüzey alanı $1785 \text{ m}^2/\text{g}$ iken katkılanmış MOF-5 BET yüzey alanını $757 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlemişlerdir. Katkılama işleminden sonra yüzey alanında düşüş olmasına rağmen hidrojen depolama performansında artış tespit etmişlerdir. Bunun sebebini platin metalinin katalitik özelliği (veya yayılma etkisi) ile açıklamışlardır. Diğer bir çalışmada Rao ve diğerleri [123], lityum metali ile kaplanmış fulleren ile IRMOF-10 ($\text{Zn}_4\text{O}(4,4'$ -bifenildikarboksilat) $_3$) kompoziti hazırlamış ve hidrojen depolama performansını 243 K ve 100 bar basınçta ölçmüşlerdir. Katkı maddesindeki metaller MOF yapılı bileşiğin şarjını etkileyerek hidrojen depolama performansında yaklaşık kütlece % 0,6'dan % 6,3'e artış sağlamışlardır. Artışın sebebini ise lityum katkısının spillover etkisi olduğunu bildirmişlerdir.

4. ADSORPSİYON

Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği (IUPAC) [124]'a göre adsorpsiyon, akışkan fazın yoğunluğunun katı yüzeye yakın bölgede artması olarak ifade edilmektedir. Başka bir tanıma göre adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına veya bir katı ya da sıvının yüzeyinde tutunan maddenin konsantrasyonunun artmasıdır [125]. Bir adsorbanın yüzeyine adsorplanan gaz miktarının uzaklıkla değişimi Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Yüzeye tutunan ve tutan maddelerin iki tür etkileşimi söz konusudur. Bunlar; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlardır.



Şekil 4.1. Katı yüzeyine adsorplanan gaz miktarının mesafeyle ilişkisi

4.1. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüksek enerjili durumlarda gaz moleküllerinin katı yüzeylerinde, elektron transferiyle sonuçlanan ve güçlü bağların oluştuğu durumlarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon aynı zamanda kemisorpsiyon olarak ta bilinir [126]. Heterojen kataliz ve korozyon en çok bilinen kemisorpsiyon örnekleridir.

4.2. Fiziksel Adsorpsiyon

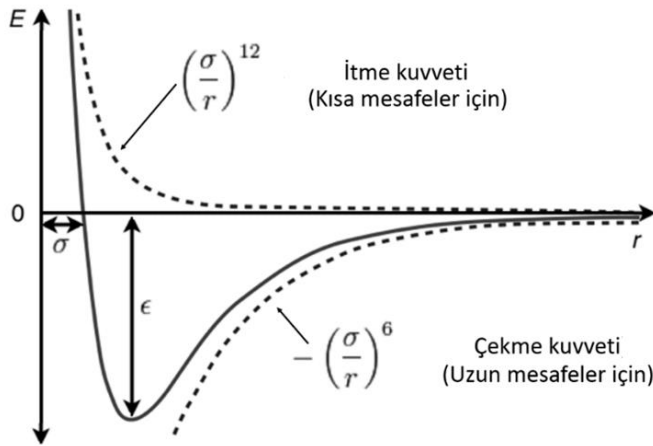
Kemisorpsiyona göre çok daha düşük enerjili etkileşimlerle gaz moleküllerinin adsorplandığı sistemdir. Aynı zamanda fizisorpsiyon olarak ta adlandırılmaktadır. Fizisorpsiyon temelde yüzeye dağılma (dispersiyon) ve kısa mesafe itme kuvvetleriyle açıklanmaktadır. Bunun yanında polar gazlar veya adsorban yüzeyleri için Coulombik (elektrostatik) kuvvetler de oldukça etkilidir [126, 127]. Tüm bu kuvvetler van der Waals kuvvetleri olarak bilinir.

Gazlar, hacimsiz nokta parçacık formunda ve birbirleriyle etkileşmeyen üç boyutlu yapılar olarak kabul edildiği durumda, etkileşimler ideal gaz denklemiyle ifade edilebilmektedir. Ancak yüksek sıcaklık ve basınçlardaki gerçek gazlar için etkin değildir. Diğer bir deyişle idealden sapmalar oldukça artar. Bu durum daha sonra moleküller arası etkileşimlerinin incelendiği eşitliklerle açıklanmıştır.

Moleküller arası potansiyel enerjisinin moleküller arası uzaklıkla ilişkisi, Lennard-Jones [128] tarafından Eş. 4.1'deki gibi ifade edilmektedir.

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

Lennard-Jones (LJ) eşitliğinde V ; iki atom veya molekül arasındaki enerjiyi, ϵ ; potansiyel enerjinin yerel minimum değeri, σ ; moleküller arası etkileşim enerjisinin sıfır olduğu uzaklık, r ; moleküller arası mesafe (partikül merkezleri arası) değerlerini ifade etmektedir. σ aynı zamanda iki partikülün bağ yapmadan (etkileşim, kimyasal, fiziksel) ne kadar yakın durabileceklerini ifade etmektedir ve van der Waals yarıçapı olarak ta ifade edilir (Şekil 4.2).

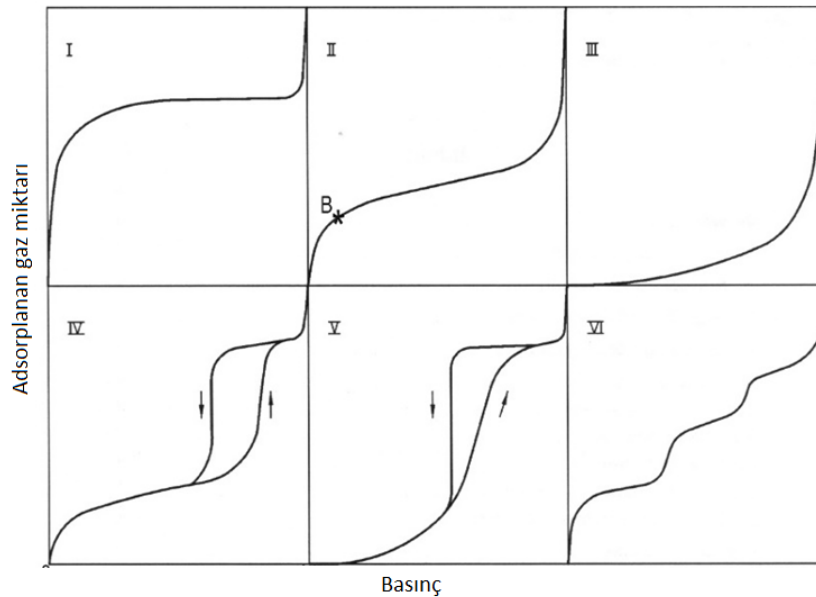


Şekil 4.2. İki partikül arasındaki potansiyel için tipik LJ eğrisi

Şekil 4.2'deki LJ eğrisine göre iki parçacık çok uzak mesafelerdeyken aralarındaki enerji sıfırdır ve birbirlerine yaklaştıkça çekme kuvveti azalır ve itme kuvveti artar. Diğer yandan parçacıklar birbirlerine yaklaştıkça bağ yapma olasılıkları artar. Moleküller arası mesafe çok azaldığında potansiyel çok fazla artar ve kimyasal bağlanma gerçekleşir. Kimyasal bağlanma enerjisi Şekil 4.2'deki y ekseninde çok yüksek olduğundan σ 'nın bulunduğu kısım boş görülmektedir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermeleri ve Yüzey Alanı

Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği (IUPAC) yaygın adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri için sınıflandırma yaparak farklı altı tipte izoterm belirlemiştir [129]. Şekil 4.3'te gösterilen bu adsorpsiyon eğrileri gözenek büyüklükleri ve dağılımları gibi bazı bilgileri analiz yapmadan öngörmeye olanak sağlamaktadır.



Şekil 4.3. IUPAC izoterm tipleri

Tip I izoterm, maddenin içerisinde mikro gözenekliliğin çok olduğunu gösterir ve Langmuir veya psödo-langmuir diye adlandırılır. Gözenekliliğine göre mikro gözenek miktarı diğer gözenek türlerine göre çok fazla olduğundan adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında fark yoktur. Mikro gözeneklilik haricinde gaz biriken extra yüzey olmadığı söylenebilir. Mikro gözeneklilikten dolayı tek tabaka adsorpsiyon gerçekleşir.

Tip II izotermde, langmuir modelinden sapmalar gözlenir ve mikro gözeneklilik haricinde gazın yerleşebileceği yüzeylerin olduğunu gösterir. Eğri ortalarındaki düz bölgeye kadar olan kısım tek tabaka adsorpsiyonu daha sonrası gözenek büyüklüğüyle de alakalı olarak diğer tabakalarda adsorpsiyonu ifade eder.

Tip III izoterm, mikro gözenekliliğe sahip olmayan mezo ve makro gözenekli maddeleri ifade eder. Bu tip eğriler için BET uygulanamaz. Daha uygun olan yöntem t-plot hesaplama

yöntemidir. Hem BET hem de Langmuir mezo ve makro gözeneklerin çoklu tabakalar halinde dolduğu adsorpsiyon için sapmalar ve hatalar verir, eşitlikler bozulur.

Tip IV, V ve VI karışık mekanizmalar söz konusudur. Tek tabakalı adsorpsiyon devamında mezo veya makro adsorpsiyon ve kapiler kanallarda yoğunlaşma gözlemlendiği durumlarda tip IV izoterm elde edilir. Çok zayıf adsorlanan-adsorlayıcı etkileşimi söz konusu olduğu durumlarda Tip V izoterm elde edilir. Tip VI izoterm farklı gözenek büyüklükleri için tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğini ifade eder.

0-2 nm arası gözenek çapına sahip boşluklar mikro, 2 nm-50 nm arası gözenek çapına sahip boşluklar mezo ve 50 nm den büyük gözenek çapına sahip boşluklar makro gözenek olarak ifade edilmektedir. Maddelerin gözenek büyüklükleri Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu [130] diye de bilinen Eş. 4.2'deki Kelvin eşitliği [131] yardımıyla hesaplanır.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (4.2)$$

Eşitlikte P; gerçek basınç, P₀; doymuş buhar basıncı, V_m; molar hacim, R; ideal gaz sabiti, T; sıcaklık, r; gözenek çapı ve γ ; yüzey gerilimini ifade eder. Hesaplanan Kelvin pore çapı ile adsorbanın kalınlığı (t) toplanarak gerçek por çapı belirlenir.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) eşitliği yardımıyla yüzey alanı ve maddenin diğer bazı karakteristik özellikleri belirlenebilmektedir. Eş. 4.3'teki BET eşitliğinin doğrusallaştırılması için denklemindeki kayma ve eğimden faydalanılarak hesaplamalar yapılır [132].

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) \right]} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (4.3)$$

Eşitlikte; v; adsorplanan gaz miktarı, P; denge basıncı, P₀; doymuş buhar basıncı, c; BET sabiti ve V_m; tek tabakada adsorplanan gaz miktarıdır. Doğru denklemi olan eşitlikte; 1/V_mc kayma, (c-1)/V_mc değeri ise eğime eşittir. Elde edilen değerlerden yararlanılarak BET yüzey alanı Eş. 4.4 ile hesaplanır.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_s}{V a} \quad (4.4)$$

Burada N; avogadro sayısı, s; adsorplanan gaz kesit alanı, V adsorplanan gazın molar hacmi ve a; gaz depolayan maddenin analizde kullanılan miktarını göstermektedir.

t-plot gözenekler içerisinde gaz depolandığında, depolanan tabakanın kalınlığının hesaplanabildiği yöntemdir ve de Boer [133] tarafından geliştirilmiştir. De Boer eşitlikleri veya hesaplama yöntemi olarak ta bilinen bu yöntemde adsorplanan tabaka kalınlığı ve yüzey alanı Eş. 4.5 ve Eş. 4.6 yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$t(Å) = \left[\frac{13.99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$S = \frac{V_{liq} \cdot 10^4}{t} \quad (4.6)$$

Eşitliklerde t; angström cinsinden tabaka kalınlığı, P₀ ve P sırasıyla doymuş buhar basıncı ve denge basıncı, V_{liq}; adsorplanan sıvı hacmi ifade etmektedir. Bunların dışında DFT (density functional theory) hesaplamalı quantum mekanik model uygulamasıyla mikro gözenekli yapıların yüzey alanları teorik olarak belirlenebilmektedir [134]. Bunun dışında DR (Dubinin-Radushkevitch) metoduyla da hesaplanabilen mikro gözenek yüzey alanları, diğer yöntemlerle çoğu zaman hesaplanamaz [135]. Farklı adsorpsiyon P/P₀ aralıklarındaki mekanizma ve uygun hesaplama yöntemleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Gaz depolama hesaplama yöntemleri ve aralıkları

P/P ₀ aralığı	Mekanizma	Hesaplama Yöntemi
1x10 ⁻⁷ to 0,02	Mikropor dolum	DFT, DR
0,01 to 0,1	Tek tabaka (dolu olmayan)	DR (De Boer)
0,05 to 0,3	Tek tabaka (tam dolu)	BET, Langmuir
> 0,1	Çok tabakalı adsorpsiyon	t-plot (de-Boer,FHH)
> 0,35	Kapiler yoğuşma	BJH, DH
0,1 to 0,5	Kapiler dolum	DFT, BJH

5. MOLEKÜLER BENZETİM VE GAZ DEPOLAMA UYGULAMALARI

Moleküler seviyedeki benzetimler ile moleküler yapıların oluşturulması ve aydınlatılması, modern fizik/kimyasal tekniklerle belirlenen modellerin doğrulanması veya oluşturulması, doğa bilimleri ve mühendislik problemlerinin dinamik ve statik uygulamalarının benzetim modelleri gerçekleştirilebilmektedir. Benzetim yaklaşımları en genel haliyle dörde ayrılabilir. Bunlardan ilki latince başlangıçtan itibaren anlamına gelen *Ab-initio* [136, 137] quantum kimyası temelli hesaplama yöntemleridir. *Ab-initio* alt başlığı gibi düşünülebilecek bir yöntem, katı hal fiziği temel alınarak yapılan hesaplamalardır ve temel olarak yoğunluk fonksiyonları teorisi (DFT; density functional theory) [138, 139, 140] ile isimlendirilir. İkinci bir yöntem; Hartree-Fock (HF) dalga fonksiyonu ve gerçek sistem quantum enerjilerinden yararlanılarak hesaplamalar yapmaya yarayan quantum kimyası yaklaşımıdır [141]. Aynı zamanda SCF (self consistence field method) olarak ta bilinir. Başka bir yöntem, problemlerin çözümünde mevcut algoritmaların kullanıldığı, rastgele sayılar üreterek sonuçları istatistik/iterasyon mantığına göre elde etmeye yarayan Monte Carlo (MC) [142, 143] hesaplama yöntemleridir. Son olarak kuvvet alan (ff; force-field) [144] diye isimlendirilen ve istatistiksel mekanik yöntemidir. Bu yöntem çok yaygın olarak kullanılmaktadır. FF aynı zamanda enerji fonksiyonu veya moleküller arası potansiyel hesaplarının özel bir bölümü olarak ta gösterilmektedir.

Moleküler yapıların oluşturulması ve gösterimlerinde tamamen teorik algoritmalar ve fizik kanunları kullanılarak tahmini moleküler yapılar veya modeller oluşturulabilmektedir. En çok bilinen moleküler yapı oluşturma yazılımları, Gauss View (Gaussian Inc., United Kingdom), Materials Studio Visualizer (Biovia, California) ve Mercury'dir (The Cambridge Crystallographic Data Centre Inc., United Kingdom). Bu yazılımlarla toz yapıların tahmini kristal yapılarının aydınlatılması hesaplamaları, tamamen teorik olarak oluşturulan yapıların termodinamik, fizikokimyasal, mekanik ve diğer birçok özellikleri belirlenebilmektedir.

Öztürk ve diğerlerinin [145] kullandıkları rastgele birbirine bağlanmış karbon nano-tüp yapılarını deneysel hiçbir veriden yararlanmadan elde etmeleri buna örnek gösterilebilir. Bunun yanında deneysel analiz ve veriler yardımıyla moleküler yapılar oluşturulabilir. Başka bir çalışmada Öztürk ve diğerleri [119] temel karakterizasyon çalışmalarıyla elde ettikleri moleküler yapıdan faydalanarak teorik hesaplamalar gerçekleştirmişlerdir.

5.1. Geometri Optimizasyonu ve Teorik Kristal Yapı Eldesi

Benzetim programları yardımıyla başlangıç maddelerinin veya ürünlerin moleküler çizimleri gerçekleştirildikten sonra yapılar, moleküller arası veya eksenler arası açılarının en uygun değerleri tahmin edilerek gerçek doğada bulunabilecekleri yapılarına dönüştürülür. Bu işleme geometri optimizasyonu denir. Moleküler yapıların optimizasyonu için başlangıç maddelerinin enerji hesapları yapılarak paket program yardımıyla amaca yönelik parametre seçimleri gerçekleştirilir [146, 147]. Ayrıca kristal yapılar elde edilirken, deneysel tek-kristal XRD verileri direkt kullanılabileceği gibi, tek kristal elde edilemeyen toz örnekler için toz-XRD kırınım deseninden faydalanılarak kristal yapı elde edilebilmektedir.

5.1.1. Geometri optimizasyonu

Tamamen teorik veya kısmen deneysel verilerden yararlanılarak elde edilen tahmini moleküler yapılar doğada bulunabilecekleri en düşük enerjili halde bulunurlar. Dolayısı ile teorik modellerinde de bunu sağlaması istenmektedir. Moleküler yapıların düşük enerjili forma dönüştürülürken uzaydaki pozisyonlarının (kartezyen veya z-matriks) yer değiştirmesi ile oluşan yeni moleküler yapının enerjisini hesaplayarak düşük enerjili form yakalamaya çalışılarak tahmini moleküler yapılar elde edilir. Bunun için optimizasyon sırasında DFT veya HF teorileri ve baz setleri kullanılır. Baz setleri, moleküler orbitallerin oluşturulması için kullanılan doğrusal kombinasyona sahip fonksiyon setleridir. En çok bilinen bazı baz setleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Shalaby ve diğerleri [165] metal-organik yapıli bir bileşik sentezleyip, spektroskopik olarak karakterizasyonunu gerçekleştirdikten sonra elde ettikleri moleküler yapı üzerinden B3LYP ve 6-31G baz setleri kullanarak geometri optimizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Başka bir çalışmada Choi ve diğerleri [166] IRMOF-1 moleküler yapısını en düşük enerjili formlarını B3LYP, 6-311G ve 6-31G baz setleri kullanarak benzetim hesaplamaları gerçekleştirmişlerdir. Diğer bir çalışmada Civaleri ve diğerleri [167] MOF-5’in düşük enerjili yapısını elde etmek için B3LYP baz seti kullanmışlardır.

Çizelge 5.1. Baz seti grupları ve baz setleri

Minimal baz setleri	
STO-3G, STO-4G, STO-6G (STO; Slater-Type Orbital)	[148]
Valans yarılma (Split-valance) baz setleri	
3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G, 6-311G	[148]
Korrelasyon uyumlu (Correlation-consistent) baz setleri	
cc-pVDX, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z (cc-p; correlation consistent, V; valance-only, V harfinden sonraki harf veya rakam kaçılı zeta potansiyeli olduğunu açıklamaktadır, D; double-zeta, T; triple-zeta, Q;quaruple-zeta, 5; quintuple-zeta, 6; sextuple-zeta)	[150]
Diğer baz setleri	
D95, D95V (D; Dunning/Huzinaga, V; Valance)	[149]
SHC (SHC; The Shape and Hamiltonian Consistent)	[151]
CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G (CEP; Compact Effective Potential)	[152, 153, 154]
LanL2MB, LanL2DZ (LanL; Los Almos National Laboratory, MB; Minimal Basis, DZ; DoubleZeta)	[155, 156, 157]
SDD ve SDDAII (SDD; Stuttgart-Dresden efective core potentials and D-basis set, AII; zeta potansiyeli 2'den büyük değerler için)	[158, 159]
Peryodik sistemler için kullanılabilen baz setleri	
B3LYP (B; Becke, LYP; Lee-Yang-Parr)	[160]
GGA (Generalized Gradient Approximation)	[161]
PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)	[162]
R-PBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof)	[163]
PW91 (Perdew-Wang 1991)	[164]

5.1.2. Teorik kristal yapı eldesi

Harris ve diğerlerine göre [168] kristal yapıların belirlenmesinde en güçlü yöntem tek kristal XRD analizleri iken birçok sentez sonrasında örneklerin uygun kristalleri elde edilemediğinden toz-XRD analizleri yardımıyla kristal yapılar aydınlatılabilmektedir. Yine Harris [169] başka bir çalışmada toz-XRD verileri yardımıyla kristal yapının aydınlatılmasını üç ana başlıkta incelemiştir. Bunlardan birincisi birim hücre parametreleri,

kristal simetrisi ve uzay grubunun belirlenmesidir. İkinci basamak moleküler yapının aydınlatılması ve son basamak ise moleküler yapının kristal sistemi içerisine yerleştirildikten sonra son yapının arıtılmasıdır (refinement).

İlk basamakta indeksleme denilen süreçte, deneysel toz-XRD karakteristik kırınım pikleri yardımıyla kübik, hegzagonal, tetragonal, ortorombik, monoklinik veya triklinik kristal sistemleri için hücre parametreleri (a, b, c, α , β , γ), simetri ve uzay grupları belirlenir. İkinci basamakta örneğin moleküler yapısı FT-IR (Fourier Transfer Infra Red), EA (Elemental Analysis), TGA/DTA (Thermo Gravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis) gibi deneysel tekniklerle belirlenir ve moleküler yapıya geometri optimizasyonu gerçekleştirilir. Son basamakta daha önce belirlenmiş kristal sistemi içerisine yerleştirilen moleküler yapıdaki atomların muhtemel yerleri arıtma ile yeniden düzenlenir. Arıtma işleminde en çok bilinen iki algoritmadan birincisi Pawley [170] tarafından geliştirilen yöntemidir. Bu yöntemde göre maddenin moleküler yapısı rijit kabul edilerek sistem arıtılır. Hugo Rietveld [171] tarafından geliştirilen diğer yöntemde göre moleküler yapıdaki atomların birim hücre içerisindeki pozisyonu da hesaplamaya dahil edilerek arıtma işlemi gerçekleştirilir. Her iki yöntemde göre arıtma işleminde Eş. 5.1 ve Eş. 5.2. kullanılmaktadır.

$$D = \sum_{obs} d_i \quad (5.1)$$

$$d_i = \begin{cases} 1.0 & |Q_{obs,i} - Q_{closest,calc,i}| \geq \Delta Q_{FWHM,i} \\ \frac{|Q_{obs,i} - Q_{closest,calc,i}|}{\Delta Q_{FWHM,i}} & |Q_{obs,i} - Q_{closest,calc,i}| \leq \Delta Q_{FWHM,i} \end{cases} \quad (5.2)$$

Algoritmada D; kırınım (diffraction) 2 teta açısı, $Q_{obs,i}$; deneysel veriden belirlenen i'inci pik pozisyonu, $Q_{closest,calc,i}$; belirlenen i'inci pike en yakın hesaplanan pik pozisyonu, $\Delta Q_{FWHM,i}$; Q boşluğundaki tam genişlik yarım maksimumu (Full Width Half Maximum) ifade etmektedir.

Deneysel ve teorik hesaplama sonuçlarının birbirleriyle uyumluluğunu gösteren ve deneysel-teorik toz-XRD spektrumları arasındaki farklılıkları yüzde cinsinden hesaplamaya yarayan bazı değerler; R_p , R_{wp} ve $R_{wp}^{w/o\ bck}$ sırasıyla R-Faktör, ağırlık profilli R-Faktör, arka plan düzeltilmiş (background corrected) R-faktörüdür. Bu değerler farklı işlemler için kullanılmaktadır. En genel haliyle yapılan arıtma işleminde R_p , arıtma doğruluğunun

ağırlıklarla yeniden hesaplandığı ve daha doğru sonuç veren eşitlik R_{wp} ve arka plan düzeltilmiş (background corrected) deneysel toz-XRD verisi kullanılarak gerçekleştirilen arıtma uyumluluğunu ifade eden değer $R_{wp}^{w/o\ bck}$, dir. Bu değerler Eş. 5.3, Eş. 5.4 ve Eş. 5.5'te verilen eşitliklerle hesaplanır.

$$R_{wp} = \left(\frac{[\sum_i w_i (cY^{sim}(2\theta_i) - I^{exp}(2\theta_i) + Y^{back}(2\theta_i))^2]}{\sum_i w_i (I^{exp}(2\theta_i))^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

$$R_{wp}^{w/o\ bck} = \left(\frac{[\sum_i w_i (cY^{sim}(2\theta_i) - I^{exp}(2\theta_i) + Y^{back}(2\theta_i))^2]}{\sum_i w_i (I^{exp}(2\theta_i) - Y^{back}(2\theta_i))^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |cY^{sim}(2\theta_i) - I^{exp}(2\theta_i) + Y^{back}(2\theta_i)|}{\sum_i |I^{exp}(2\theta_i)|} \quad (5.5)$$

Eşitliklerde w_i ; $1/I^{exp}(2\theta_i)$ ağırlık (hatayı sıfıra yaklaştırılırken kullanılan operatör) fonksiyonu, c ; R_{wp} değerini minimize etmek için kullanılan skala faktörü, $I^{exp}(2\theta_i)$; Ölçülmüş deneysel spektrum, $Y^{back}(2\theta_i)$; Deneysel veri arkaplan geçirgenliği, $Y^{sim}(2\theta_i)$; simule edilmiş arkaplan düzeltilmemiş difraksiyon geçirgenliğidir.

Gerçekleştirilen literatür araştırması neticesinde deneysel ve teorik toz-XRD verileri farklılığı yaklaşık % 10 ve altındaki değerler için kristal yapı aydınlatması başarılı olarak kabul edilmektedir.

Wu ve diğerleri [172] yaptıkları çalışmada kafes yapılı organik bileşiklerden zeolitik Nu-6(1) maddesinin yapısını toz-XRD verileri kullanarak teorik olarak aydınlatmışlardır. Ek olarak NMR, TGA ve SEM analizleri gerçekleştirmişlerdir. Yapı aydınlatması için teorik geometri optimizasyonu, toz-XRD veri indekseleme ve arıtma işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Teorik yapı için hücre parametreleri, uzay grubu, R_p , R_{wp} ve $R_{wp}^{w/o\ bck}$ değerlerini belirlemişlerdir. Buna göre sonuçları sırasıyla % 4,53; % 6,04 ve % 18,97 deneysel/teorik toz-XRD farklılığı cinsinden belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada Zeng ve diğerleri [173] hazırladıkları metal alaşımının toz-XRD spektrumu yardımıyla indekseleme ve Rietveld arıtım işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada son haldeki teorik kristal

yapıdan elde edilen teorik toz-XRD ile deneysel toz-XRD verileri arasındaki farklılık, R_p , R_{wp} değerlerini sırasıyla % 6,43 ve % 8,65 olarak hesaplamışlardır.

Tek kristal yapısı deneysel olarak aydınlatılmış olan bileşikler için de Rietveld refinement uygulanabilmektedir. Surble ve diğerleri [174] metal-organik kafes yapılı bir bileşik sentezlemiş ve tek kristal-XRD ile kristal yapısını belirlemişlerdir. Bunun yanında atomların yerlerini teorik olarak Rietveld refinement yöntemine göre iyileştirmişlerdir. R_p ve R_{wp} değerleri sırasıyla % 9,3 ve % 12,0 olarak belirlemişlerdir. Sonuçlar Harris ve diğerlerinin [168] “Kristal yapıların belirlenmesinde en güçlü yöntem tek kristal XRD analizleridir” ifadesini doğrulamıştır.

5.2. Gaz Depolama Uygulamaları

Moleküller arası etkileşimin söz konusu olduğu gaz depolama uygulamalarında, Bölüm 4’te anlatılan LJ potansiyelleri ve eşitliklerden yararlanılır. Hesaplama yöntemi Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) [175] algoritmasının bir çeşidi olan ve Hastings [176] tarafından tarif edilen Metropolis yöntemine göre gerçekleştirilir. Hesaplamalar için kristal yapının yanında kristalline seviyesi düşük amorf yapılar oluşturularak da gaz depolama hesaplamaları yapılır. Buna göre amorf yapılar oluşturulurken *Ab-initio* doğrulaması yapılmış (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) COMPASS II [177] veya moleküler yapıya uygun FF (force field) (kuvvet alanı) yöntemi kullanılır.

Gaz depolama hesapları, *Ab-Initio* DFT yaklaşımlarıyla enerji minimizasyonu da gerçekleştirilebilir. Ancak uygulanan algoritma ve fonksiyonlar özellikle fazla atom içeren büyük modeller için bilgisayar hesaplama süresini artırabilir. Buna karşın kuvvet alanı (FF) tabanlı monte carlo (MC) yaklaşımı bilgisayar hesaplama sürelerini kısaltmakta ve uygun sonuçlar vermektedir. MC yaklaşımıyla hesaplamaları için farklı atom içeriğindeki moleküller ve yapı formlarına göre farklı FF’ler kullanılır. Bunlardan en bilinen bazıları; Uff (universal force field) [178], pcff (polymer consistent force-field) [179], Dreiding [180], cvff (consistent valence force field) [181]’dir.

Grajciar ve diğerleri [182] quantum mekanik yaklaşımı (*Ab-Initio* DFT) ve MC kuvvet alan (FF) yaklaşımlarını kıyaslayarak hesaplamalar gerçekleştirmişlerdir. Başka bir çalışmada Öztürk ve diğerleri [119] MOF yapılı bileşikler ve bunların kompozitlerini hazırlayıp

COMPASSII kullanarak optimize ettikten sonra, düşük sıcaklıklar için (77 K) geçerli olacak LJ parametreleri kullanarak GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) yaklaşımına göre hidrojen depolama performansları hesaplamışlardır.

Başka bir çalışmada Stergiannakos ve diğerleri [183] kompozit MOF yapılı bileşiğin içerisine lityum atomlarını yerleştirmiş, sonra Ab-initio HF yöntemleriyle lityum atomlarının yerlerini, molekülün enerjisini minimize edecek şekline optimize etmişlerdir. MC yaklaşımı Dreiding FF kullanarak hidrojen moleküllerinden ne kadarıyla etkileşebileceğini belirlemişlerdir. Yang ve Zhong [184] metal-organik kafes yapılı bileşiğin farklı basınç ve sıcaklıklardaki hidrojen depolama performansını GCMC ve Uff kullanarak hesaplamışlardır. Yine Yang ve Zhong [185] MOF-5 içerisine farklı gazlardan oluşan gaz karışımlarını depolamaya çalışmışlardır. GCMC grubu ve TraPPE (transferable potentials for phase equilibria) FF [186] kullanarak hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. McDaniel ve diğerleri [187] standart LJ parametrelerinin kullanıldığı model ve kaba adsorban-adsorban etkileşimleri için FF'lar kullanmışlardır. Bunlar hidrojen için Uff, metan için TraPPE ve karbondioksit için EPM2 (elementary physical model 2) [188] FF'dir. Daha sonra depolama özelliklerine göre değerlendirmelerde bulunmuşlardır. Diğer bir çalışmada Pham ve diğerleri [189] indium metali içeren MOF yapılı bileşikte karbon, hidrojen ve azot için uygun OPLS-AA (optimized potentials for liquid simulations—all atom) FF [190] tercih etmişlerdir. Ancak indium için parametreleri bulunmayan bu FF'a Uff'de bulunan LJ parametrelerini uygulamışlardır. Belof ve diğerleri [191] Ab-initio HF uygulaması paket programı GAMESS [192] ve GCMC UFF kullanarak hidrojen depolamalarını test etmişlerdir. Ayrıca başlangıç maddeleri (ligandlar) için enerji hesaplarını DFT 6-31G* seviyesinde hesaplamışlardır.

6. MATERİYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan materyaller ve uygulanan metotlar bu bölümde anlatılmıştır. Ayrıca örneklerin sentezi, karakterizasyonu, kompozit hazırlama ve diğer uygulamalara yer verilmiştir.

6.1. Metal-Organik Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonları

Sentez için kullanılacak kimyasal maddeler ticari olarak satın alınıp, saflaştırma yapılmamıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin açık formülleri, kullanım amaçları ve saflıkları hakkındaki bilgiler Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Örneklerin sentezi kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Açık Formülü	Kullanım Amacı	Saflık, Üretici Firma
Sodyum bikarbonat	NaHCO_3	asitlerin sodyum tuzuna dönüşmesi	%99, SigmaAldrich
Kobalt nitrat hegzahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co(II) sağlayıcı	%99, SigmaAldrich
Nikel nitrat hegzahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni(II) sağlayıcı	%97, SigmaAldrich
Bakır nitrat trihidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Cu(II) sağlayıcı	%99, SigmaAldrich
Çinko nitrat hegzahidrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zn(II) sağlayıcı	%99, SigmaAldrich
Demir nitrat nonahidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe(III) sağlayıcı	%99, SigmaAldrich
Teraftalik asit (TFA) Benzen-1,4-dikarboksilik asit	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CO}_2\text{H)}_2$	Organik Bağlayıcı, sentez	%98, SigmaAldrich
Trimesik asit (TMA) Benzen-1,3,5-Trikarboksilik asit	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H)}_3$	Organik Bağlayıcı, sentez	%95, SigmaAldrich
N,N Dietil Nikotinamid (Dena)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N(CO)N(C}_2\text{H}_5)_2$	Nötr Ligand Madde sentezi	%99, SigmaAldrich
1,10 Fenantrolin (Phen)	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Nötr Ligand Madde sentezi	%99, MERCK
Dimetil formamid (DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Çözücü	%99, SigmaAldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Çözücü	%99, SigmaAldrich

6.1.1. Örneklerin sentezi

Bileşikler oda sıcaklığı sentez yöntemine göre sentezlenmişlerdir. Beş farklı geçiş metal tuzlarının TMA ve TFA asitleri ve Phen, Dena nötr ligandlarıyla 15 farklı madde sentezlenmiştir. Örnekler ZOMOF kodlarıyla kısaltılmış, aynı ligand ve asit kullanılanlar sınıflandırılmıştır. Aynı asit ve ligand içeren örnekler bir seri olarak belirlenmiştir. ZOMOF serilerinde 1, 5, 9 ve 13 kodlular için Ni; 2, 6, 10 ve 14 kodlular için Cu; 3, 7, 11 ve 15 kodlular için Zn; 4, 8, 12, 16 kodlular için Fe; 4A, 8A, 12A, 16A kodlular için Co metalleri kullanılmıştır. Çizelge 6.2’de örnek kodları ve içerikleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sentezlenen örneklerin içerikleri ve kodları

Kısaltma	Seri	İçerik
ZOMOF-1	TFA-Phen serisi	1,10Fenantrolin, Teraftalik Asit, Ni
ZOMOF-2		1,10Fenantrolin, Teraftalik Asit, Cu
ZOMOF-3		1,10Fenantrolin, Teraftalik Asit, Zn
ZOMOF-4		1,10Fenantrolin, Teraftalik Asit, Fe
ZOMOF-4A		1,10Fenantrolin, Teraftalik Asit, Co
ZOMOF-5	TMA-Phen serisi	1,10Fenantrolin, Trimesik Asit, Ni
ZOMOF-6		1,10Fenantrolin, Trimesik Asit, Cu
ZOMOF-7		1,10Fenantrolin, Trimesik Asit, Zn
ZOMOF-8		1,10Fenantrolin, Trimesik Asit, Fe
ZOMOF-8A		1,10Fenantrolin, Trimesik Asit, Co
ZOMOF-13	TMA-Dena serisi	N,N Dietil Nikotinamid, Trimesik Asit, Ni
ZOMOF-14		N,N Dietil Nikotinamid, Trimesik Asit, Cu
ZOMOF-15		N,N Dietil Nikotinamid, Trimesik Asit, Zn
ZOMOF-16		N,N Dietil Nikotinamid, Trimesik Asit, Fe
ZOMOF-16A		N,N Dietil Nikotinamid, Trimesik Asit, Co

TFA-Phen Serisi Sentezi; 9 mmol metal nitrati 10 mL DMF’de çözülmüştür. 9 mmol TFA 15 mL suda çözüldükten sonra üzerine 18 mmol NaHCO_3 eklenerek sodyum tereftalat tuzu elde edilmiştir. Elde edilen sulu çözelti üzerine önce 5 mL DMF’deki 3 mmol Phen çözeltisi sonra metal-DMF çözeltisi eklenerek 2 saat oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. TFA sodyum tuzu metal ve nötr ligand varlığında hızlı reaksiyon vererek toz maddeler oluşturarak çökmüştür. Maddeler iki numara ince süzgeç kağıdı kullanarak süzüldükten sonra önce su ile sonra etanol ile yıkanarak 105°C sıcaklıkta etüvde 1 gece kurutulmuştur.

TMA-Phen Serisi Sentezi; ilk olarak 9 mmol metal nitratları 10 mL DMF’de çözülmüştür. Yine 9 mmol TMA 15 mL suda çözülüp üzerine sodyum tuzu oluşturmak üzere 27 mmol NaHCO_3 eklenmiştir. Bu çözelti üzerine önce 5 mL DMF’deki 3 mmol Phen çözeltisi sonra metal çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen maddeler iki numara ince süzgeç kağıdı kullanarak süzülüp önce su sonra etanol ile yıkandıktan sonra 105°C sıcaklıkta etüvde 1 gece kurutulmuştur.

TMA-Dena Serisi Sentezi; ilk olarak 9 mmol metal nitratı 10 ml DMF’de çözülmüştür. 9 mmol TMA üzerine sulu ortamda 27 mmol eklenerek oluşturulan sodyum trimesat çözeltisi üzerine 3 mmol Dena eklendikten sonra metal çözeltisi damla damla eklenerek oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcı yardımıyla iki saat sürekli olarak karıştırılmıştır. Elde edilen maddeler iki numara ince süzgeç kağıdı kullanarak süzülüp önce su sonra etanolle yıkandıktan sonra 105°C sıcaklıkta etüvde 1 gece kurutulmuştur.

6.1.2. Örneklerin karakteristik Analizleri

Örneklerin moleküler yapıları ve teorik kristal yapıların elde edilebilmesi için, termal, Fourier transformu kızıl ötesi (FT-IR; Fourier Transform Infra Red) katı hal ultra viyole (UV), elementel, toz X-ray saçılım (toz XRD; X-Ray Diffraction) ve yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Termal analizler

Elde edilen 4 seri toplam 15 maddenin termal davranışı ve kararlılıkları Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarındaki Shimadzu marka TA-60WS model cihazda TGA ve DTA eş zamanlı analizlerle gerçekleştirilmiştir. Analizler 100 mL/dakika akış hızındaki azot atmosferinde DTG 60H detektörü yardımıyla, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla 900°C sıcaklığa kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analizleri

Tüm örneklerin FT-IR analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarındaki Perkin Elmer SpectrumOne marka ve Nicolet 520 model cihazda KBr

disk yöntemine göre 4000-400 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir. 1:200 örnek:KBr oranındaki karışım akik havan içerisinde karıştırılıp pres makinasında 20 bar basınçta diskler hazırlanmış ve cihazın örnek haznesine yerleştirilerek analizler gerçekleştirilmiştir.

Katı UV analizleri

Tüm katı haldeki örneklerin Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarındaki UV spektrumları UV-3600 model numaralı Shimadzu marka cihazda analizlenmiştir. Spektrumlar 200-900 nm aralığında 1 nm çözünürlüğünde elde edilmiştir. Spektrumlarda pikler ve platolar belirlenmiş ve sonuçlar bunların yardımıyla değerlendirilmiştir.

Elementel analiz

Örneklerin içerdikleri C, H ve N miktarları Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarındaki Thermo Scientific marka ve Flash 2000 model cihaz kullanılarak kütlece yüzde cinsinden belirlenmiştir.

Toz-XRD analizleri

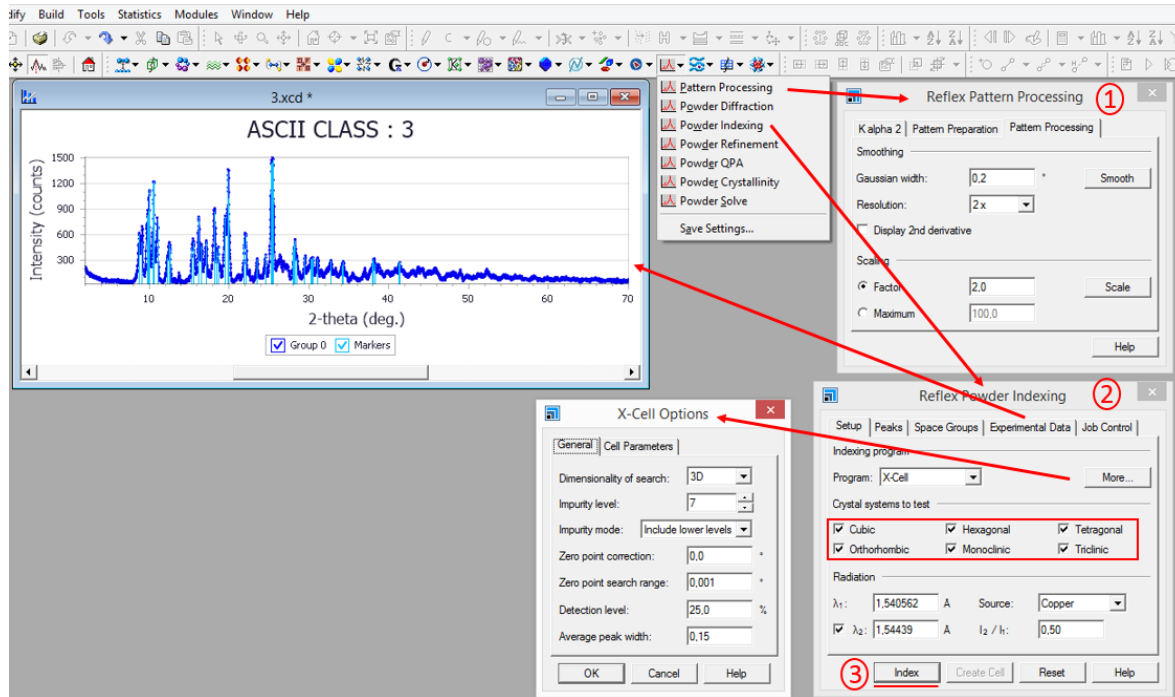
Tüm toz-XRD analizleri Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarındaki Rigaku cihazda Cu α radyasyon ile 2-70 derece 2 teta açısı aralığında kırınımaların toplanmasıyla elde edilmiştir.

Yüzey alanı analizleri

Tüm örneklerin yüzey alanı ve diğer ölçümleri için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Quantochrome marka Autosorb IQ model cihaz kullanılmıştır. 378 K sıcaklıkta vakum ortamında 15 saat gaz boşaltma işleminden sonra yüzey alanı ölçümleri azot gazı ile gerçekleştirilmiştir. Çok noktalı BET, doğrusal izoterm, BJH adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri, toplam yüzey alanı ve gözenek dağılımları belirlenmiştir.

Toz-XRD indekisleme çalışmaları

Hesaplamalar Resim 6.1’de ekran görüntüsü verilen Materials Studio (MS) 8.0 paket programında Reflex modülü X-Cell uygulamasında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak deneyssel toz-XRD spektrumu yazılımda açıldıktan sonra ham veriler 1 derecelik 2 teta açısına yumuşatılmıştır (smooth).



Resim 6.1. Materials Studio Reflex modülü ve araçları ekran görüntüsü

Daha sonra Şekil 6.1’de “Reflex pattern processing” menüsü “Pattern Processing” sekmesi kullanılarak ortalama 0,20 derece 2 teta açısı pencere genişliği için 1000 iterasyonla ham toz-XRD spektrumu düzleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ham veri üzerinde karakteristik piklerden uygun olanlar hesaplamalar için manuel olarak açık olan spektrum üzerinde seçilerek “Reflex powder indexing” menüsündeki “setup” sekmesindeki detaylı ayarlar için “More” seçilir ve açılan “X-cell options” menüsünde 3 boyutlu sistemde 7 safsızlık seviyesinde hata değeri sıfıra 0,001 seviyesinde yaklaştırılacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır. “Reflex powder indexing” menüsündeki kübik, hegzagonal, tetragonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik kristal sistemleri araştırılmak üzere seçilip indekisleme araştırma benzetimi “Reflex powder indexing” menüsündeki “Index”e basılarak koşturulmuştur. İndeksleme sonucu ekran görüntüsü Resim 6.2’deki gibidir. Buna göre ham veri üzerinde seçilen piklerle hesaplama sonucu eşleşen piklerin sayısı, hücre parametreleri

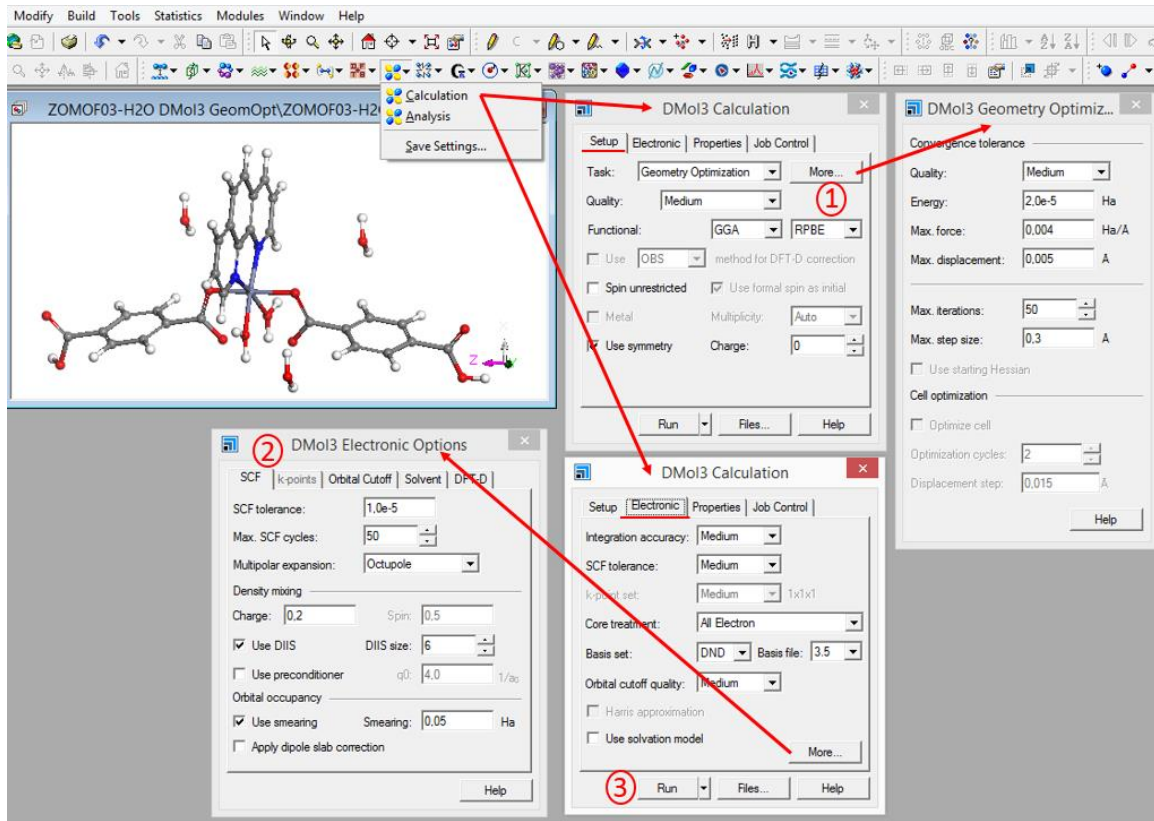
(a, b, c, alfa, beta, gama, hacim) ve uzay grubu bilgilerinin yanında teorik/deneysel farklılığının sıfıra yaklaşımının ifade edildiği “Zero” bilgileri yer almaktadır. Zero değeri sıfıra en yakın sonuç, toz-XRD spektrumunu ifade eden en uygun kristal sistemini ifade etmektedir.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
	#	Rel. F O M	F O M	Peaks Found	System	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Zero	Extinction Clas
1	1	0,31400000	215,00000000	24 of 25	Triclinic	22,86450000	11,20750000	9,62150000	114,23900000	88,62900000	96,14100000	2,234730e+003	0,00731000	P1
2	2	0,30900000	212,00000000	24 of 25	Triclinic	26,55110000	11,42890000	11,00660000	70,30100000	101,35800000	98,30200000	3,071860e+003	-0,03407000	P1
3	3	0,25300000	139,00000000	25 of 25	Triclinic	22,88630000	11,22060000	9,64300000	114,27800000	88,83400000	96,03000000	2,244080e+003	0,02425000	P1
4	4	0,24600000	135,00000000	25 of 25	Monoclinic	9,74850000	57,59750000	11,72740000	90,00000000	112,20800000	90,00000000	6,096320e+003	-0,04658000	C2
5	5	0,23900000	164,00000000	24 of 25	Triclinic	17,76310000	12,28650000	9,94100000	79,46900000	98,71200000	93,79900000	2,106780e+003	0,01256000	P1
6	6	0,23900000	131,00000000	25 of 25	Monoclinic	19,78940000	38,63130000	11,39360000	90,00000000	118,09600000	90,00000000	7,683830e+003	-0,06236000	C2
7	7	0,19000000	162,00000000	23 of 25	Triclinic	19,13950000	18,09330000	10,73250000	72,78500000	104,85100000	110,11000000	3,283840e+003	-0,01632000	P1
8	8	0,16700000	92,00000000	25 of 25	Triclinic	16,41730000	11,29670000	10,85660000	64,94600000	99,29600000	105,70600000	1,753390e+003	-0,15184000	P1
9	9	0,16400000	140,00000000	23 of 25	Triclinic	14,43300000	11,73680000	10,85860000	99,77700000	92,78500000	102,72600000	1,761080e+003	-0,13759000	P1
10	10	0,14200000	78,00000000	25 of 25	Triclinic	20,52750000	10,52500000	9,08740000	66,84400000	102,85900000	96,92100000	1,758720e+003	-0,13759000	P1
11	11	0,13500000	93,00000000	24 of 25	Triclinic	17,05440000	11,29560000	10,54350000	65,17100000	101,48300000	105,83100000	1,765100e+003	-0,13759000	P1

Resim 6.2. İndeksleme işlemi sonucu ekran görünümü

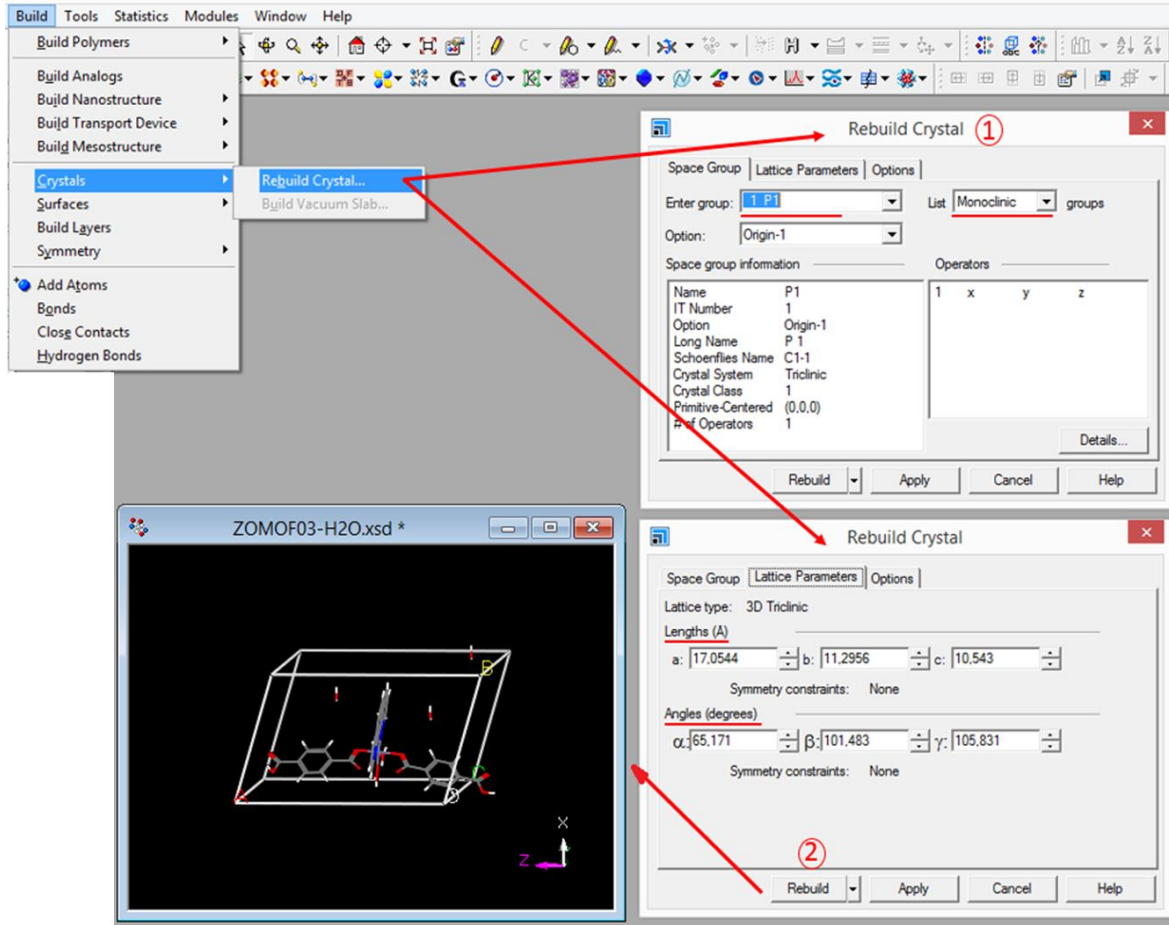
Kristal yapı arıtma çalışmaları

Tahmini moleküler yapılar MS-Visualiser (ana menü) kullanılarak çizildikten sonra moleküllerin birbirlerine bağlanma açıları ve bağ uzunlukları en düşük enerjili hal diğer deyişle doğada bulunabilecekleri pozisyanlara getirilmeleri gerektiğinden geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Enerji minimizasyonu, Materials Studio (MS) DMol³ modülü ile GGA (Generalized Gradient Approximation) [161], R-PBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof) [163] fonksiyonu kullanılarak optimize edilmiştir. Geometri optimizasyonu hesaplaması ekran görüntüsü Resim 6.3'te verilmiştir. Hesaplama parametreleri “Dmol3 Calculation” menüsündeki hesaplama kalitesi “Medium” için program tarafından atanan; yakınsama toleransı $2,0 \times 10^{-5}$ Hartree ($1 \text{ Ha} = 4,359 \times 10^{-18} \text{ J}$), maksimum kuvvet $0,004 \text{ Ha}/\text{\AA}$ ve maksimum yer değiştirme $0,005 \text{ \AA}$ değerleri seçilmiştir. Geometri optimizasyonu hesaplamaları için en önemli diğer parametreler de elektronik parametrelerdir. “Dmol3 Calculation” menüsündeki “Electronic” sekmesi gelişmiş ayarlar menüsünde (DMol3 electronic options) “Medium” kalite için önerilen ayarlar; tüm çekirdeklerin hesaba katıldığı DND (Double Numerical plus d-function) [193] fonksiyon seti, $1,0 \times 10^{-5}$ SCF (Self-Consistent Field) [194] toleransı, octupole polarlık ve $0,05 \text{ Ha}$ orbital enerji çevresi (smearing) parametreleri kullanılmıştır.



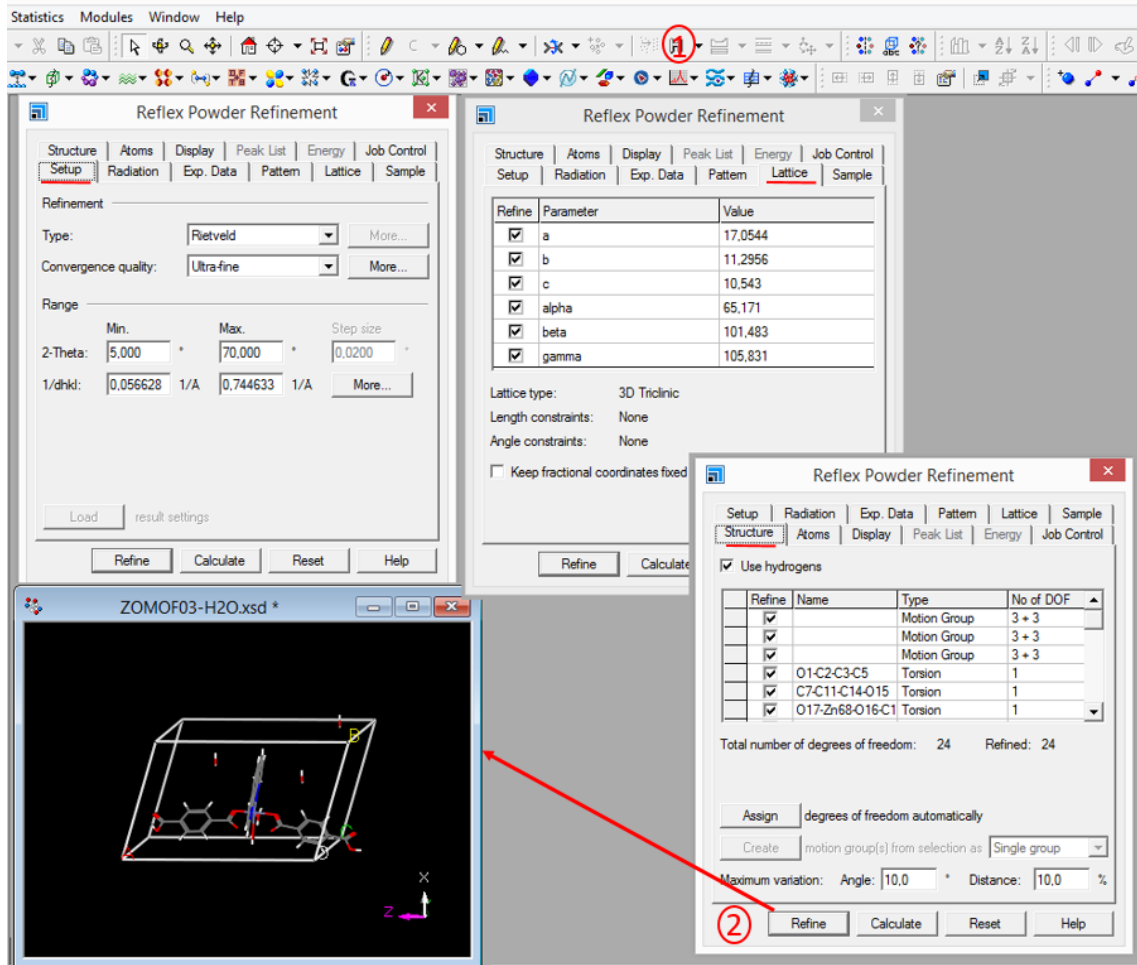
Resim 6.3. Moleküler yapı geometri optimizasyonu için MS DMol³ ekran görüntüsü

Rietveld refinement [195] yöntemine göre, moleküler yapının indeksleme sonucu belirlenen birim hücre içerisindeki pozisyonları değiştirilerek kristal yapılar elde edilmiştir. Teorik kristal yapı elde etmek için geometrisi optimize edilmiş moleküler yapı üzerine MS araçlar menüsünden kristal oluşturma menüsü seçilmiştir. İndeksleme sonucu elde edilen kafes parametreleri ilgili kısımlara eklendikten sonra kristal yapı oluşturulmuştur. Kristal yapının elde edilme basamaklarının anlatıldığı MS ekran görüntüsü Resim 6.4'te verilmiştir.



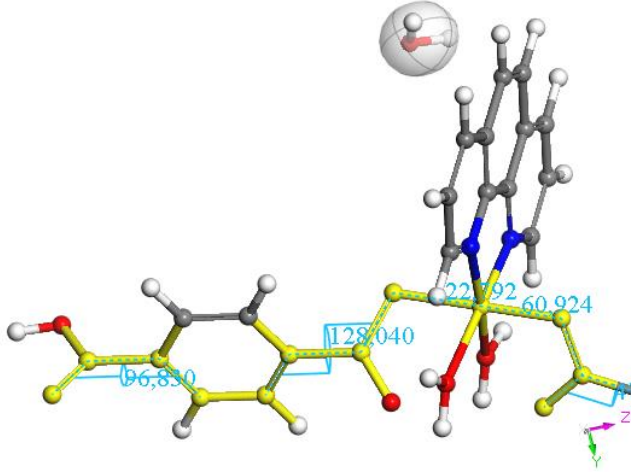
Resim 6.4. Moleküler yapı için kristal sistemi oluşturulması ekran görüntüsü

Kristal yapı elde edildikten sonra arıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Resim 6.5'te ekran görüntüsü verilen MS yazılımının Reflex modülünde Rietveld tipi arıtma için 2 teta açısı 5-70° aralığında Pseudo-Voigt [196] pik profil fonksiyonu seçilmiştir. Reflex modülü "Powder Refinement" menüsünde "Exp. Data" sekmesinde arıtma işleminde referans alınacak deneysel toz-XRD dosyası seçilmiştir. "Lattice" sekmesinde arıtma yapılacak hücre parametreleri belirlendikten sonra "Structure" sekmesinde arıtma yapılacak moleküler gruplar ve/veya dönme/burulma gibi değişkenler seçilmiştir. "Atom" sekmesinde arıtma yapılacak atomlar istenilen durumlar için seçilir. Geometri optimizasyonu yapılmış yapılar için bu seçenek, yapının daha yüksek enerjili hale dönüşmesine sebep olabilir. Diğer yandan kristal yapı içerisinde komşu kristal atomları ile de etkileşimler söz konusu olduğundan, arıtma işlemleri sırasında atomların tümünün yeniden arıtılması işlemi uygulanır. Bunun yanında moleküler yapıda varlığı deneysel analiz teknikleriyle belirlenen kristal sular rijit kabul edilerek arıtma işleminde sadece pozisyonları için optimum araştırılır.



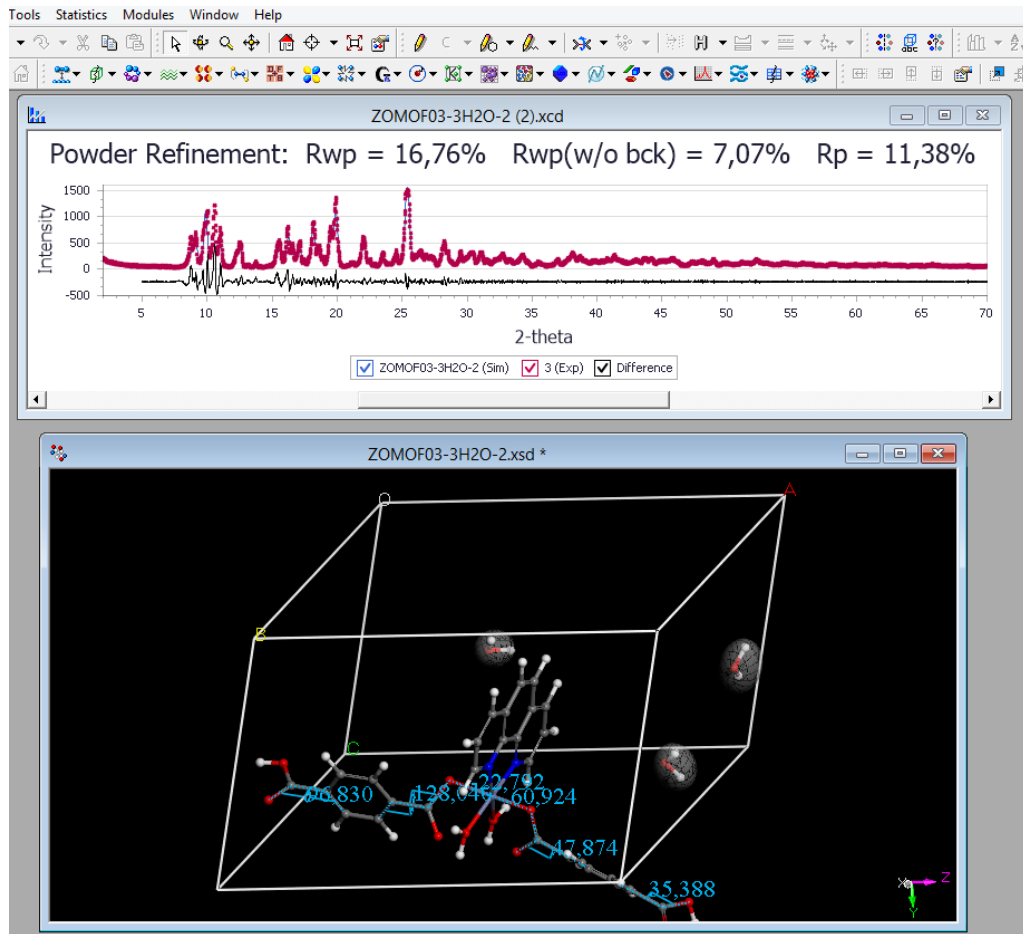
Resim 6.5. MS yazılımı kristal yapı arıtma işlemi ekran görünümü

Resim 6.5'te gösterilen "Structure" sekmesinde yer alan değişkenler Şekil 6.1'de detaylı gösterilmiştir. Şekilde teraftalik asit (TFA) uç grubunda yer alan COOH^- grubunun komşu benzen halkasına göre burulması, para pozisyonundaki diğer benzen-karboksil grubu arasındaki bağ etrafındaki burulma, merkezdeki metale bağlı oksijen etrafındaki iki bağ için bükülme, elipsoid içerisindeki kristal suyun hareketi değişkenler olarak belirlenmiştir. Arıtma işlemi bu değişkenlerin değiştirilmesi ile elde edilen yeni moleküllerin teorik toz-XRD spektrumlarının deneysel spektrumlarla kıyaslanması ile tamamlanmıştır.



Şekil 6.1. Arıtma işleminde değiştirilecek değişkenler

Resim 6.6'da arıtma işleminden sonra elde edilen teorik kristal yapı ve deneysel-teorik toz-XRD spektrumlarının kıyaslandığı ekran görüntüsü verilmiştir. Birçok karakteristik pikin üst üste çakıştığı şekilde görülmektedir.



Resim 6.6. Arıtma işlemi sonucu örnek teorik kristal yapı ve deneysel/teorik toz-XRD spektrumları ekran görünümü

6.2. Kompozit Hazırlama ve Karakterizasyonu

Sentezlenen ve benzetimleri yapılan örneklerden seçilen ZOMOF3 (Phen, TFA, Zn), ZOMOF6 (Phen, TMA, Cu) ve ZOMOF14 (Dena, TMA, Cu) kodlu örneklerinin hidrojen depolama özelliklerini geliştirebilmek amacıyla kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozit hazırlamak için; matriks olarak Zn(II) ve Cu(II) içeren ZOMOF-03, 06 ve 14 kodlu örnekler, katkı maddesi olarak çok duvarlı karbon nano-tüp (MWCNT) (6-9 nm x 5 µm boyutlu, >95 % karbon, Sigma Aldrich), y-zeolit (katalizör destek maddesi, amonyum y-zeolit, Sigma Aldrich) ve kütlece % 10 platin yüklü aktif karbon (hidrojenasyon katalizörü, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Literatür bilgilerinden de yararlanılarak değişik katkı oranlarında hazırlanan kompozitlerin bileşimleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. Kompozitlerin kodları ve içerikleri ve kısaltmaları

Kısaltma	Matriks Malzeme	Katkı Maddesi	Katkı Oranı (kütlece %)
ZOMOF3	Phen, TFA, Zn(II)	-	-
ZC1	ZOMOF03	Pt yüklü Aktif Karbon	2
ZC2	ZOMOF03	Pt yüklü Aktif Karbon	4
ZC5	ZOMOF03	y-Zeolit	4
ZC6	ZOMOF03	y-Zeolit	8
ZOMOF6	Phen, TMA, Cu(II)	-	-
ZC9	ZOMOF06	Pt yüklü Aktif Karbon	2
ZC10	ZOMOF06	Pt yüklü Aktif Karbon	4
ZC13	ZOMOF06	y-Zeolit	4
ZC14	ZOMOF06	y-Zeolit	8
ZOMOF14	Dena, TMA, Cu(II)	-	-
ZC17	ZOMOF14	Pt yüklü Aktif Karbon	2
ZC18	ZOMOF14	Pt yüklü Aktif Karbon	4
ZC19	ZOMOF14	MWCNT	2
ZC20	ZOMOF14	MWCNT	4
ZC21	ZOMOF14	y-Zeolit	4
ZC22	ZOMOF14	y-Zeolit	8

Çalışmalar boyunca sentezlenen MOF yapılı bileşiklerden seçilen 3 farklı madde ile katkı maddeleri kullanılarak 18 farklı içerikte kompozit hazırlanmış ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hidrojen depolama karakteristiklerini belirlemek için kompozitlerin moleküler benzetim için yapıları MS AmourpousCell modülünde elde edilmiş ve MS Sorption modülünde hidrojen depolama performansları hesaplanmıştır.

6.2.1. Kompozit hazırlama deneylerinin yapılışı

Karakterize edilmiş örnekler ile katkı maddelerinden oluşan kompozit malzemeler Retsch marka MM400 model yatay eksen çalkalamalı bilyalı değirmende hazırlanmıştır. Karıştırılacak maddeler, önceden alkol ile yıkanıp etüvde kurutulmuş 25 ml'lik haznelerde 30 dakika süreyle 30 çalkalama/s frekansında karıştırılmıştır. Daha sonra aktivasyon işlemleri gerçekleştirilip ölçümler için hazır edilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Kompozit hazırlama akış diyagramı

6.2.2. Kompozitlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi

Kompozitlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için yoğunluk, toz XRD, FT-IR ve yüzey alanı analizleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM; scanning electron microscopy) görüntüleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Toz-XRD analizleri

Tüm toz-XRD analizleri Thermo Scientific marka ARL 9900 model cihazda Cu α radyasyon ile 2-70 derece 2 teta açısı aralığında kırınımaların toplanmasıyla elde edilmiştir.

Yoğunluk analizi

Örneklerin yoğunlukları deneysel olarak otomatik gaz piknometresinde helyum gazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, Orta Doğu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Quantochrome marka Ultrapycnometer 1000 model cihazda gerçekleştirilmiştir.

Yüzey alanı analizleri

Yüzey alanı, gözenek dağılımı ve BET ölçümleri için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Quantochrome marka Autosorb IQ model cihaz kullanılmıştır. 378 K sıcaklıkta vakum ortamında 15 saat gaz uzaklaştırma işleminden sonra azot gazı adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Çok noktalı BET, doğrusal izoterm, BJH adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri, toplam yüzey alanı ve gözenek dağılımları belirlenmiştir.

MW-CNT ve kompozitlerin aktivasyonu deneyleri

Çok duvarlı karbon nano-tüp yüzeyinde kimyasal olarak aktif karboksilik gruplar elde etmek amacıyla 5 g MW-CNT, 150 ml hacimce 3:1 H₂SO₄/HNO₃ asit karışımında 60°C sıcaklıkta bir gün sürekli karıştırılmalı ortamda bekletilmiştir. Daha sonra pH (Mettler Toledo markalı, pH Ion/S220 modeli) 6-7 aralığına gelene kadar saf su ile vakum pompası ve filtrasyon sistemi kullanılarak kaba süzgeç kağıdıyla yıkama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

MWCNT ve elde edilen kompozitlerin aktivasyonu normal etüvde 105°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra vakum etüvünde 120°C sıcaklıkta 10⁻⁴ bar basıncında 4 gün bekletilerek gerçekleştirilmiştir [197].

SEM görüntüleme analizi

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve elektron saçılım spektroskopisi analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Laboratuvarındaki Jeol marka JSM-7001F model cihazda gerçekleştirilmiştir. Analizi yapılacak olan malzemenin cinsine göre 30 000 büyütme kadar görüntüler elde edilmiştir.

Kompozitlerin aktivasyonu

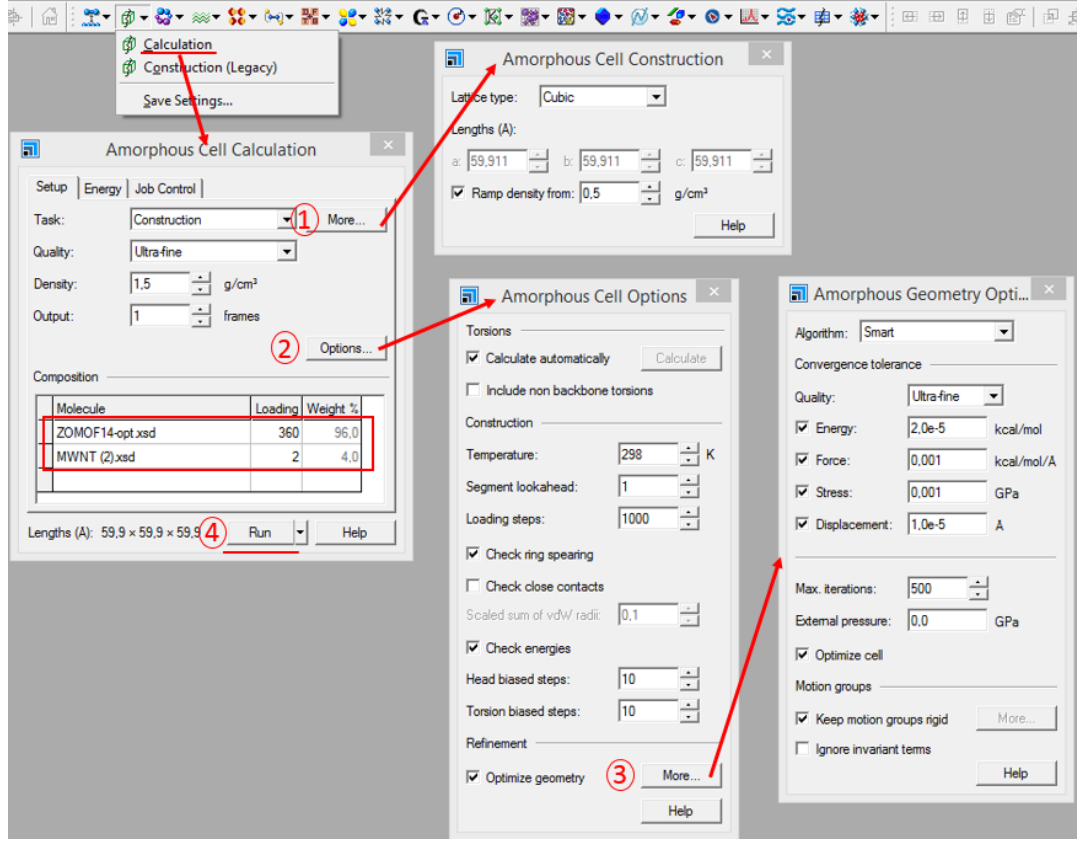
Hazırlanan kompozitler, hidrojen depolama ölçümleri gerçekleştirilmeden önce yapılarının bozunmadan kalacakları kadar yüksek sıcaklıkta (120°C) vakum etüvünde 10⁻⁴ bar basıncında 4 gün aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

FT-IR analizleri

Tüm örneklerin FT-IR analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Laboratuvarındaki Perkin Elmer SpectrumOne, Nicolet 520 marka ve model cihazda KBr disk yöntemine göre 4000-400 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

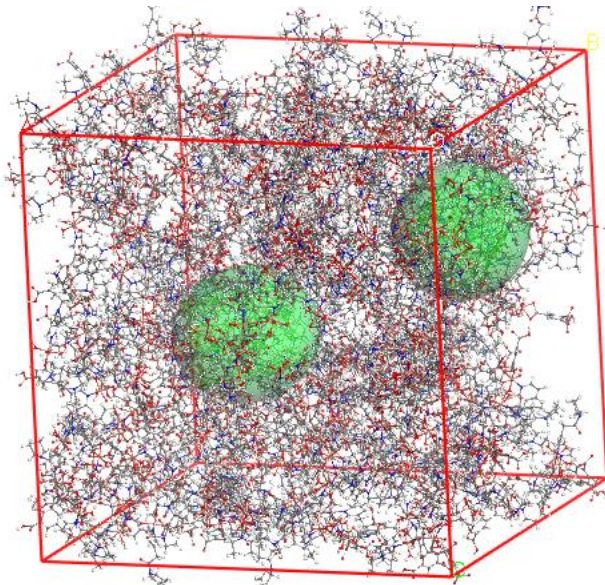
Kompozit yapıların benzetim modellerinin oluşturulması ve validasyonu

Kompozit maddelerin teorik modelleri geometri optimizasyonu yapılmış temel yapılar ve katkı maddelerinin moleküler yapıları kullanılarak Materials Studio (MS) Amorphous Cell (AC) modülü [198]'nde oluşturulmuştur. Resim 6.7'de AC modülü ekran görüntüsü verilmiştir. AC modülü penceresinde hedef yığın yoğunluk belirlendikten sonra XRD analizlerinden örnekler için elde edilen kübik, tetragonal veya ortorombik yapılardan hangisinin oluşturulacağı “Amorphous cell” penceresinden seçilmiştir. “Amorphous cell calculation” penceresinde molekülü oluşturacak bileşenler seçilip kaç molekül yükleneceği veya kütlece % orana göre miktarlar belirlenmiştir. “Amorphous cell options” menüsünde çalışma sıcaklığı, son yapının geometri optimizasyonu gibi yapısal özelliklerle ilgili ayarlar yapılmıştır (Resim 6.7). Oluşacak olan yapının doğada bulunabilecek forma yani en düşük enerjili forma dönüşmesi için “Amorphous cell options” menüsündeki “optimize geometry” kutusu işaretlenmiş ve “Amorphous geometry optimization” penceresindeki “ultra-fine” kalitesi için program tarafından önerilen değerler kullanılmıştır.



Resim 6.7. Amorphous Cell modülü ekran görüntüsü

Yapı oluşturulduktan sonra elde edilen moleküler yapı Şekil 6.3'te verilmiştir. Şekilde yeşil küre olarak gösterilen kısım içerisinde katkı maddeleri bulunmaktadır. Gösterim olarak karışıklıkları önlemek ve gerçekte de matriks içerisinde bulunuş şekli açısından katkı maddeleri hareket eden grup olarak seçilmiştir.



Şekil 6.3. AC modülü ile oluşturulan kompozit moleküler yapının görünümü

Validasyon için oluşturulan yapıların teorik BET yüzey alanları hesaplanmıştır. Hesaplamalar için 77 K sıcaklıkta azot adsorpsiyon verileri benzetimlerle kısmi basınçlar değiştirilerek AC modülü ile oluşturulan modeller için teorik hesaplamalarla elde edilmiştir. Benzetimde özellikle 77 K gibi düşük sıcaklıklarda van der Waals etkileşimlerinde quantum etkiler önemli seviyelere ulaştığından göz önünde bulundurulmaları gerekmiştir [119]. Bu amaçla, LJ 12-6 potansiyelleri Liu ve diğerlerinin [199] çalışmalarında kullandıkları N_2-N_2 ve N_2 -diğer atomlar için etkileşim potansiyeli 0.074 kcal/mol ve etkileşim uzaklığı 3.31 Å değerleri kullanılarak yeniden düzenlenmiş ve benzetimlerde kuvvet alan değerleri olarak kullanılmıştır.

6.3. Hidrojen Depolama Performansı Ölçümleri ve Benzetimleri

Örneklerin hidrojen depolama performansları ve analizlerinin nasıl gerçekleştirildiği bu bölümde anlatılmıştır. Ayrıca benzetim uygulamaları ve detayları teorik çalışmalar olarak irdelenmiştir.

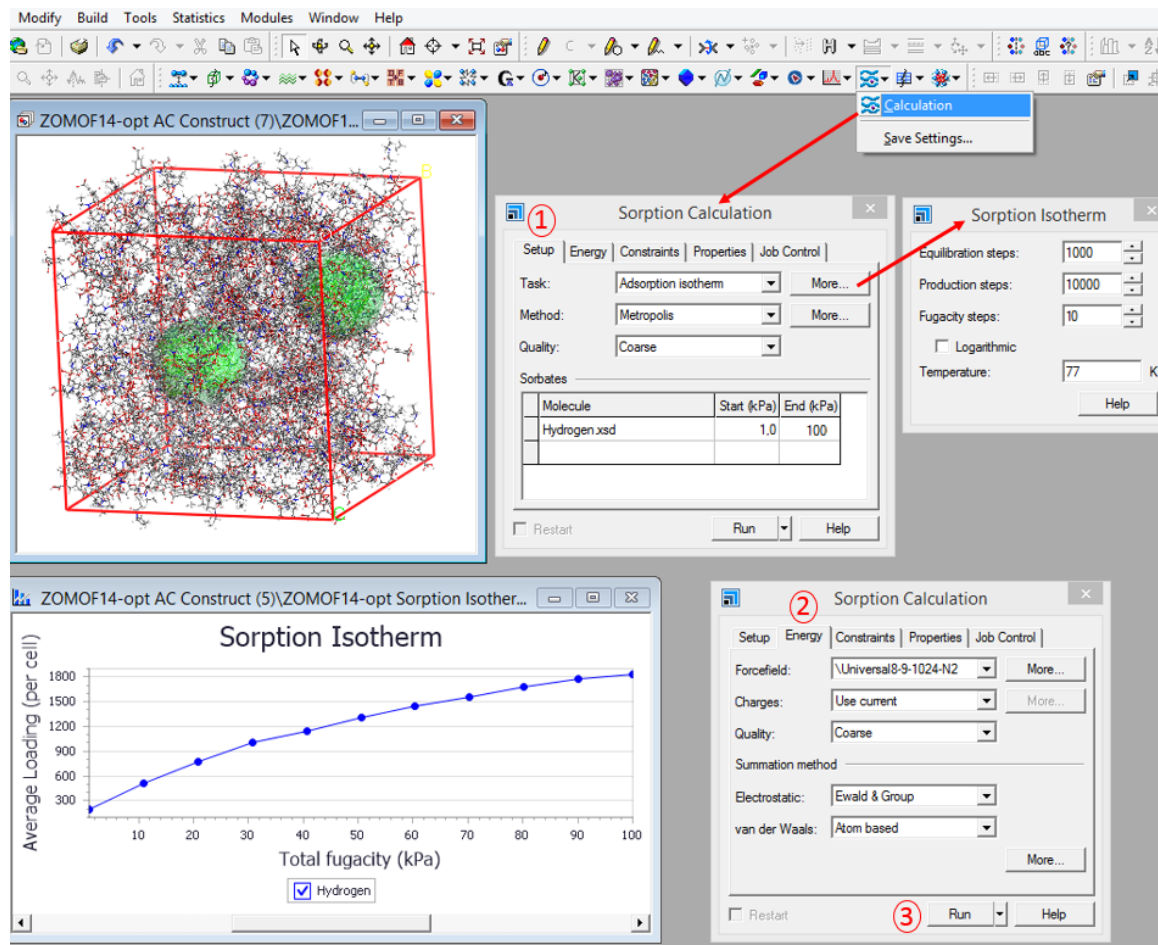
6.3.1. Hidrojen depolama performansı ölçümleri

Hazırlanan kompozit malzeme örneklerinin hidrojen depolama ölçümleri Quantochrome marka Autosorb IQ model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce örnekler için aktivasyon işlemi 393 K sıcaklıkta 20 saat vakumda bekletilerek yapılmıştır. Daha sonra 0,3-0,5 g madde kullanılarak 77 K sıcaklıkta 0-1 bar basınç aralığında hidrojen depolama ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hacimsel hidrojen adsorpsiyon izotermeleri, gerçek gaz ($P.V=nRT$) eşitliğinden yararlanılarak kütlece yüzde cinsinden hidrojen depolama izotermlerine dönüştürülmüştür.

6.3.2. Teorik hidrojen depolama benzetimleri

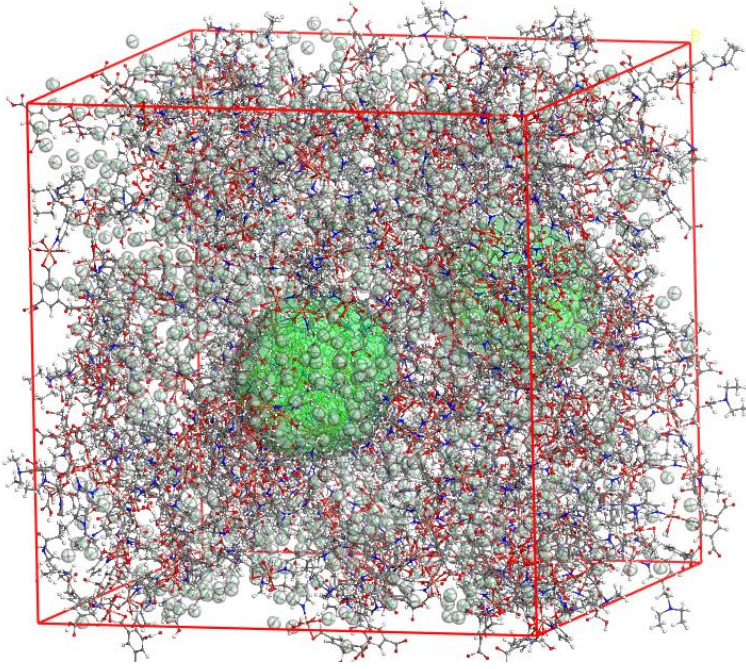
Kompozit yapıların elde edildikten sonra validasyonları için hesaplanan azot adsorpsiyonu izotermlerine benzer şekilde hidrojen molekülü adsorpsiyonu verileri de elde edilmiştir. Yüzey alanı teorik hesaplamalarında olduğu gibi hidrojenin 77 K sıcaklıktaki van der Waals etkileşimleri için LJ potansiyelleri quantum etkileri hesaba katılarak yeniden düzenlenmeleri gerekmiştir. LJ potansiyelleri Fischer ve diğerlerinin [200] çalışmalarındaki değerler kullanılarak yeniden düzenlenmiştir. Buna göre, H_2-H_2 ve H_2 -diğer atomlar için van der

Waals yarıçapı 3.4394 Å ve adsorpsiyon enerjisi de 0,074 kcal/mol olarak kullanılmıştır. Hidrojen adsorpsiyonu hesaplamaları Resim 6.8’de ekran görüntüsü verilen MS “Sorption” modülünde gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar için Metropolis [176] metodu belirlenen adsorpsiyon sıcaklığı için kullanılmıştır. Sorption penceresi “Energy” sekmesinden ise modifiye edilmiş FF (Force Field) seçilerek yürütümler gerçekleştirilmiştir. 1-100 kPa (0,01-1 bar) basınç aralığı ve 10 adsorpsiyon basamağı seçilerek 77 K sıcaklık için hidrojen adsorpsiyon hesapları tamamlanmıştır.



Resim 6.8. MS yazılımı Sorption modülü ekran görüntüsü

Yapılan benzetim hesaplamaları sonucunda Şekil 6.4’te hidrojen depolanmış moleküler yapı görüntüsü elde edilmiştir. Bu yapıda, küçük elipsoidler (yeşil) hidrojen moleküllerini ifade etmektedir.



Şekil 6.4. Hidrojen depolanmış kompozitin moleküler yapı görüntüsü

Hidrojen depolama hesapları sonucu Resim 6.8'deki izoterm elde edilmiştir. İzotermde depolanan miktar Average Loading (per cell) cinsinden elde edilmiştir. Bu verinin bilinen birimlere çevrilmesi için Eş. 6.1 kullanılmıştır.

$$K\ddot{u}tlece \% hidrojen = \frac{(Loading\ Per\ Cell) * M_{A_{H_2}}}{d_{cell} * V_{cell} * N_A} \quad (6.1)$$

Eşitlikte, d_{cell} ; moleküler yapının yoğunluğu, V_{cell} ; birim hücre hacmi ($\text{\AA}^3$), $M_{A_{H_2}}$; hidrojenin molekül kütlesi ve N_A ; avogadro sayısını ifade etmektedir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrojen depolayabilen yeni depolayıcıların sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katkı maddeleriyle kompozitlerinin hazırlanması amaçlanarak gerçekleştirilen çalışmalar üç aşamada değerlendirilmiştir. İlk aşamada Metal-Organik yapıli bileşikler sentezlenmiş, deneysel olarak karakterize edilmiş ve moleküler/kristal yapıları benzetimlerle belirlenmiştir. İkinci aşamada ise birinci aşamada sentezlenen bileşiklerden uygun bulunan üç tanesi farklı katkı maddeleri ile karıştırılarak kompozitleri hazırlanmış, deneysel karakterizasyonları deneysel ve benzetimleri tamamlanmıştır. Son aşamada ise elde edilen hidrojen depolayıcı malzemelerin hidrojen depolama kapasiteleri deneysel ve benzetimlerle belirlenmiştir.

7.1. Metal-Organik Yapılı Bileşiklerin Karakterizasyonları ve Moleküler/Kristal Yapılarının Benzetimlerle Belirlenmesi

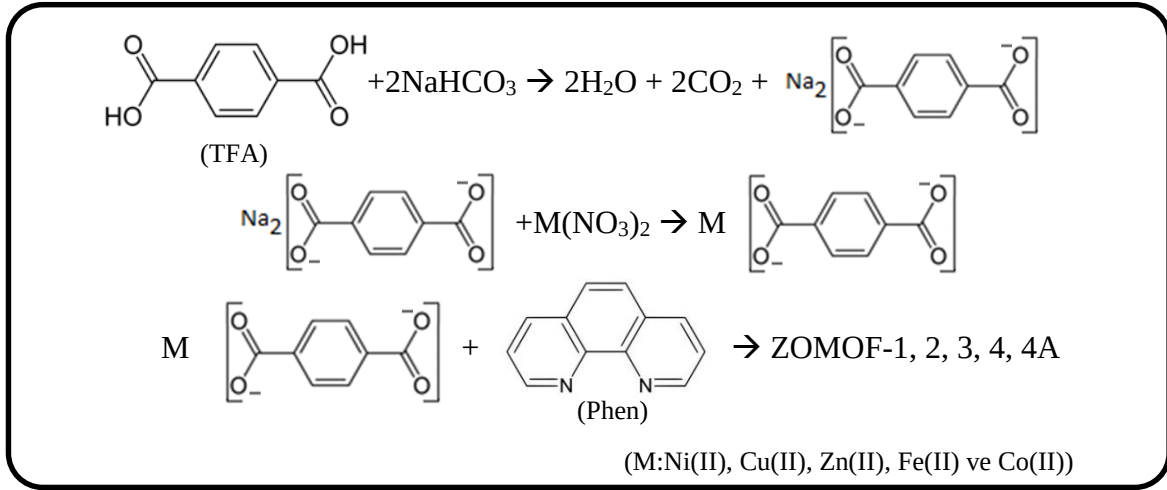
Yürütölen deneysel çalışmalarda beş farklı metal nitratları, iki farklı asit ve iki farklı nötr ligand kullanılarak sentezlenen Çizelge 6.2’de verilen karışık ligandlı metal-organik bileşiklerin moleküler yapılarının belirlenmesi amacıyla FT-IR, EA, katı-UV, toz-XRD ve termal analizleri yapılmıştır. Ayrıca ilgili malzemelerin belirlenen moleküler yapıları, toz-XRD ve yüzey alanı analizleri verilerinden yararlanılarak MS paket programı Reflex modöli kullanılarak benzetimlerle tahmini kristal yapılar belirlenmiştir.

7.1.1. TFA-Phen serisi (ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A)

TFA-Phen serisi için elde edilen sonuçlar bu bölümde irdelenmiştir. Tüm sonuçlar, moleküler yapıların aydınlatılması, teorik kristal yapı benzetim sonuçları ve yüzey alanı ve gözenek dağılımı belirlenmesi çalışması sonuçları kısımlarında verilmiştir.

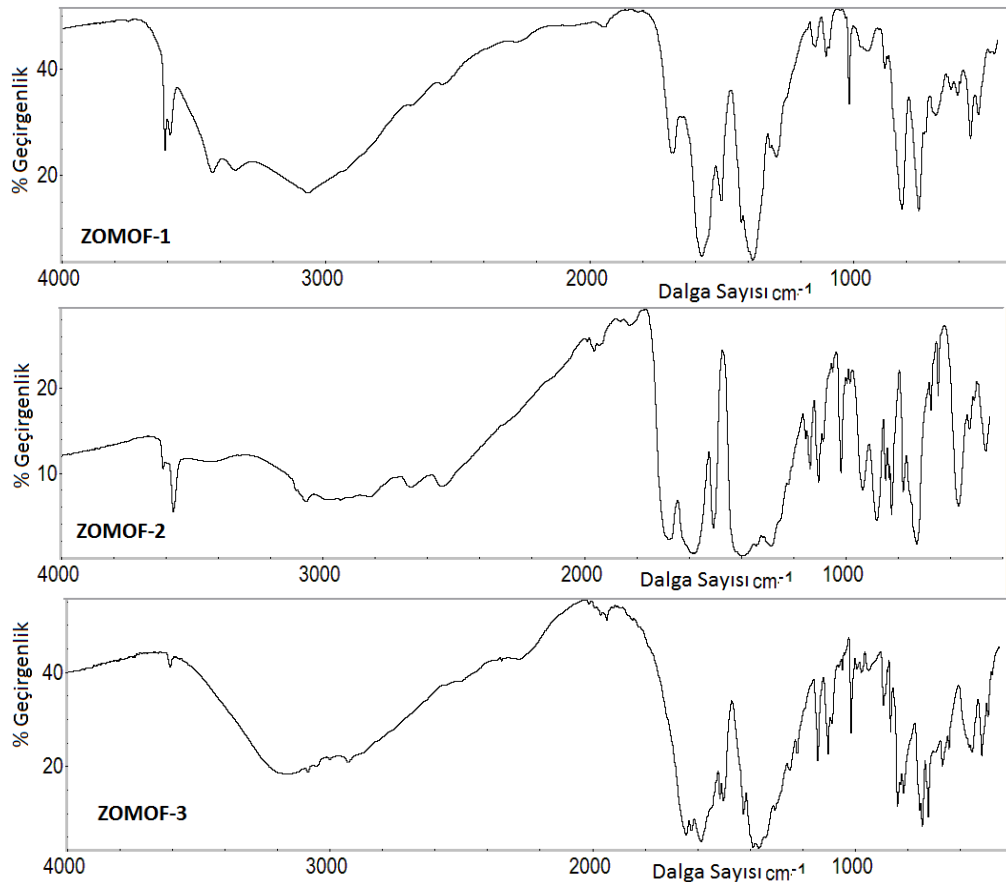
Moleküler yapı aydınlatma sonuçları

Bölüm 6.1’de anlatılan sentez yöntemine göre teraftalik asit (TFA) ve 1,10 fenantrolin (Phen) ligandları, Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II) nitratları kullanılarak Şekil 7.1’deki reaksiyon şemasına göre maddeler bileşikler sentezlenmiştir.

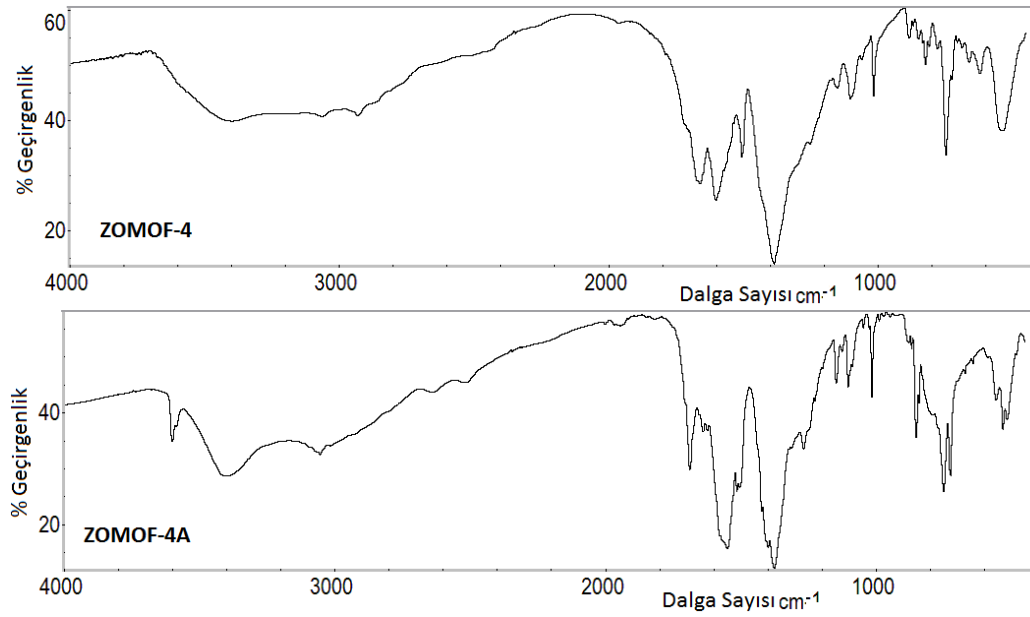


Şekil 7.1. TFA ve Phen içeren bileşiklerin reaksiyon şeması

Sentezlenen bileşiklerden alınan örneklerin FT-IR analizleri yapılmış ve ligandların birbiri ve metallerle olan bağlanma şekilleri hakkında bilgiler yorumlanmıştır. Bu amaçla önce karakteristik FT-IR pikleri belirlenmiştir. TFA-Phen serisindeki örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 7.2 ve 7.3'te, örneklerin ve başlangıç maddeleri Phen ve TFA'nın detaylı FT-IR spektrumları Ek-1'de verilmiştir.



Şekil 7.2. ZOMOF-1, 2 ve 3 kodlu örneklerinin FT-IR spektrumları



Şekil 7.3. ZOMOF-4 ve 4A kodlu örneklerinin FT-IR spektrumları

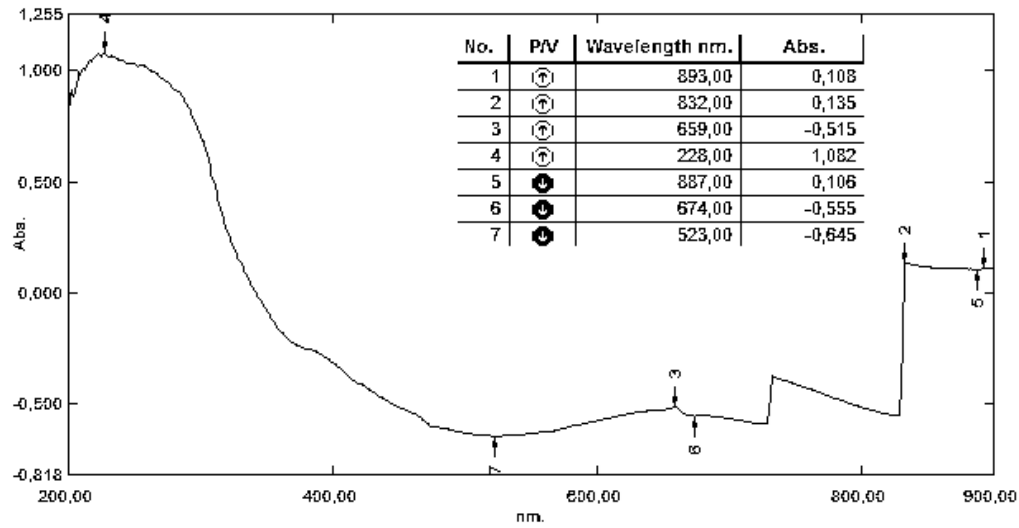
Şekil 7.2 ve 3'teki spektrumlardan belirlenen karakteristik pikler Çizelge 7.1'de verilmiştir. Karakteristik piklere göre yapıda bulunan gruplar ve birbirlerine bağlanma şekilleri tahmin edilmeye çalışılmıştır. Nakamoto [201]'ya göre COO^- grubunun simetrik ve asimetrik gerilmeler arasındaki fark, karboksilat grubundan metale koordinasyonun mono anyonik tekdişli veya çift dişli olması konusunda bilgi elde edilmiştir.

Çizelge 7.1. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A örneklerinin karakteristik FT-IR pikleri

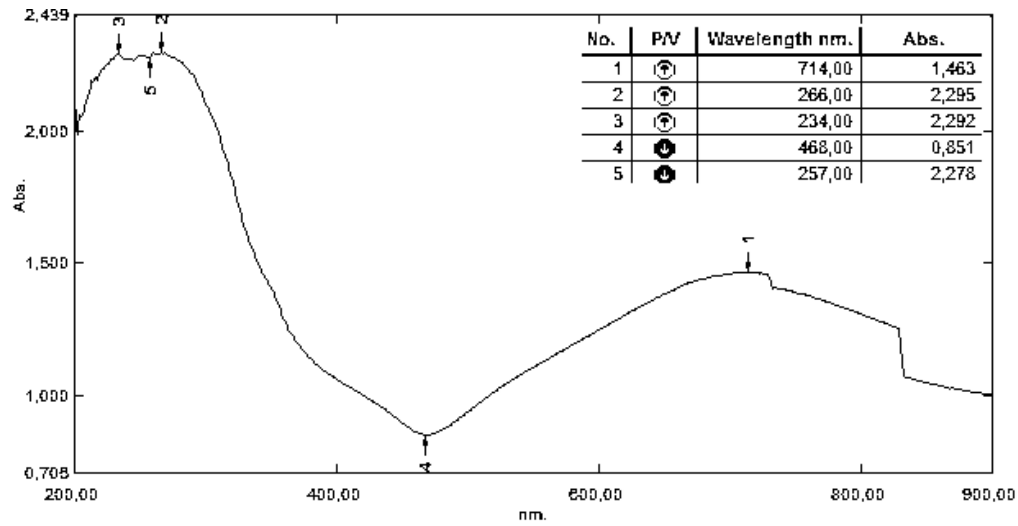
Gruplar	1	2	3	4	4A
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3500-3300	3600-3200	3200-2900	3600-3200	3500-3100
$\nu(\text{N1-H})$	3342	3350	3066	3065	3067
$\nu(\text{N2-H})$	3429	3570	3570	3400	3405
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1689	1667	1644	1659	1688
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$	1574	1590	1587	1505	1568
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1383	1399	1389	1385	1376
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	191	191	198	120	192
$\nu(\text{CH}_2)$	3063	3065	2930	2929	3067
$\delta(\text{N1-H})$	1383	-	1426	-	1424
Halka	1501	1507	1502	1505	1515
$\nu(\text{C-N})$	753-1017	729-1019	756-1016	748-1016	751-1016
$\nu(\text{M-O})$	-	572	567	540	557

Kose ve diğeri [202] ve Zhao ve diğeri [203]'na göre COO^- grubunun asimetric ve simetric gerilme pikleri arasındaki fark 150'den büyükse grup metale tek dişli bağlanır, küçükse çift dişli (şelat) bağlanmayı oluşturur. $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ değeri ZOMOF-4 için 120 olduğundan, karboksilat grubunun metale çift dişli mono anyonik bağlanması daha olasıdır denilebilir. Diğer yandan $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ değeri ZOMOF-1, 2, 3 ve 4A bileşiklerinde 150'den büyük olduğundan ligandın COO^- grubu üzerinden tek dişli mono anyonik bağlanma gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

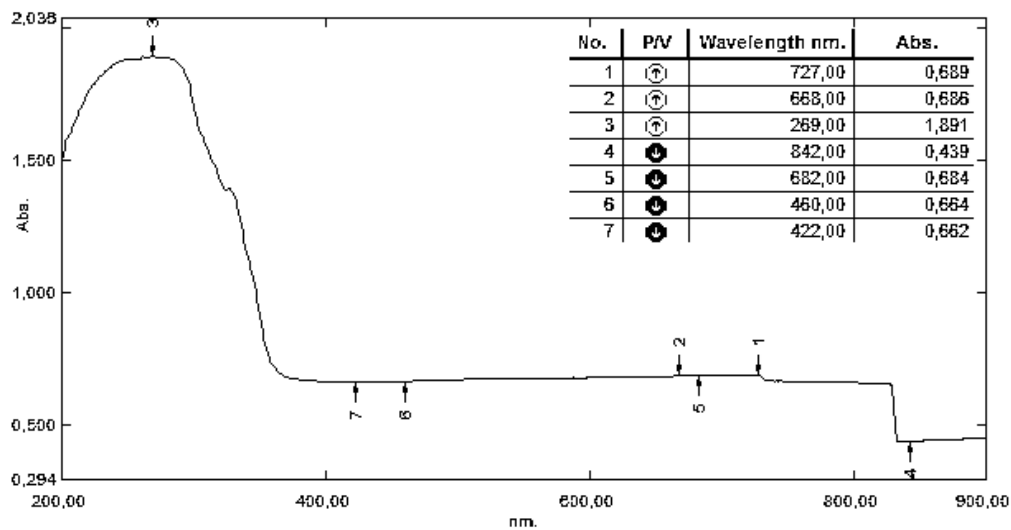
FT-IR analizleriyle elde edilen bilgileri desteklemek için aynı örneklerin katı faz-UV analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.4'deki UV spektrumlarına göre ZOMOF-1 kompleksi d-d orbital geçişleri 893 nm ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$), 659 nm ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$) ve 228 nm ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$) dalga boylarında gözlemlenmiştir. ZOMOF-4A kompleksine ait elektronik spektrumda (Şekil 7-8) iki adet d-d orbital geçiş 514 nm ve 437 nm bölgelerinde ($4T_{1g} \rightarrow 4T_{2g}$) ve ($4T_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$) geçişlerine atfedilmiştir. ZOMOF-1 ve ZOMOF-4A kompleksleri için kaydedilen bu geçiş bantları oktahedral geometriyi desteklemektedir [204]. ZOMOF-2 kompleksinde (Şekil 7.5) yaklaşık 714–750 nm arasında üst üste çakışık yayvan bant Cu(II) komplekslerinde gözlemlenen oktahedral yapının bozunmasına işaret etmektedir [205]. Oktahedralden bozulan yapının beşli koordinasyonla karepiramit yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır. ZOMOF-2 yapısındaki d-d geçişinin tepe noktası yaklaşık 714 nm ($2E_g \rightarrow 2T_{2g}$) bandına karşılık gelmektedir. ZOMOF-3 kompleksinde (Şekil 7.6) 269 nm bölgesinde kaydedilen yüksek şiddete sahip pik ise ligand $\rightarrow$ metal yönünde yük transfer bandı olarak yorumlanabilir [206]. Benzer pikler ZOMOF-4A için 286 nm, ZOMOF-1 için 228 nm ve ZOMOF-2 için 266 nm bantlarında görülmektedir. Bu geçişler ZOMOF-3 kompleksinde diğer yapıların aksine metal $\rightarrow$ ligand yönünde yük transfer bantları olarak yorumlanabilir.



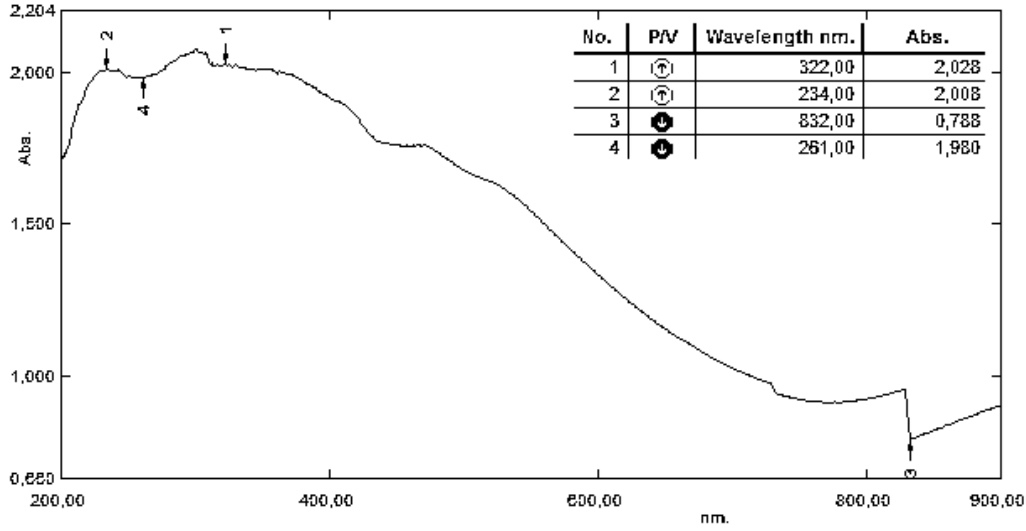
Şekil 7.4. ZOMOF-1 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



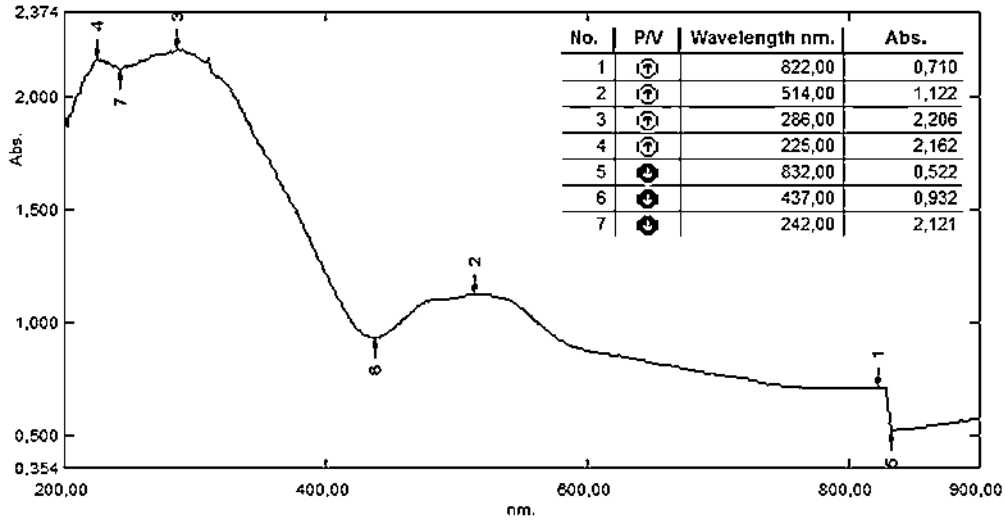
Şekil 7.5. ZOMOF-2 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



Şekil 7.6. ZOMOF-3 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



Şekil 7.7. ZOMOF-4 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



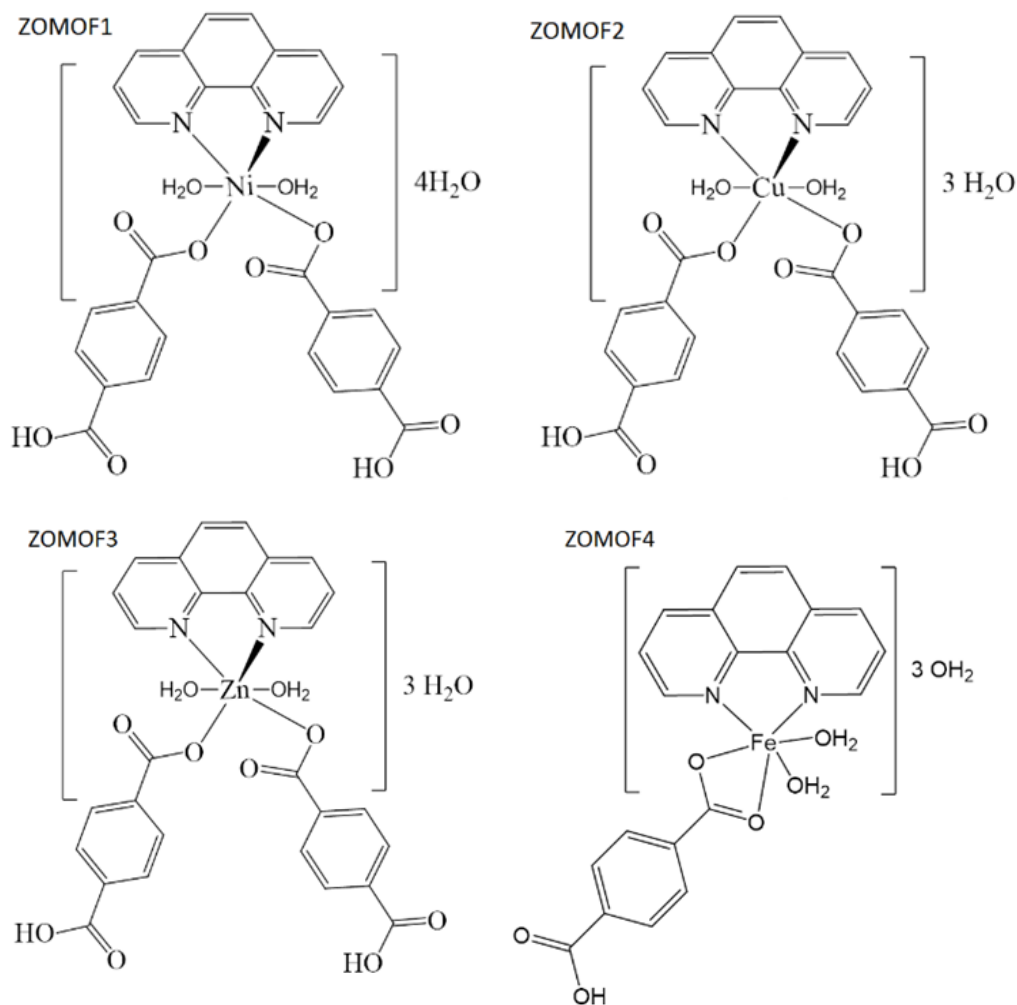
Şekil 7.8. ZOMOF-4A kodlu örneğin katı-UV spektrumu

Örneklerin elemental analizleri de elemental analiz cihazında gerçekleştirilerek kütlece yüzde karbon, azot ve hidrojen içerikleri deneysel olarak ölçülmüştür. Tahmini moleküler yapıya göre teorik olarak hesaplanan C, N ve H yüzdeleri ile kıyaslanarak yapının doğruluğu araştırılmıştır. Çizelge 7.2’de verilen sonuçlar incelendiğinde karbon yüzdelerinin teorik beklenen yüzdelerine göre $\pm$ % 0,09-3,58 arasında, hidrojen yüzdelerinin $\pm$ % 0,95-6,30 ve azot yüzdelerinin $\pm$ % 0,71-4,22 arasında değiştiği görülmüştür. Genel olarak karbon ve azot miktarı beklenenden yüksek, hidrojen miktarı ise düşük olduğu belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen C, H ve N miktarının farklılık göstermesinin sebebi örnekler içerisindeki reaktant ve çözücü kalıntı safsızlıkları olduğu söylenebilir. Sonuç olarak C, H ve N elemental analizleri örneklerin moleküler yapılarıyla oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

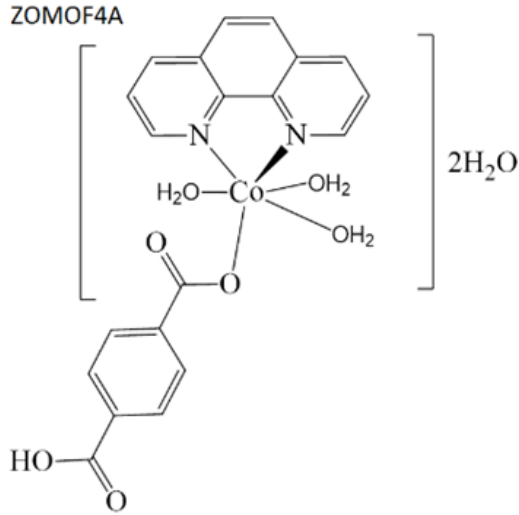
Çizelge 7.2. ZOMOF-1, 2, 3, 4, 4A kodlu örneklerin elementel analiz sonuçları

Örnek Kodu	Molekül Formülü	M _A g/mol	Elementel Analiz Sonuçları		
			%C (Teorik)	%H (Teorik)	%N (Teorik)
ZOMOF-01	[Ni(TFA) ₂ (Phen)(H ₂ O) ₂] ₄ H ₂ O	677,24	50,97 (49,66)	4,25 (4,46)	4,25 (4,14)
ZOMOF-02	[Cu(TFA) ₂ (Phen)(H ₂ O) ₂] ₃ H ₂ O	664,07	53,48 (52,05)	3,82 (4,06)	4,46 (4,34)
ZOMOF-03	[Zn(TFA) ₂ (Phen)(H ₂ O) ₂] ₃ H ₂ O	665,91	50,45 (50,50)	4,20 (4,24)	4,20 (4,23)
ZOMOF-04	[Fe(TFA)(Phen)(H ₂ O) ₂] ₃ H ₂ O	491,25	50,72 (48,90)	4,44 (4,72)	5,92 (5,70)
ZOMOF-04A	[Co(TFA) ₂ (Phen)(H ₂ O) ₃] ₂ H ₂ O	494,34	49,60 (48,59)	4,13 (4,69)	5,92 (5,67)

FT-IR, UV ve elementel analizleri C-H-N elementel yüzdeleri, karakteristik FT-IR pikleri ve elektronik geçişleriyle tahmini yapıları doğrulayıcı sonuçlar elde edilmiştir. Örneklerin tahmini moleküler yapıları Şekil 7.9 ve 7.10’da verilmiştir.

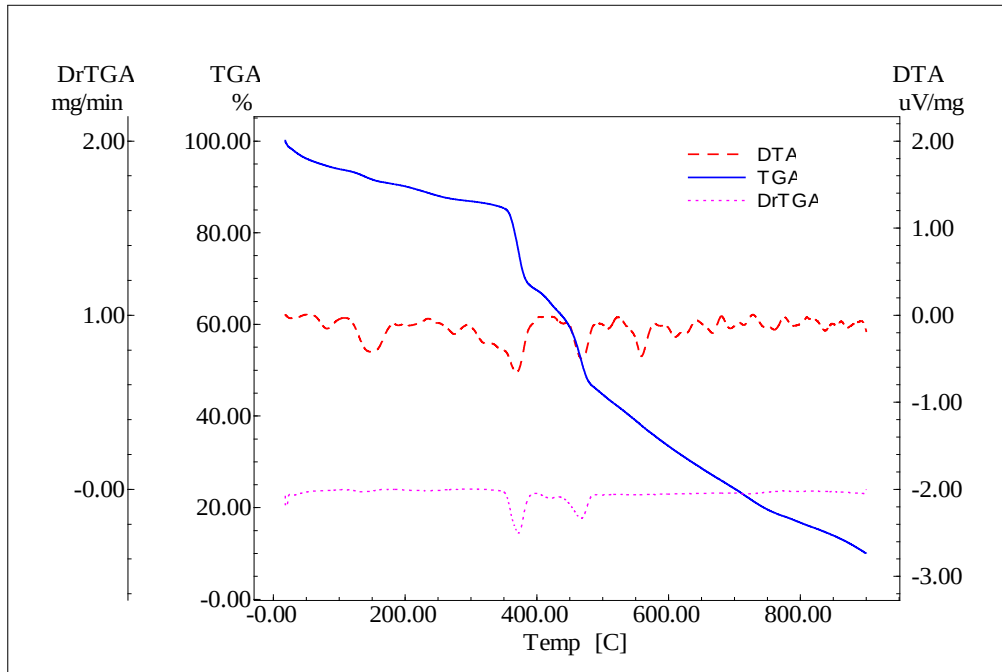


Şekil 7.9. ZOMOF-1, 2, 3 ve 4 kodlu örneklerin moleküler yapıları



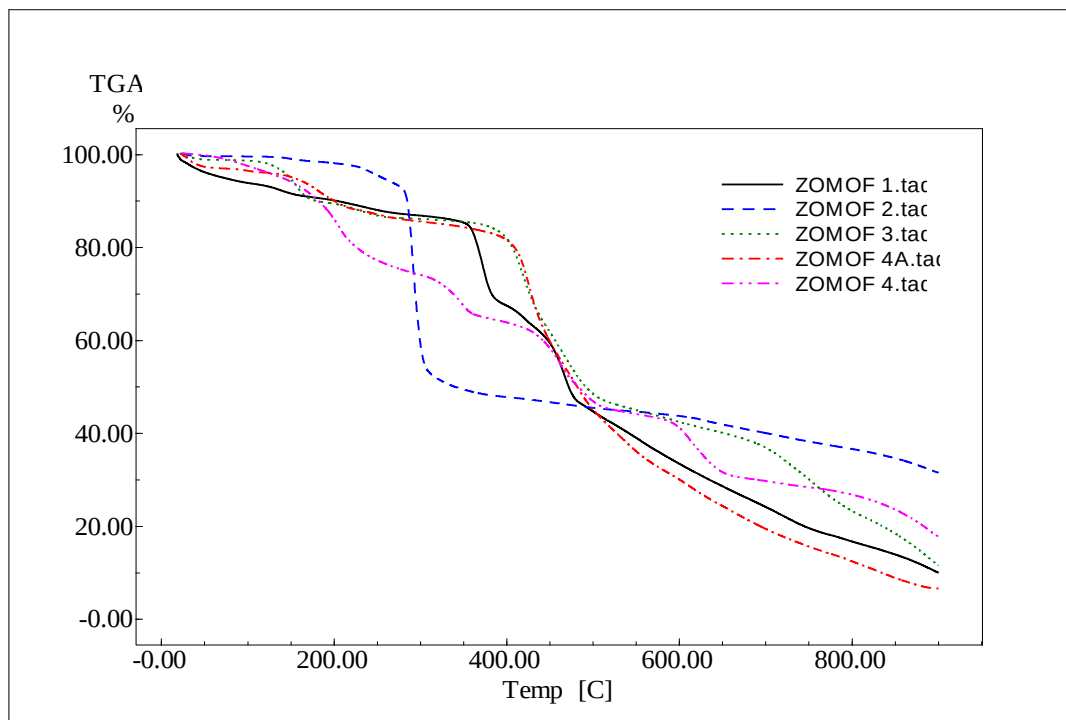
Şekil 7.10. ZOMOF-4A kodlu örneğin moleküler yapısı

ZOMOF-1 kodlu örneğin detaylı ısısal bozunma eğrileri Şekil 7.11’de verilmiştir. TFA-Phen serisindeki tüm örneklerin inert atmosferde gerçekleştirilen ısısal bozunma (TGA) eğrileri Şekil 7.12’de verilmiştir. Eğrilerden 105-110°C sıcaklıklara kadar görülen azalmanın örneklerin içerisinde bulunan nemin uzaklaşmasını işaret ettiği, 130-140°C sıcaklıklara kadar devam eden azalmalar ise örneklerin kristal yapısında bulunan suyun uzaklaştığı şeklinde değerlendirilmiştir. Bunlar haricinde gerçekleşen kütle kayıpları koordinasyon çevresinden kopan organik grupların bozunması veya kopması şeklinde yorumlanmıştır.



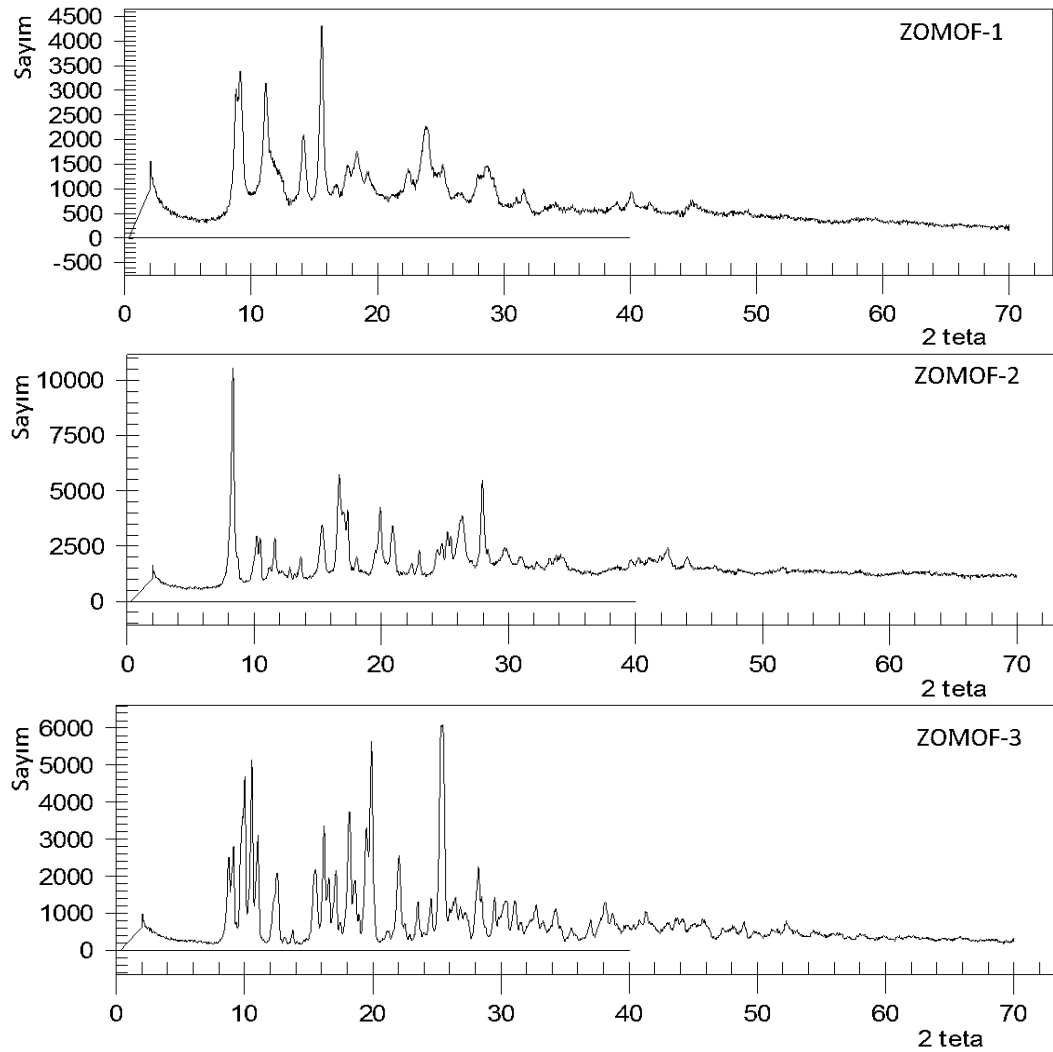
Şekil 7.11. ZOMOF-1 kodlu örnek ısısal bozunma eğrileri

ZOMOF-1 için Şekil 7.11’de verilen spektruma göre ilk üç basamakta gerçekleşen toplam % 14,181’lik kütle kaybı Şekil 7.9’daki tahmini moleküler yapıyı desteklemiştir. Şekil 7.11’deki bozunma eğrisine göre yaklaşık 150 °C civarında tamamlanan bozunma, iki molü kristal küresinde iki molü dışında olmak üzere toplam dört molekül suyun ve madde üzerinde tutunmuş gazların uzaklaşmasına bağlanmıştır. Son bozunma ürünlerinin incelenmesiyle, ZOMOF-1 için nikel oksitlerin ortamda kaldığı belirlenmiştir. TFA ve Phen içeren serideki diğer bileşiklerin termal bozunmaları benzer şekilde, önce serbest su, sonra kristal su ve devamında diğer organik grupların yapıdan uzaklaşması ve sonuçta ilgili metal oksitinin kalmasıyla bozunma tamamlanır. ZOMOF-2, 3, 4 ve 4A bozunma eğrileri Ek-2’de verilmiştir. Isısal analizlerden elde edilen diğer bir bilgi ise bileşiklerin termal kararlılıklarıdır. Numuneler için moleküler yapılarda bulunan su moleküllerinin uzaklaşmasından sonra bozunmadan kalabildiği sıcaklık, kararlılık sıcaklığı olarak ifade edilir. Buna göre en yüksek ısısal kararlılığa sahip bileşiklerin ZOMOF-4 ve 4A olduğu görülmüştür (Şekil 7.12). Yine Şekil 7.12’de gösterilen bozunma eğrilerinden moleküler yapılarda bulunan su moleküllerinin en az ZOMOF-2’de bulunduğu anlaşılmıştır.

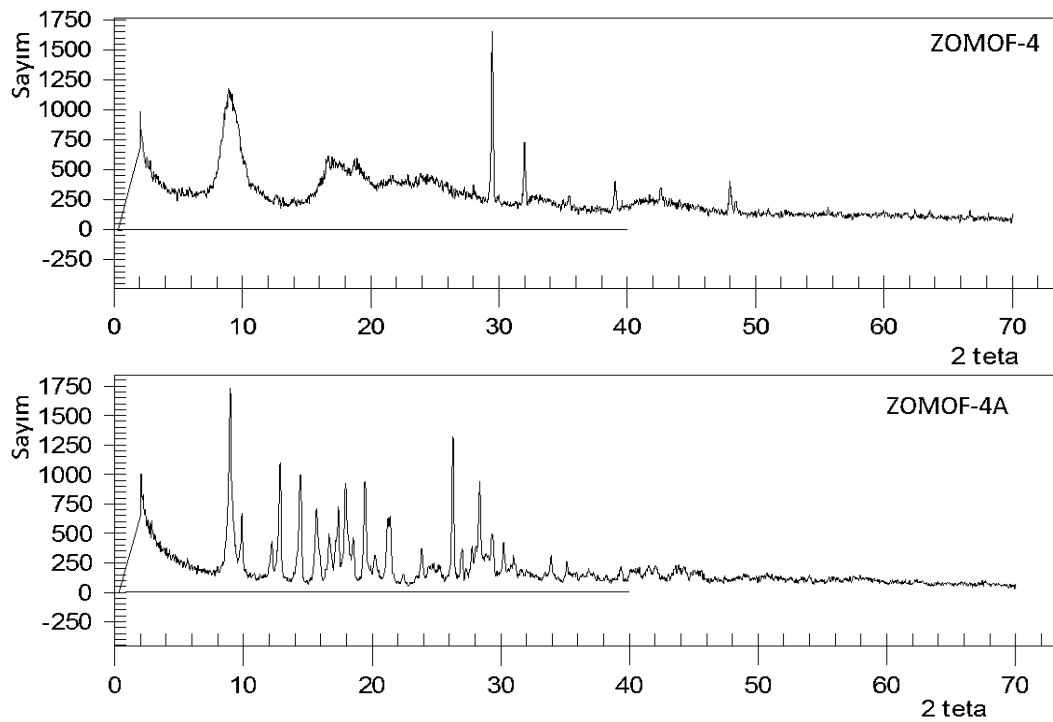


Şekil 7.12. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A kodlu örneklerin TGA eğrileri

Örneklerin toz-XRD spektrumları da çekilerek 2 teta açılarına karşı saçılımların verildiği spektrumlar Şekil 7.13 ve 7.14’de verilmiştir. sentezlerde kullanılan reaktantlar TFA, TMA, Dena ve Phen’in toz-XRD spektrumları Ek-3’te verilmiştir. ZOMOF-1, 2 ve 3 kodlu örneklerden saçılan X-Ray ışın sayıları (counts; sayım) ZOMOF-4 ve 4A ya göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek kristaliniteye sahip örnekler yüksek sayımlı spektrumlar vermektedir. Diğer yandan, elde edilen piklerin bulunduğu 2 teta açıları malzemeler için karakteristik olup, birbirlerine benzerlik ve farklılık hakkında yorumlar yapmada kullanılabilir. Bu bağlamda ZOMOF-4 ve 4A kodlu örneklerin kristal yapılarının farklılık gösterdiği, özellikle ZOMOF-4’ün verdiği piklerin daha yayvan olması ve sayımının az olması nedeniyle amorf yapıya yakın olduğu yorumu yapılmıştır. ZOMOF-4 ve 4A’nın Şekil 7.9 ve 10’daki moleküler yapılarının diğerlerinden farklılığı, Şekil 7.13 ve 14’deki toz-XRD analizleriyle doğrulanmıştır.



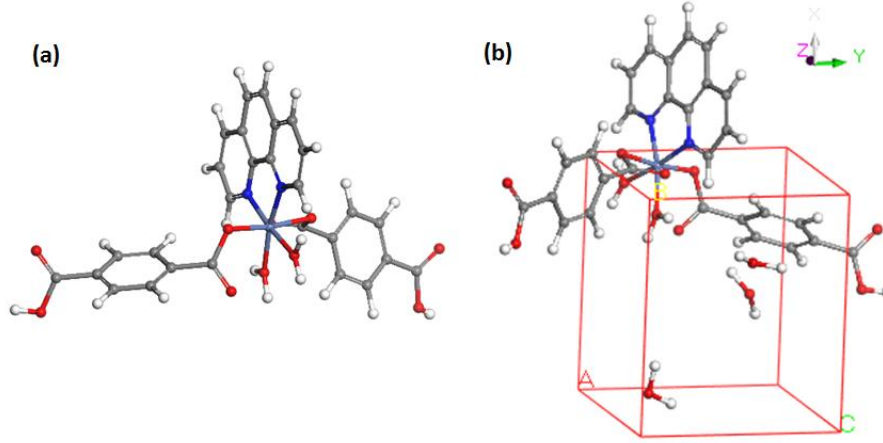
Şekil 7.13. ZOMOF-1, 2 ve 3 kodlu örneklerin toz-XRD spektrumları



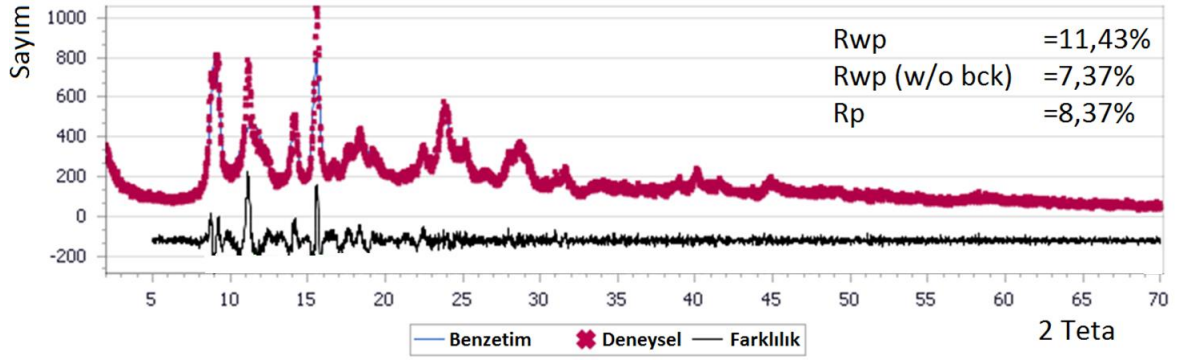
Şekil 7.14. ZOMOF-4 ve 4A kodlu örneğin toz-XRD spektrumu

Teorik kristal yapı benzetim sonuçları

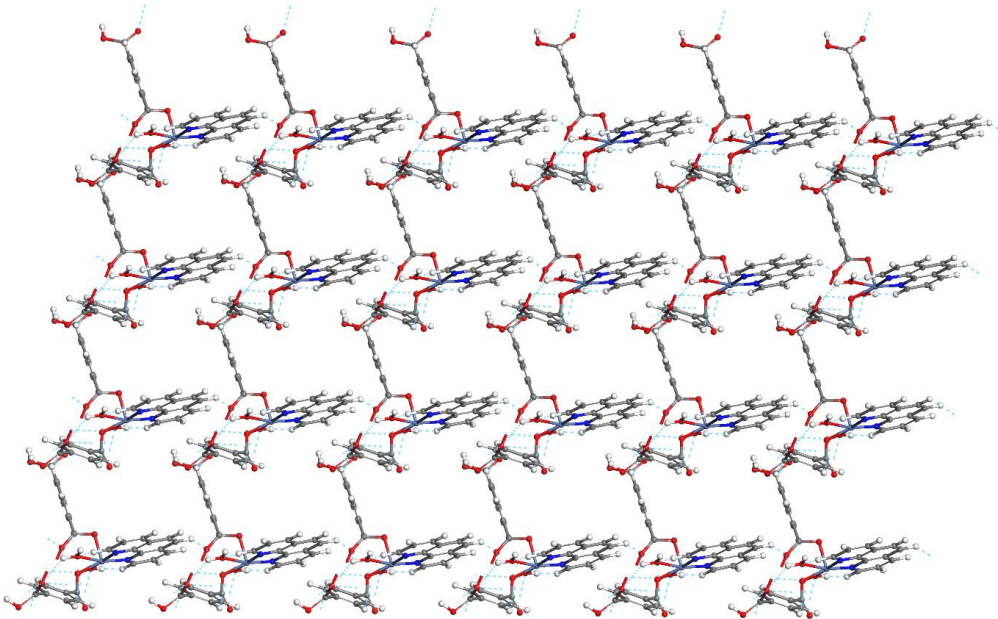
Sentezlenen farklı metal içerekl TFA ve Phen bileşiklerinden elde edilen örneklerin kristal yapılarının teorik olarak tahmini için Bölüm 6.1.2’de detaylı açıklaması verilen geometri optimizasyonu ve indesleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. ZOMOF-1 kodlu örnek için deneysel olarak belirlenen moleküler yapı (Şekil 7.9) düşük enerjili hale (geometri optimizasyonu) getirilmiştir. Geometri optimizasyonu yapılmış ZOMOF-1’in moleküler yapısı Şekil 7.15.a’da verilmiştir. ZOMOF-1 kodlu örneğin Şekil 7.13’te verilen deneysel toz-XRD verisi kullanılarak indesleme sonucu elde edilen hücre parametreleri yardımıyla oluşturulan birim hücre, arıtma işlemine tabii tutulmuştur. Arıtım işlemi sonucu deneysel ve teorik toz-XRD verilerinin uyumu Şekil 7.16’da verilmiştir. ZOMOF-1 kodlu örneğin elde edilen teorik kristal yapı birim hücresi Şekil 7.15.b’de, örgü modeli görünümü Şekil 7.17’de ve diğer kristal bilgileri Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 7.15. ZMOF-1 kodlu örneğin a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi

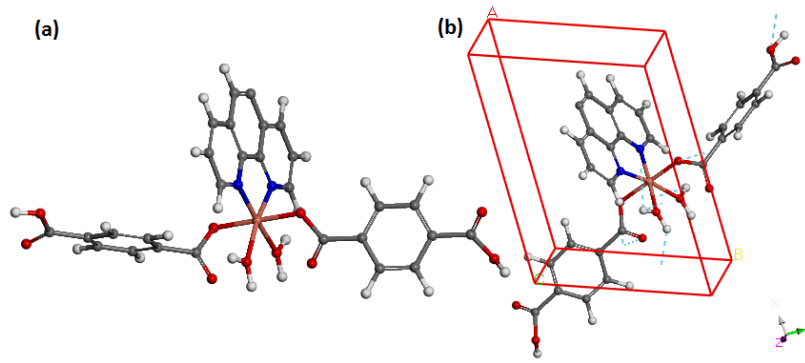


Şekil 7.16. ZMOF-1 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

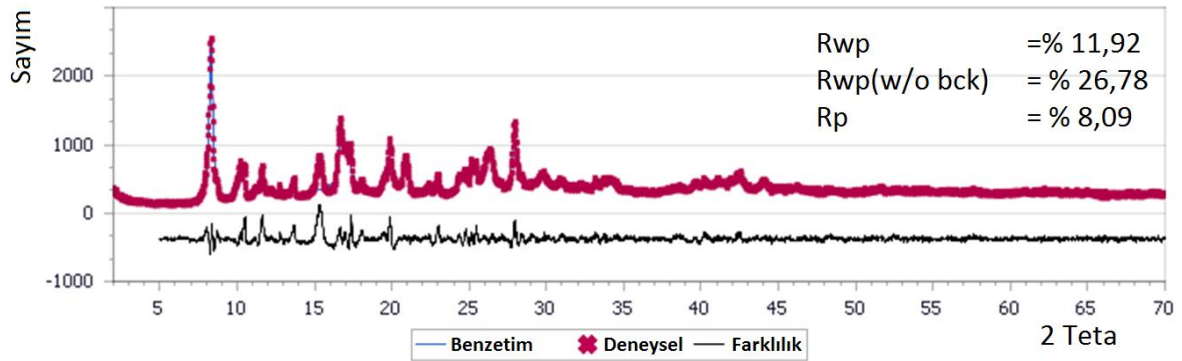


Şekil 7.17. ZMOF-1 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli

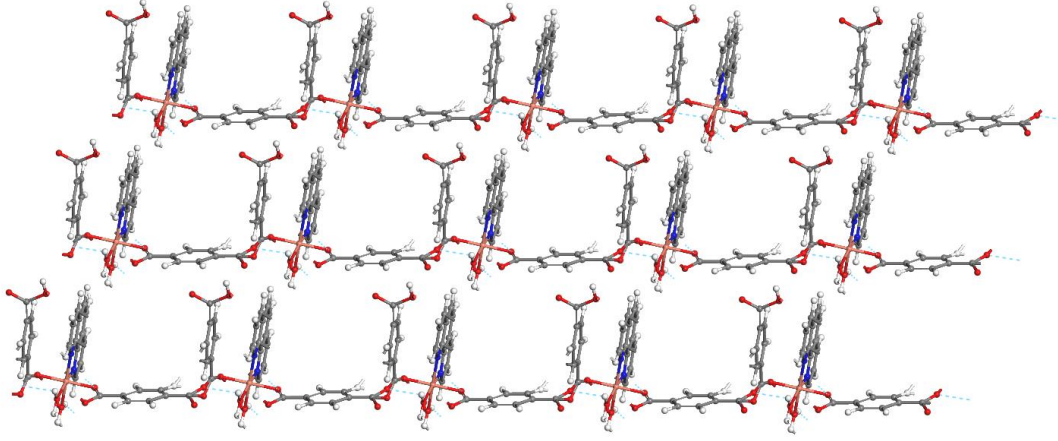
Geometri optimizasyonu yapılmış ZOMOF-2'nin benzetim sonucu elde edilen moleküler yapısı Şekil 7.18.a'da verilmiştir. Aynı örneğin Şekil 7.13'te verilen deneysel toz-XRD verisi kullanılarak indeksleme sonucu elde edilmiş ve hücre parametreleri yardımıyla oluşturulan birim hücre arıtma işlemine tabii tutulmuştur. Arıtım işlemi sonucu deneysel ve teorik toz-XRD verilerinin uyumu Şekil 7.19'da verilmiştir. ZOMOF-2 kodlu örneğin elde edilen teorik kristal yapı birim hücresi Şekil 7.18.b'de, örgü modeli görünümü Şekil 7.20'de ve diğer kristal bilgileri Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.18. ZOMOF-2 kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi

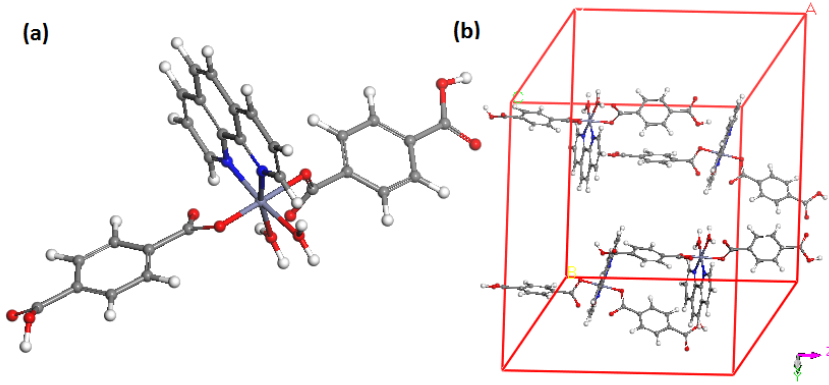


Şekil 7.19. ZOMOF-2 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

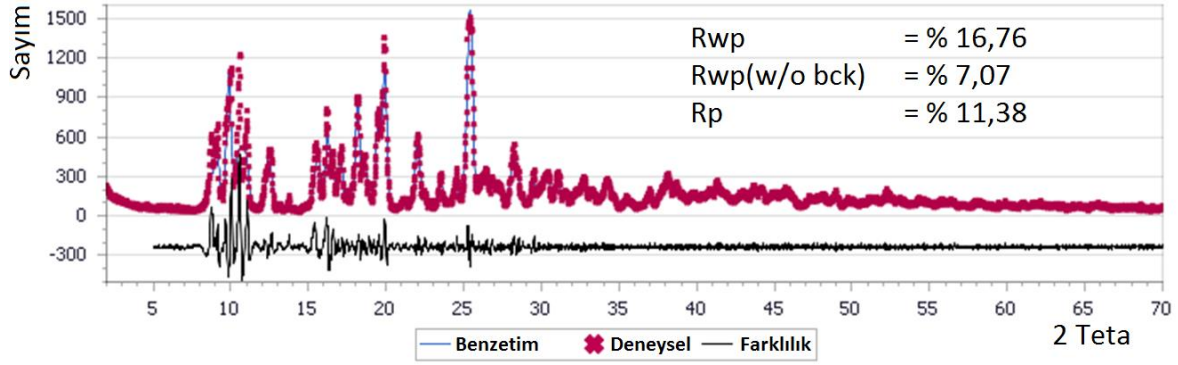


Şekil 7.20. ZOMOF-2 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli

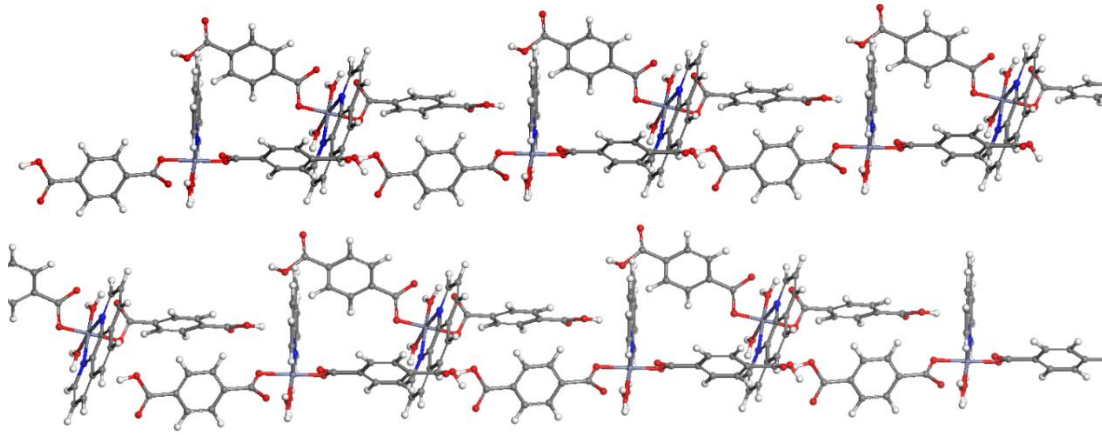
ZOMOF-3'ün geometri optimizasyonu yapılmış moleküler yapısı Şekil 7.21.a'da verilmiştir. Bu örneğin Şekil 7.13'de verilen deneysel toz-XRD verisi kullanılarak indeksleme sonucu elde edilen hücre parametreleri yardımıyla oluşturulan birim hücre arıtma işlemine tabii tutulmuş, deneysel ve teorik tox-XRD verilerinin uyumu Şekil 7.22'de verilmiştir. Aynı örneğin elde edilen teorik kristal yapı birim hücresi Şekil 7.21.b'de, örgü modeli görünümü Şekil 7.23'te ve diğer kristal bilgileri Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.21. ZOMOF-3 kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi

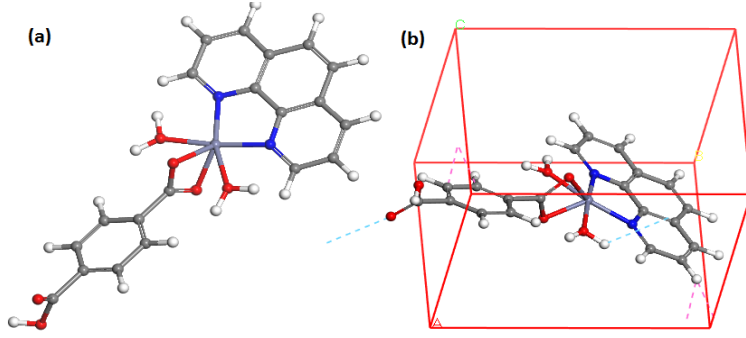


Şekil 7.22. ZOMOF-3 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

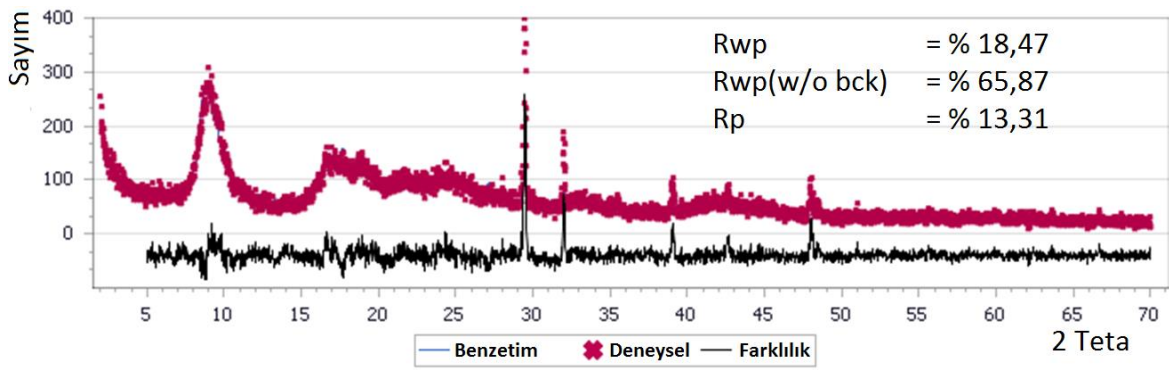


Şekil 7.23. ZOMOF-3 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli

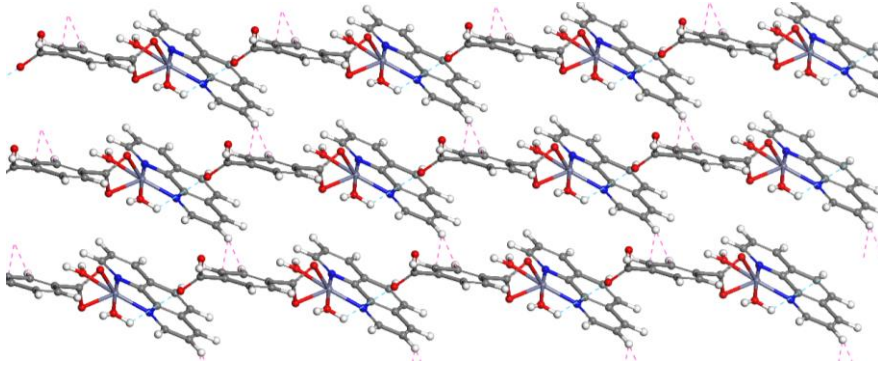
Geometri optimizasyonu yapılmış ZOMOF-4'ün moleküler yapısı Şekil 7.24.a'da verilmiştir. Örneğin Şekil 7.14'te verilen deneysel toz-XRD verisi kullanılarak indeksleme sonucu elde edilen hücre parametreleri yardımıyla oluşturulan birim hücre arıtma işlemine tabii tutulmuştur. Arıtım işlemi sonucu deneysel ve teorik toz-XRD verilerinin uyumu Şekil 7.25'te verilmiştir. ZOMOF-4 kodlu örneğin elde edilen teorik kristal yapı birim hücresi Şekil 7.24.b'de, örgü modeli görünümü Şekil 7.26'da ve diğer kristal bilgileri Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.24. ZOMOF-4 kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi

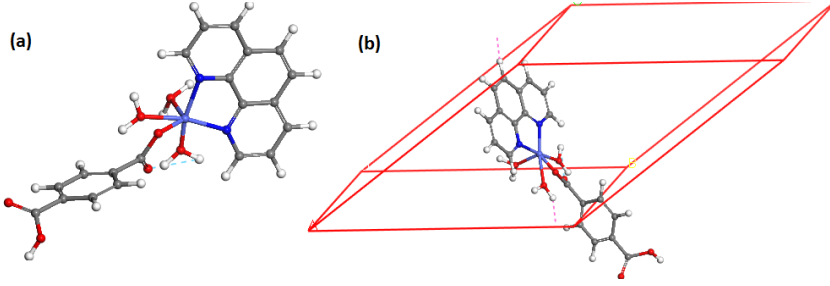


Şekil 7.25. ZOMOF-4 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

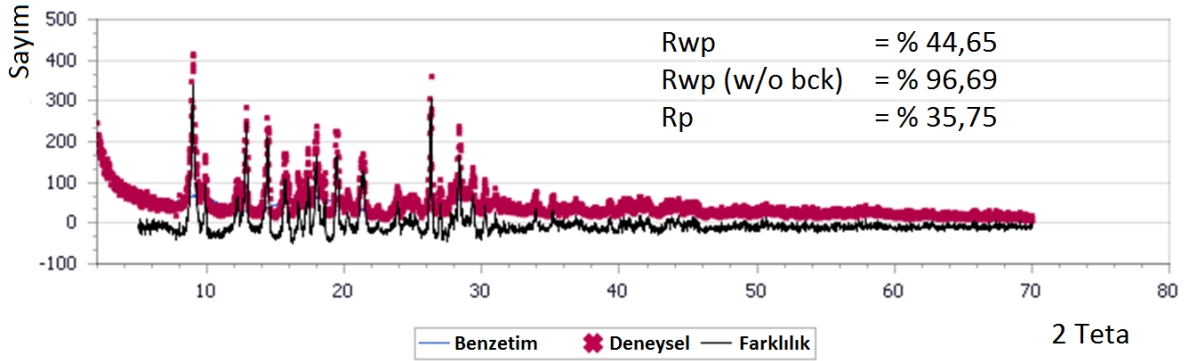


Şekil 7.26. ZOMOF-4 kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli

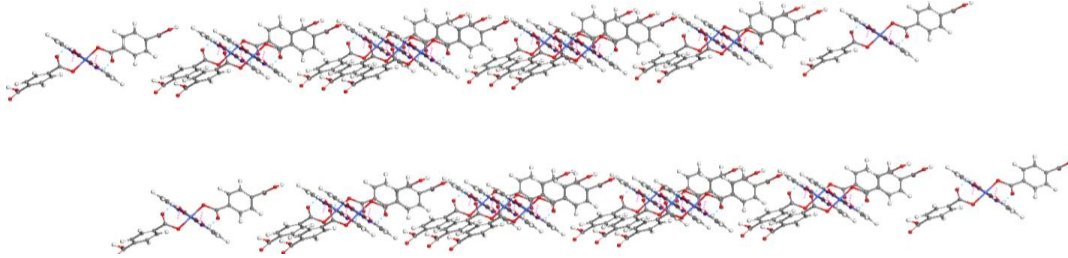
ZOMOF-4A'nın geometri optimizasyonu yapılarak moleküler yapısı Şekil 7.27.a'da verilmiştir. Örneğin Şekil 7.14'de verilen deneysel toz-XRD verisi kullanılarak indeksleme sonucu elde edilen hücre parametreleri yardımıyla oluşturulan birim hücre arıtma işlemine tabii tutulmuştur. Arıtım işlemi sonucu deneysel ve teorik toz-XRD verilerinin uyumu Şekil 7.28'de verilmiştir. ZOMOF-4A kodlu örneğin elde edilen teorik kristal yapı birim hücresi Şekil 7.27.b'de, örgü modeli görünümü Şekil 7.29'da ve diğer kristal bilgileri Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.27. ZOMOF-4A kodlu örneğin, a. geometrisi optimize edilmiş moleküler yapısı, b. arıtma işleminden sonra kristal birim hücresi



Şekil 7.28. ZOMOF-4A kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

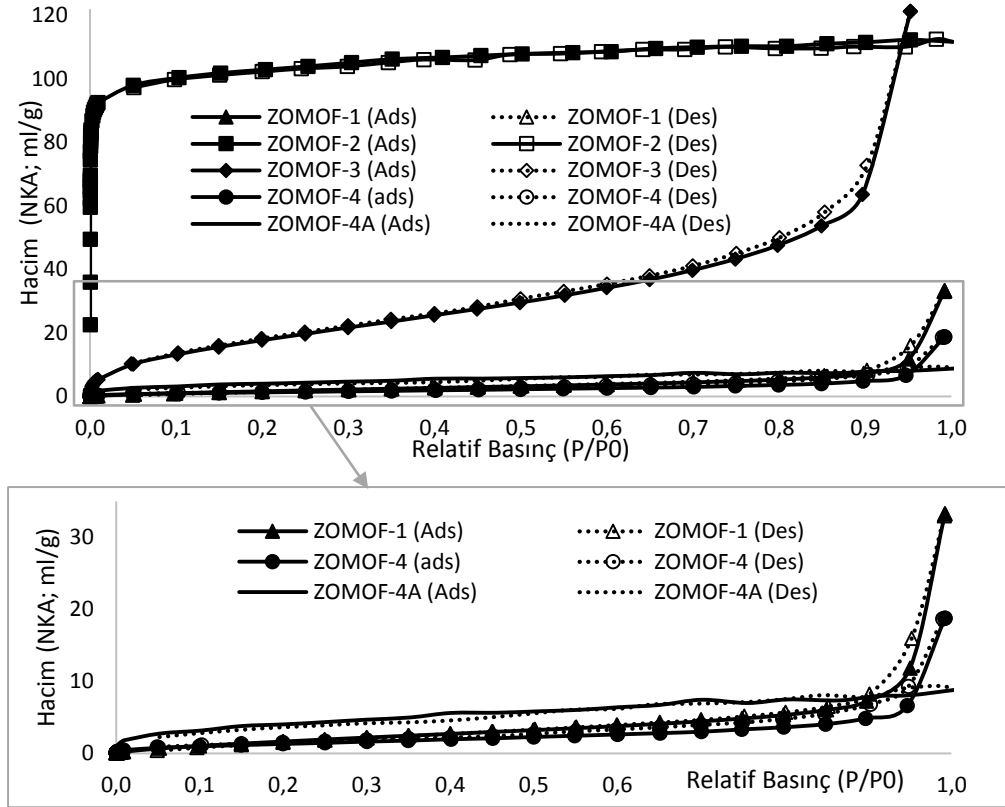


Şekil 7.29. ZOMOF-4A kodlu örnek teorik kristal yapı örgü modeli

ZOMOF-4 ve ZOMOF-4A Şekil 7.14’de verilen toz-XRD spektrumlarından ve Şekil 7.29’daki kristallikten uzak tabakalı yapısıyla daha fazla amorf olarak sentezlenebilmiştir. Bu haliyle kristalin olmayan bir örneğin toz-XRD verisi yardımıyla teorik yapı tahmininin çok büyük hatalara sebep olacağı Şekil 7.25 ve Şekil 7.28’deki deneysel/teorik toz-XRD uyumluluğu spektrumları ve R kodlu uyumluluk değerlerinden anlaşılmaktadır. Benzetimler sonucunda örneklerden ZOMOF-1’in Rwp değeri % 11,43 olduğu belirlenmiştir. Serideki diğer örneklerin Rwp değerleri sırasıyla yaklaşık olarak % 12, 17, 18 ve 45 olduğu belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, ZOMOF-1 ve 2 kodlu örnekler için elde edilen teorik kristal yapılar en az % 90, ZOMOF-3 ve 4 kodlu örneklerin tahmini kristal yapıları en az % 85 ve ZOMOF-4A kodlu örnek için önerilen teorik kristal yapı % 65 oranında gerçek kristal yapıyı temsil etmektedir denilebilir.

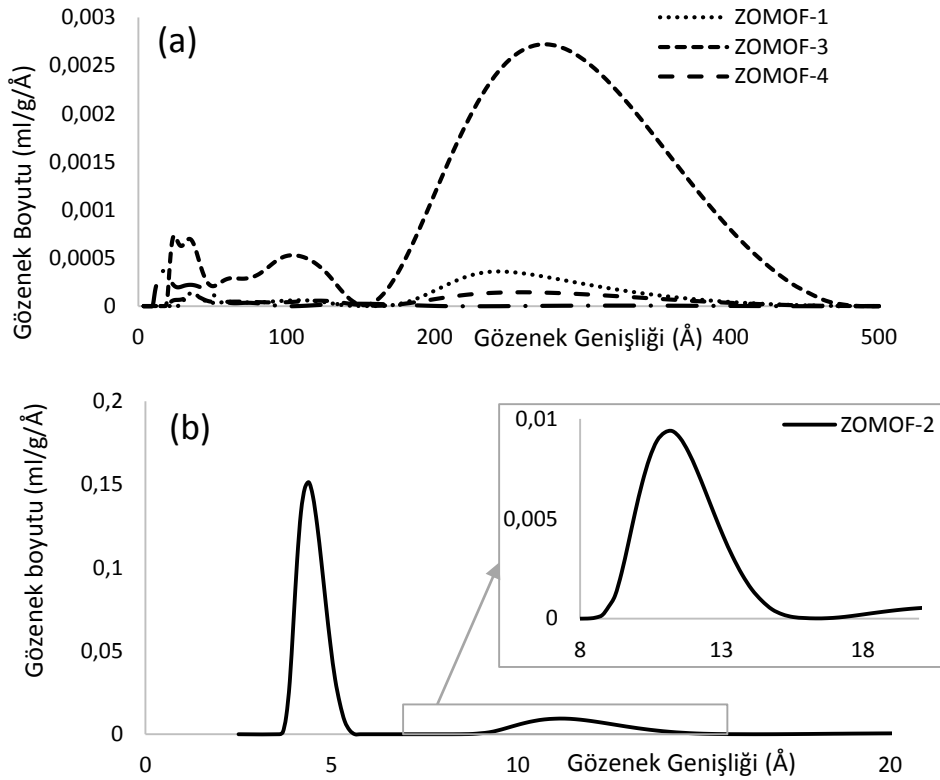
Yüzey alanı ve gözenek dağılımı belirlenmesi çalışması sonuçları

Örneklerin BET yüzey alanları normal koşullar altında (NKA) azot adsorpsiyon izotermi kullanılarak BET teoremine göre hesaplanmıştır. Örneklerin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 7.30'da, detaylı olarak ise Ek-5'te verilmiştir.



Şekil 7.30. TFA-Phen serisi örnekleri azot adsorpsiyon izotermi

Şekil 7.30'daki izotermi incelendiğinde, ZOMOF-1, 4 ve 4A kodlu örneklerin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-III, ZOMOF-3'ün Tip-II ve ZOMOF-2'nin Tip-I izoterm verdikleri belirlenmiştir. İzoterm tiplerine göre ZOMOF-1, 4 ve 4A kodlu örneklerin mikro gözenekliliğe sahip olmadığı sonucuna varılmıştır. ZOMOF-3 ise mikro gözenekliliğin yanında mezo gözeneklere de sahip olan bir yapıda olduğu şeklinde yorumlanmıştır. ZOMOF-2 diğerlerinden farklı olarak mikro gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır. İzoterm tiplerinden elde edilen bulgular, Şekil 7.31'de verilen gözenek boyutu dağılımıyla da desteklenmektedir. Gözenek boyutu skalası göz önünde bulundurulduğunda Şekil 7.31.b'de ZOMOF-2 kodlu örnek diğerlerine göre çok daha büyük miktarda gözenekli olduğu anlaşılmaktadır. Gözenek çapı ise Tip-I izotermi destekleyici olarak 5 Å seviyelerinde mikro gözenekli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.31. (a) ZOMOF-1, 3, 4 ve 4A (b) ZOMOF-2 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımları

Örneklerin gözenek boyutu dağılımı hesaplamalarından elde edilen ortalama gözenek çapları ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A kodlu örnekler için sırasıyla 264, 9, 301, 314 ve 61 Å olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre ZOMOF-2 ve 4A haricindeki örneklerin makro ve ZOMOF-4A'nın mezo ve ZOMOF-2'nin mikro gözenekli oldukları görülmüştür. Ortalama gözenek çapları yanında gözenek boyutları, diğer deyişle örnek içerisindeki boşluk miktarları kıyaslandığında, ZOMOF-2 içerisindeki mezo boşluklar, Şekil 7.31.a'da verilen makro gözeneklere sahip ZOMOF-1, 4 ve 4A'nın tüm boşluklarında daha fazladır. ZOMOF-2 bu boşluğunun yanında, serideki diğer örneklerin tümünden daha büyük mikro gözeneklere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ancak ZOMOF-3 içerisinde diğerlerine oranla çok daha fazla miktarda makro gözenekler mevcuttur. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A kodlu örneklerin detaylı gözenek boyutu dağılımları Ek-5'te verilmiştir.

Azot adsorpsiyonu izotermi kullanılarak hesaplanan BET yüzey alanları azot adsorpsiyonu ve gözenek boyutu dağılımı bulgularını desteklemektedir. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A kodlu örneklerin BET yüzey alanları Çizelge 7.3'te verilmiştir. Çok noktalı BET hesaplamalarında kullanılan nokta regrasyon katsayıları diğer deyişle BET yüzey alanları hesabı için seçilen noktalar BET doğrularını en az % 99 oranında temsil etmektedir.

Çizelge 7.3. TFA-Phen serisindeki örneklerin deneysel BET yüzey alanları

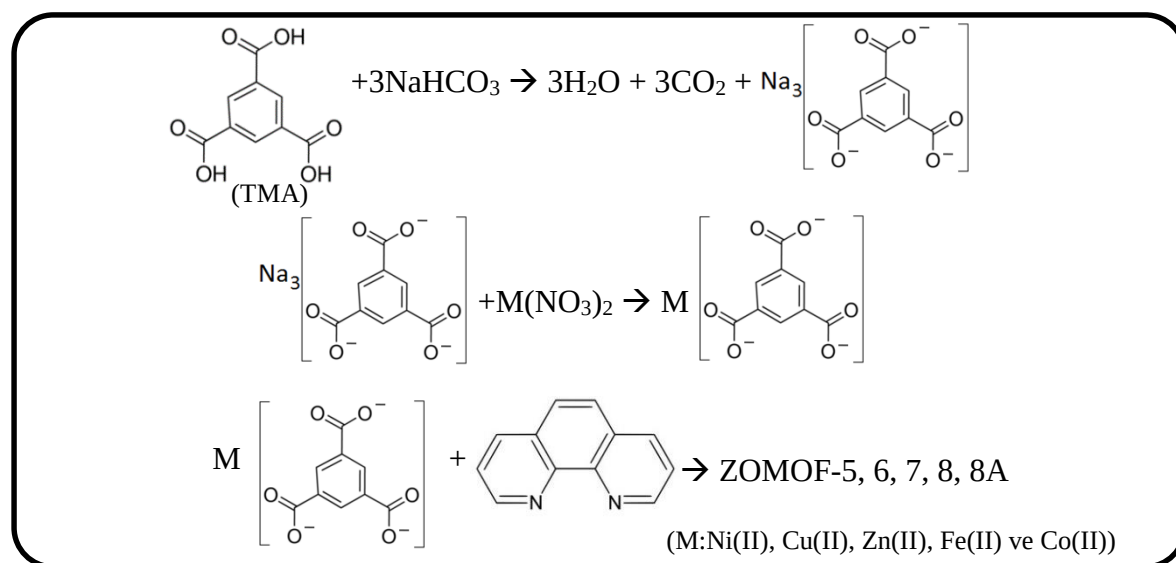
Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZOMOF-1	8,42
ZOMOF-2	72,27
ZOMOF-3	313,40
ZOMOF-4	14,37
ZOMOF-4A	14,93

7.1.2. TMA-Phen serisi (ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A)

TMA-Phen serisi için elde edilen sonuçlar bu bölümde irdelenmiştir. Tüm sonuçlar, moleküler yapıların aydınlatılması, teorik kristal yapı benzetim sonuçları ve yüzey alanı ve gözenek dağılımı belirlenmesi çalışması sonuçları kısımlarında verilmiştir.

Moleküler yapı aydınlatma sonuçları

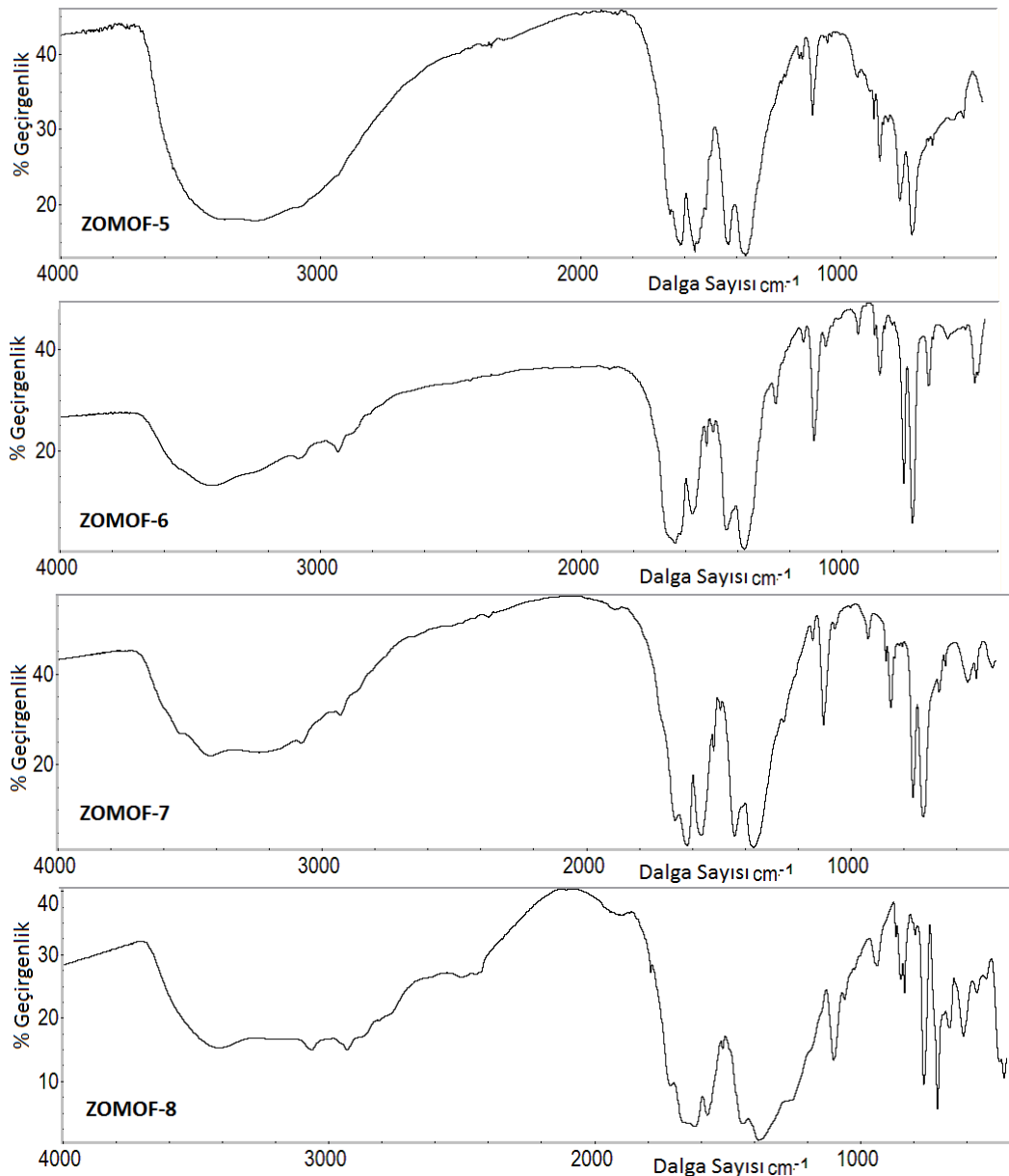
Bölüm 6.1’de anlatılan sentez yöntemine göre trimesik asit (TMA) ve 1,10 fenantrolin (Phen) ligandları, Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II) nitratları kullanılarak Şekil 7.32’deki reaksiyon şemasına göre maddeler sentezlenmiştir.



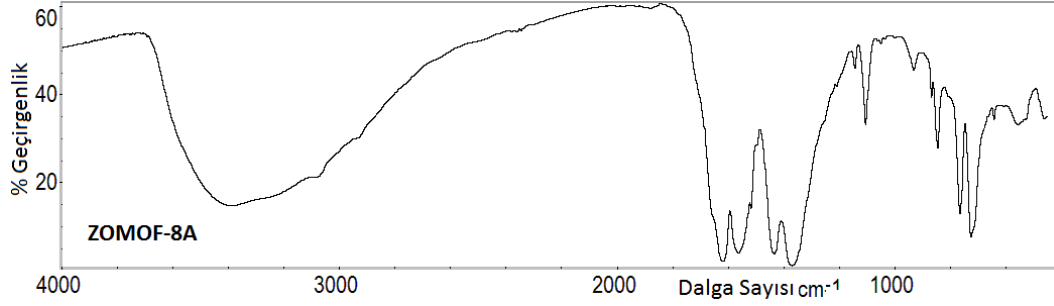
Şekil 7.32. TMA ve Phen içeren bileşiklerin reaksiyon şeması

Sentez sırasında TMA/NaHCO₃ oranı 1/3 olarak seçilmesinin sebebi bir mol TMA'nın üç mol karboksilik asit grubu içermesi ve bu uç grupların sodyum tuzlarına dönüştürülmek istenmesidir. TMA'nın sodyum tuzu sulu ortamda iyonik olarak çözünüp metale rahatlıkla koordine olabilecektir.

Sentezlenen bileşiklerden alınan örneklerin FT-IR analizleri yapılmış ve bileşikleri oluşturan grupların bağlanma şekilleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Bu amaçla önce karakteristik FT-IR pikleri belirlenmiştir. Başlangıç maddeleri Phen ve TFA'nın FT-IR spektrumları Ek-1'de, TMA-Phen serisindeki örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 7.33 ve 34'de detaylı spektrumları ise yine Ek-1'de verilmiştir.



Şekil 7.33. ZOMOF-5, 6, 7 ve 8 kodlu örneklerin FT-IR spektrumları



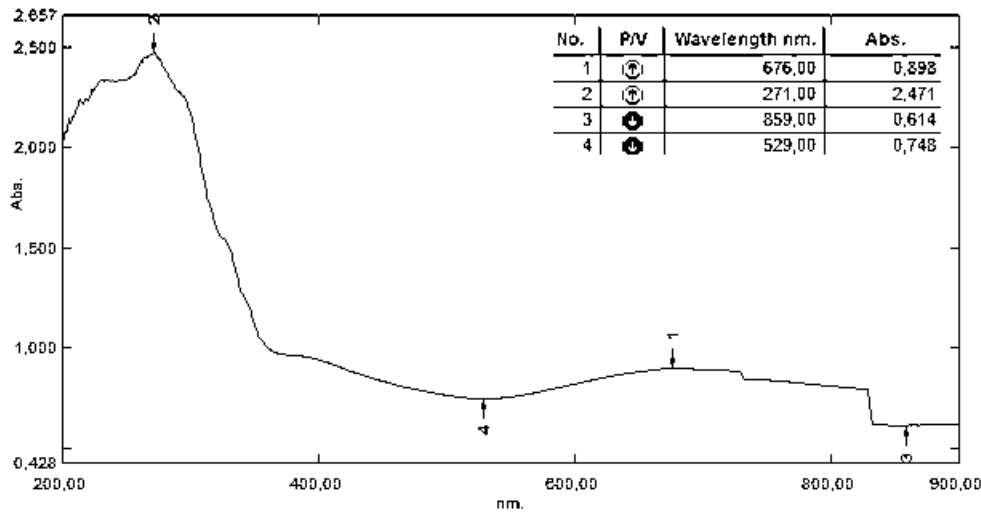
Şekil 7.34. ZOMOF-8A kodlu örneğin FT-IR spektrumu

Şekil 7.33 ve 7.34'deki spektrumlardan belirlenen karakteristik pikler Çizelge 7.3'te verilmiştir. Çizelge 7.4'te verilen simetrik ve asimetrik karboksilik asit gerilmeleri arasındaki farklara ($\Delta\nu_{as-s}$) göre tüm örneklerde karboksilat grupları metale mono-anyonik tek dişli koordine olduğu görülmüştür [199, 200, 201]. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerden oluşan seri için FT-IR spektrumlarının benzer çıkması metallerin etrafında benzer yapıların bulunması diğer deyişle aynı ligandlardan oluşan benzer bağlanmaların söz konusu olduğunu göstermiştir. Piklerdeki ufak kaymalar ise kristal yapılarda var olan metal katyonlarının değişmesine bağlı olarak koordinasyon özelliklerinden veya metallerin bağlanmalardaki ortaklaşmalarının farklı olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

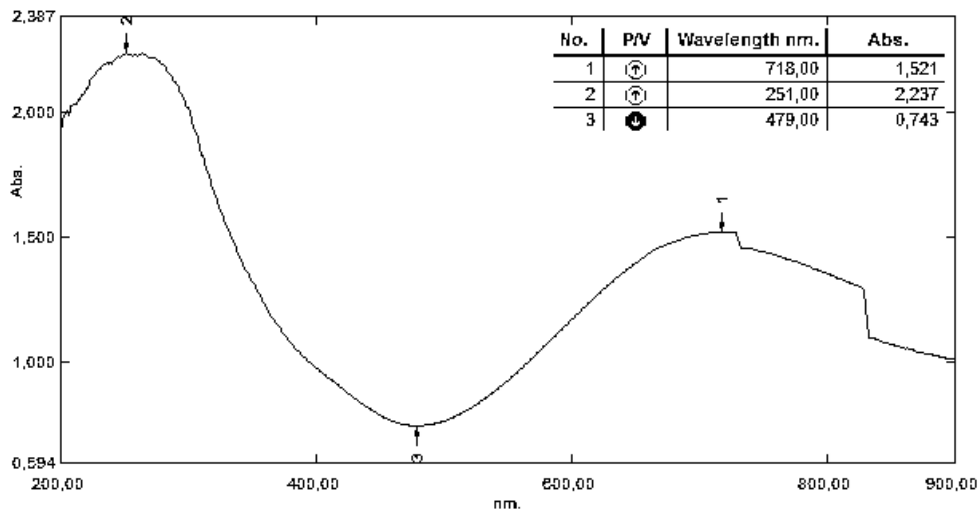
Çizelge 7.4. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerinin karakteristik FT-IR pikleri

Gruplar	5	6	7	8	8A
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3600-2900	3600-2900	3600-2900	3600-3300	2500-2900
$\nu(\text{N1-H})$	-	-	3422	-	-
$\nu(\text{N2-H})$	-	-	3547	-	-
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1611	1619	1619	1623	1658
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$	1560	1572	1566	1577	1563
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1375	1374	1369	1384	1371
$\Delta\nu_{as-s}$	185	198	197	193	192
$\nu(\text{CH}_2)$	-	-	2931	2930	3073
$\delta(\text{N1-H})$	1431	1442	1439	1440	1495
Halka	1518	1519	1519	1519	1518
$\nu(\text{C-N})$	771-1107	729-1106	727-1103	711-1023	726-1105
$\nu(\text{M-O})$	569	489	559	564	558

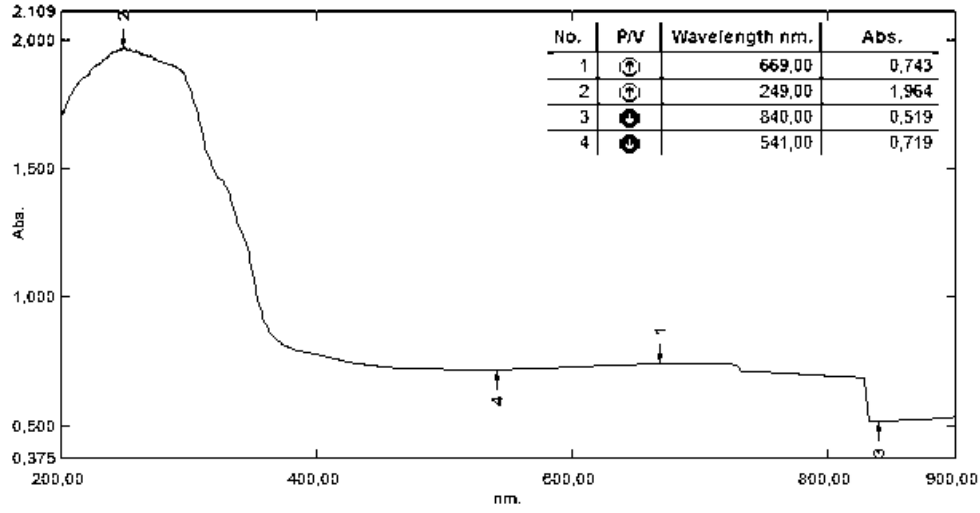
Metallerin koordinasyon çevreleri ve kristal küreleri Şekil 7.35, 36, 37, 38 ve 39’da verilen UV spektrumları ile de desteklenmiştir. Şekil 7.35’deki UV spektrumlarına göre ZOMOF-5 kompleksi d–d orbital geçişleri 676 nm ve 271 nm’de gözlemlenmiştir. Şekil 7.39’daki ZOMOF-8A kompleksinde d-d orbital geçişleri 570 nm ve 495 nm (omuz) bölgelerinde görülmüş ve bu geçişler önceki seride olduğu gibi oktahedral geometri olduğu şeklinde değerlendirilmiştir [204]. Şekil 7.36’daki ZOMOF-6 kompleksinin UV spektrumunda yaklaşık 718–740 nm arasında üst üste çakışık yayvan bant oktahedralden bozunan karepiramit yapı olarak yorumlanmıştır [205]. Şekil 7.37’deki ZOMOF-7 kompleksinde 249 nm bölgesinde ligand → metal yönünde, ZOMOF-8A için 281 nm, ZOMOF-5 için 271 nm ve ZOMOF-6 için 479 nm bantlarında metal → ligand yönünde yük transferi olduğu sonucuna varılmıştır [204].



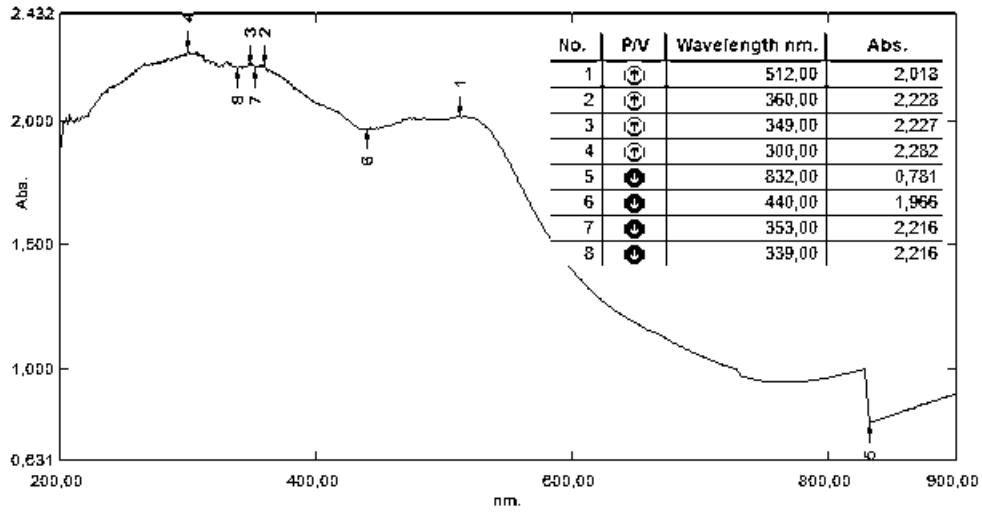
Şekil 7.35. ZOMOF-5 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



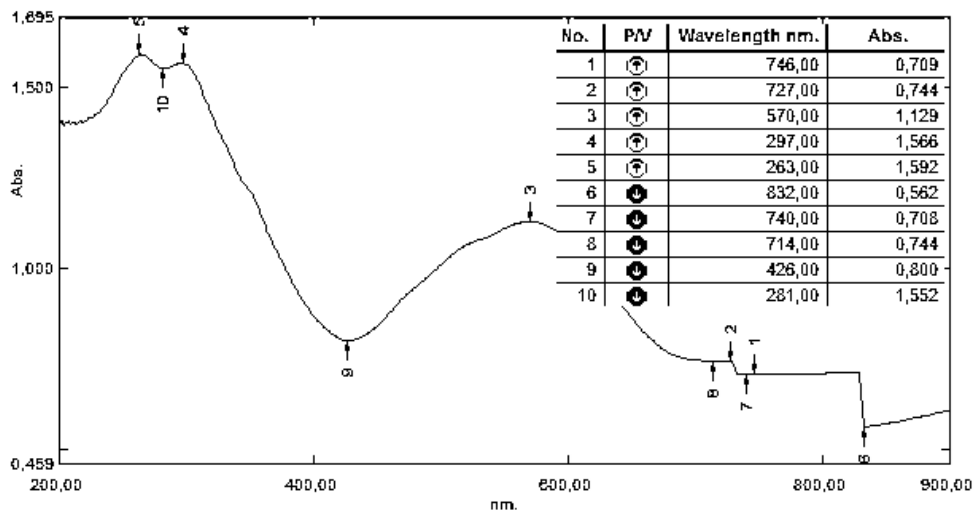
Şekil 7.36. ZOMOF-6 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



Şekil 7.37. ZOMOF-7 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



Şekil 7.38. ZOMOF-8 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



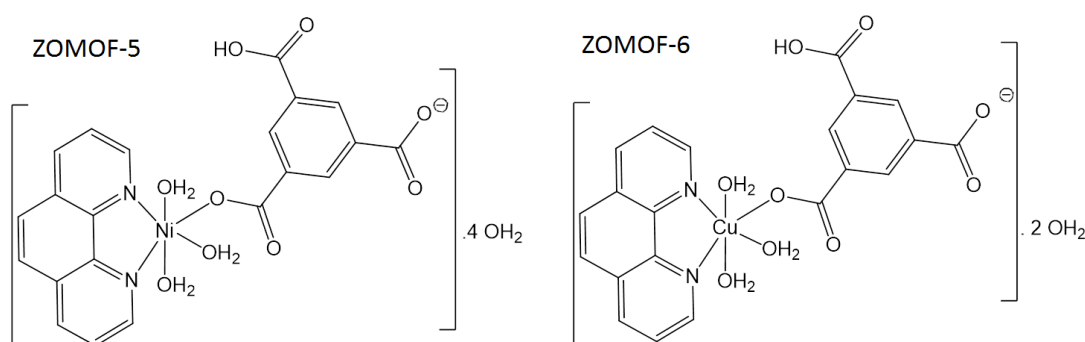
Şekil 7.39. ZOMOF-8A kodlu örneğin katı-UV spektrumu

TMA-Phen serisi için gerçekleştirilen deneysel elementel analizi sonuçları ve tahmini Şekil 7.40 ve 7.41'deki tahmini moleküler yapıları yardımıyla hesaplanan teorik C, H ve N elementel yüzdeleri Çizelge 7.5'te verilmiştir. Verilen sonuçlar incelendiğinde karbon yüzdeleri beklenen değerlere göre $\pm$ % 3,09-3,46 aralığında, hidrojen ve azot miktarları ise sırasıyla $\pm$ % 2,58-6,68 ve $\pm$ % 3,10-3,40 aralığında değiştiği görülmüştür. Genel olarak C ve N elementel yüzdeleri ZOMOF-5, 6 ve 8A için beklenenden düşük, H elementel yüzdelерinin ise beklenenden düşük olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan ZOMOF-7 ve 8 kodlu örnekler için elementel C ve N yüzdeleri beklenenden düşük, H yüzdesi ise yüksek çıkmıştır. Örnekler içerisindeki karbon, hidrojen ve azotun düşük seviyelerde değişim göstermesinin sebebi kullanılan reaktantlardan gelen safsızlıklar ve sentez sonrası yıkama işleminde uzaklaştırılamayan safsızlıkların olduğu anlaşılmaktadır.

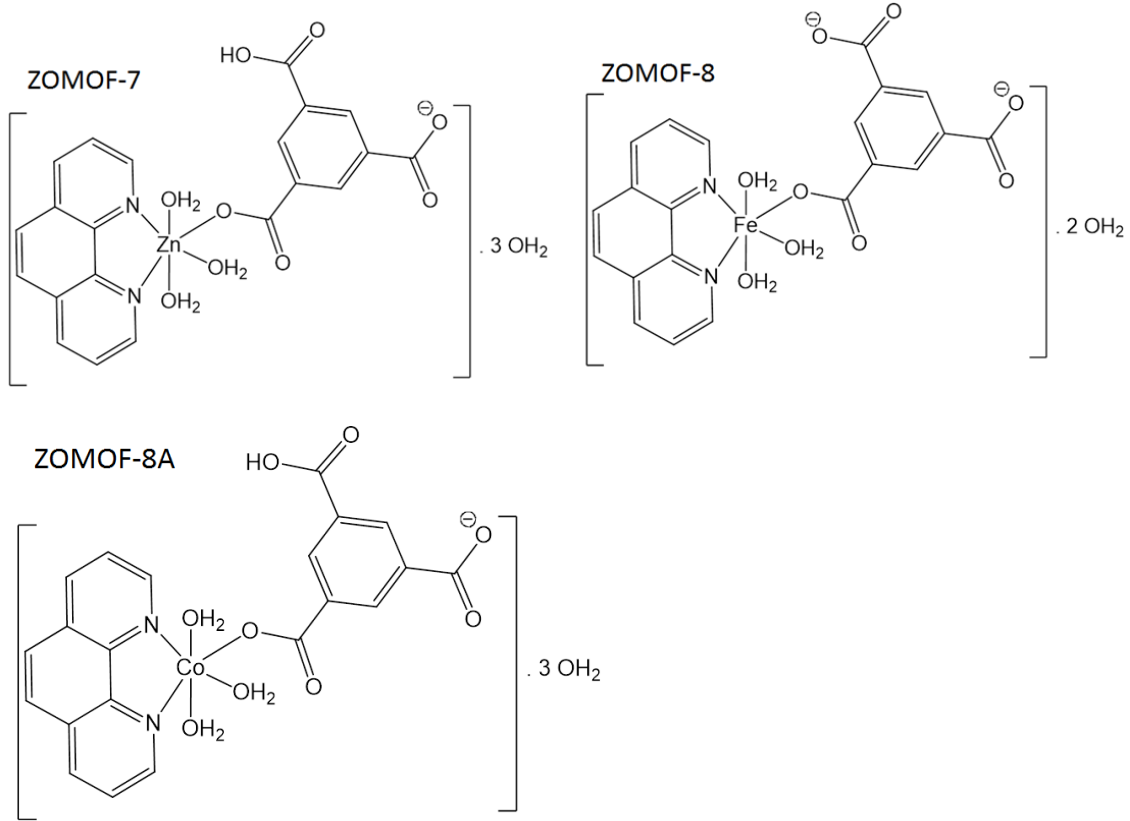
Çizelge 7.5. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerinin elementel analiz sonuçları

Örnek Kodu	Molekül Formülü	M _A (g/mol)	Elementel Analiz Sonuçları		
			%C (Teorik)	%H (Teorik)	%N (Teorik)
ZOMOF-05	[Ni(TMA)(Phen)(H ₂ O) ₃]4H ₂ O	573,13	42,63 (44,01)	4,74 (4,57)	4,74 (4,89)
ZOMOF-06	[Cu(TMA)(Phen)(H ₂ O) ₃]2H ₂ O	541,95	45,00 (46,54)	4,29 (4,09)	5,00 (5,17)
ZOMOF-07	[Zn(TMA)(Phen)(H ₂ O) ₃]3H ₂ O	561,80	46,32 (44,90)	4,04 (4,31)	5,15 (4,99)
ZOMOF-08	[Fe(TMA)(Phen)(H ₂ O) ₃]2H ₂ O	533,24	48,81 (47,30)	3,87 (3,97)	5,42 (5,25)
ZOMOF-08A	[Co(TMA)(Phen)(H ₂ O) ₃]3H ₂ O	555,36	43,90 (45,42)	4,53 (4,36)	4,88 (5,04)

TMA-Phen serisi örneklerinin FT-IR, katı-UV, elementel analiz ve termal analiz sonuçları beraber değerlendirilerek, Şekil 7.40 ve 7.41'deki moleküler yapılar önerilmiştir.

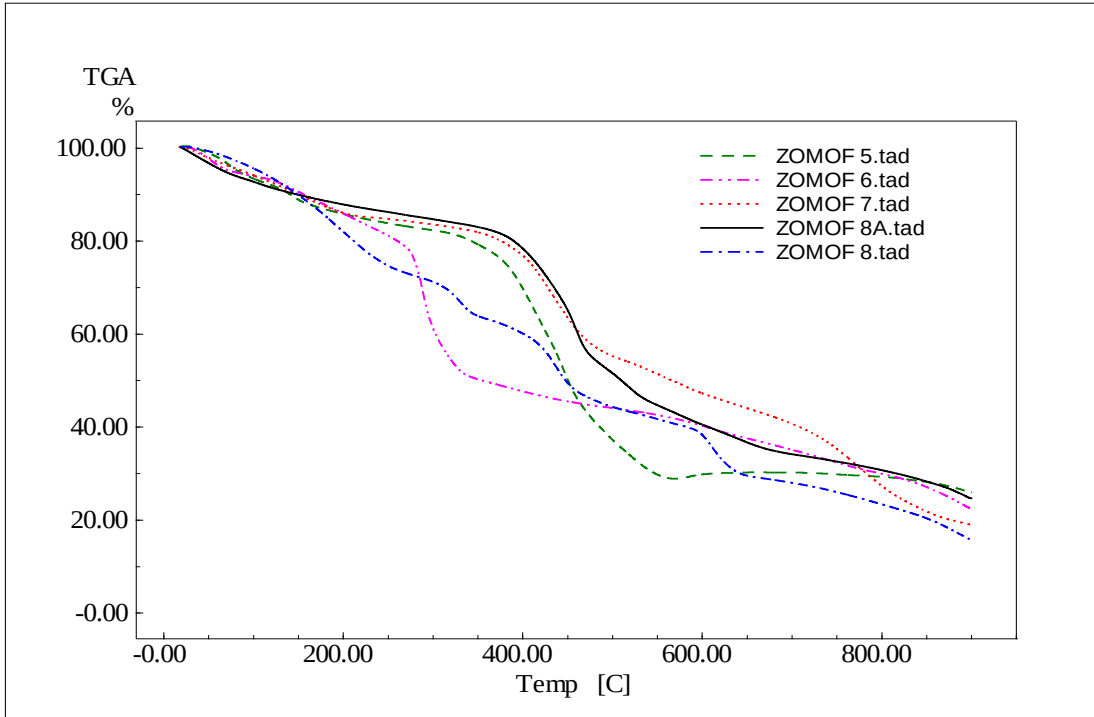


Şekil 7.40. ZOMOF-5 ve 6 kodlu örneklerinin moleküler yapıları



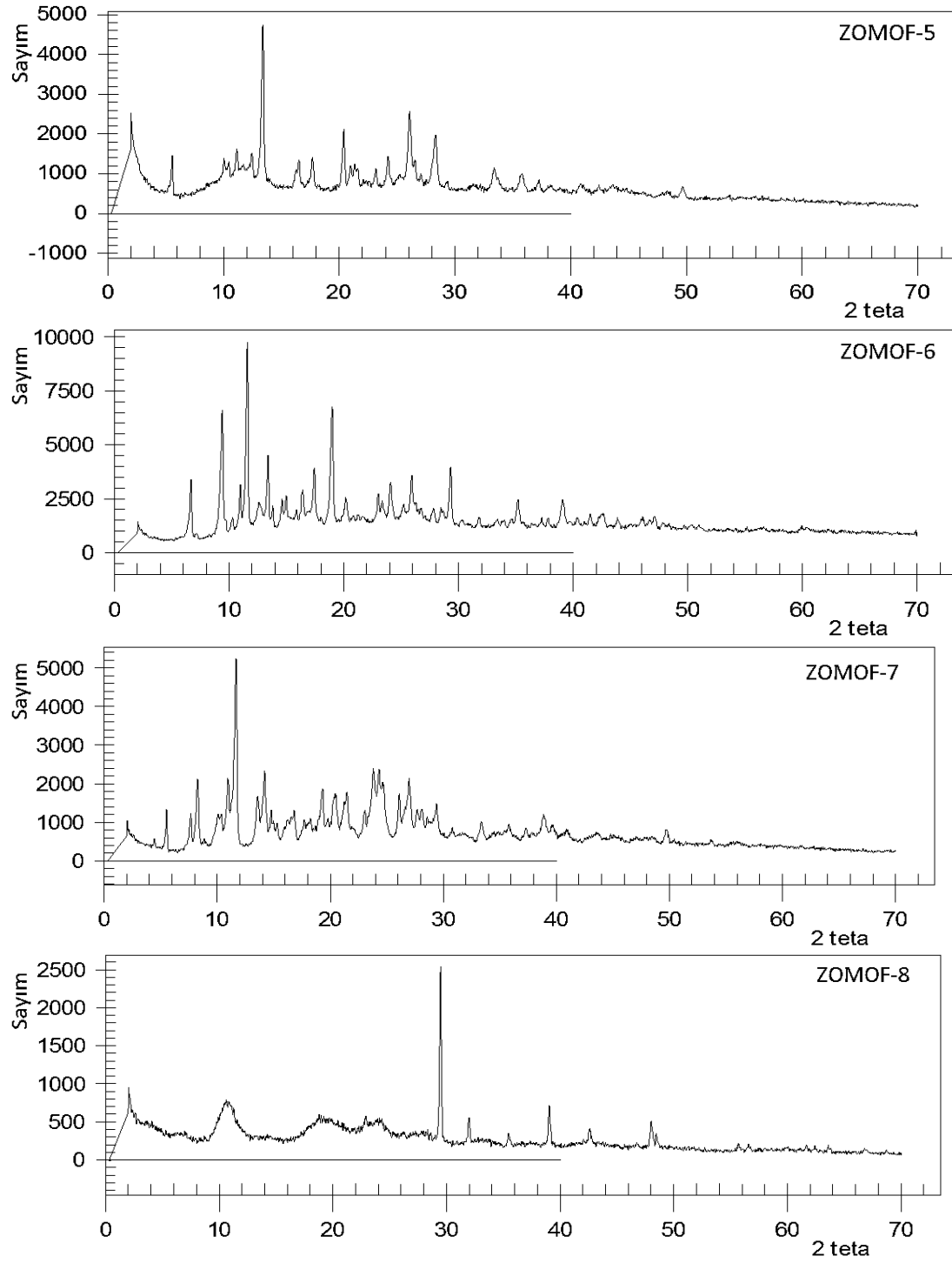
Şekil 7.41. ZOMOF-7, 8 ve 8A kodlu örneklerin moleküler yapıları

Örneklerin inert atmosferde gerçekleştirilen ısıl bozunma (TGA) eğrileri Şekil 7.42’de verilmiştir. Isıl bozunma analizleri yardımıyla tek başına detaylı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmediği ve örneklerin karmaşık bozunma basamaklarına sahip olmasından dolayı detaylı sonuçlar verilmemiştir. Isıl bozunma analizleri sonucunda örneklerin moleküler yapıları bozunmadan kalabilecekleri maksimum sıcaklıklar belirlenmiştir. Örneklerin ısıl bozunma eğrileri, TFA-Phen serisindeki ZOMOF-1, 3 ve 4 kodlu örneklerle benzerlik göstermiştir. Nem ve kristal sular uzaklaştıktan sonra ZOMOF-5, 7 ve 8A kodlu örnekler yaklaşık olarak 400°C sıcaklığa kadar ısıl kararlılık gösterirken, ZOMOF-6 ve 8 kodlu örnekler yaklaşık olarak 250°C sıcaklıktan itibaren bozunmaya başladığı söylenebilir. Örneklerin detaylı bozunma eğrileri Ek-2’de verilmiştir.

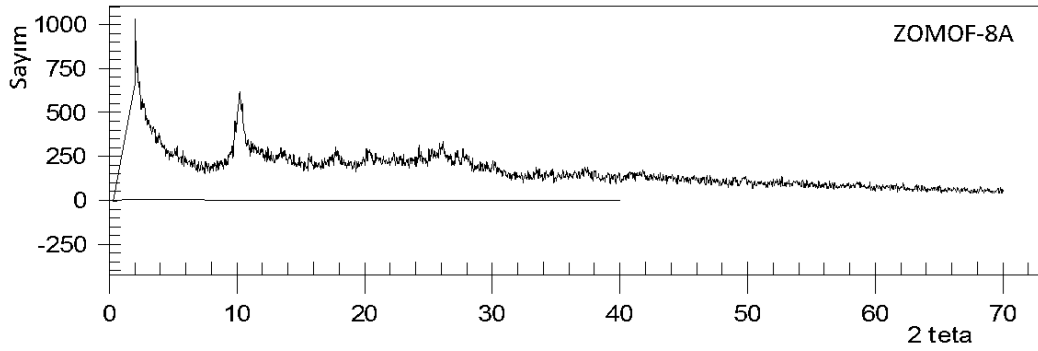


Şekil 7.42. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerinin TGA eğrileri

Örneklerin toz-XRD spektrumları çekilerek 2 teta açılarına karşı saçılımların verildiği spektrumlar Şekil 7.43 ve 44’de, başlangıç maddeleri TMA, TFA, Phen ve Dena’nın toz-XRD spektrumları ise Ek-3’te verilmiştir. Şekil 7.43 ve 44’deki toz-XRD spektrumlarına göre, ZOMOF-5, 6, 7 ve 8 kodlu örnekler kristalin formda, ZOMOF-8A ise daha çok amorf formda olduğu görülmüştür. Spektrumların genellikle 5-40 2 teta açılarındaki pikleri örnekler için benzerlik göstermektedir. Bunun sebebi örneklerin benzer kristal yapılara sahip oldukları söylenebilir. Aynı zamanda örnekler daha önce yapılmamış olduğundan toz-XRD spektrumları karakteristik piklerinden söz edilemez. Dolayısıyla piklerin 2 teta açıları hakkında yorumlar yapılamamaktadır. Ancak benzer örnekler birlikte değerlendirilip, benzer spektrumlar benzer yapıları ifade etmektedir denilebilir. Şekil 7.40 ve 41’deki tahmini moleküler yapılar göz önünde bulundurulduğunda kristalin olmak koşuluyla örneklerin benzer toz-XRD spektrumları vermesi beklenmektedir. Şekil 7.43’deki ZOMOF-5 ve 7 kodlu örneklerin spektrumları kendi aralarında benzer diğer örneklerin spektrumları ise farklılıklar göstermiştir.



Şekil 7.43. ZOMOF-5, 6, 7 ve 8 kodlu örneklerinin XRD spektrumları

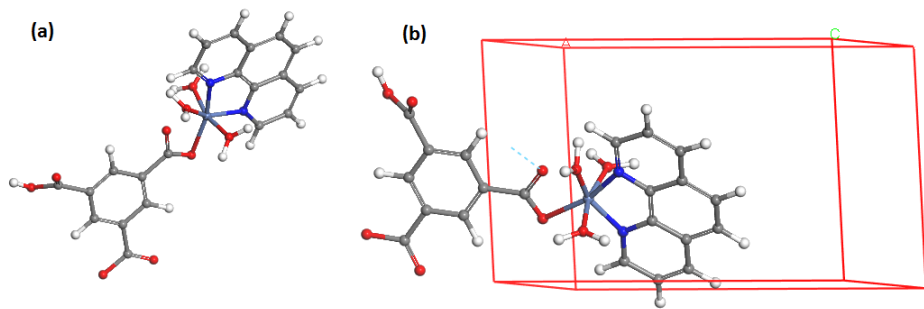


Şekil 7.44. ZOMOF-8A kodlu örneğin XRD spektrumu

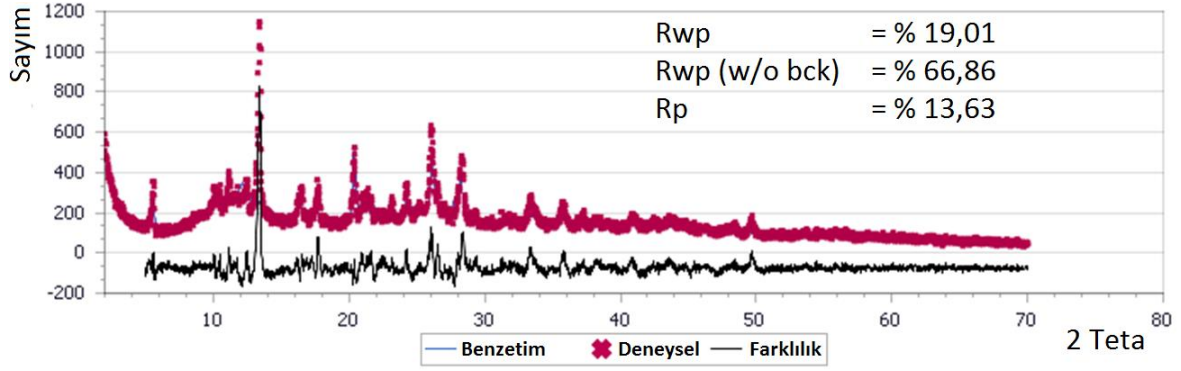
Teorik kristal yapı benzetim sonuçları

Sentezlenen farklı metal içerikli TMA ve Phen bileşiklerinin kristal yapıları teorik olarak belirlemek için Bölüm 6.1.2’de detayları verilen indeksleme, geometri optimizasyonu ve arıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

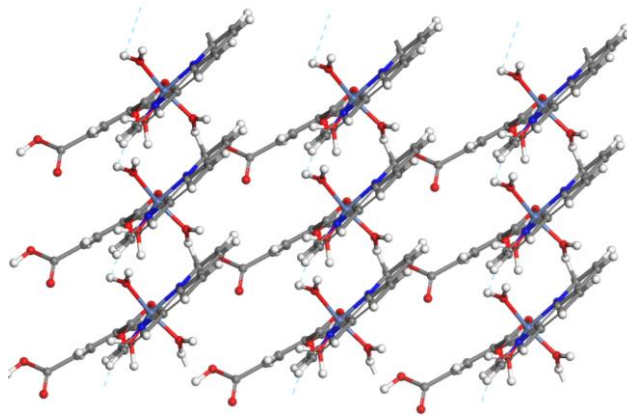
Benzetim çalışmaları sonucu geometri optimizasyonu yapılmış ZOMOF-5 kodlu örneğin moleküler yapısı Şekil 7.45.a’da verilmiştir. Şekil 7.46’da ZOMOF-5 kodlu örneğin Şekil 7.43’te verilen deneysel toz-XRD spektrumu yardımıyla gerçekleştirilen arıtma işlemi sonrasında deneysel-teorik toz-XRD spektrumlarının uyumluluğunu gösteren spektrumlar verilmiştir. Buna göre spektrumlar arasındaki en fazla farklılık yaklaşık 14 derece 2 teta açısında olduğu görülmektedir. Arıtma işlemi sonucundaki Rwp değeri ZOMOF-5 için % 66,86 olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.45.b’de arıtma işlemi sonrasında kristal yapı birim hücresi görünümü verilmiştir. ZOMOF-5 kodlu örneğin elde edilen teorik kristal örgü modeli Şekil 7.47’de, diğer kristal bilgileri Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 7.45. ZOMOF-5 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

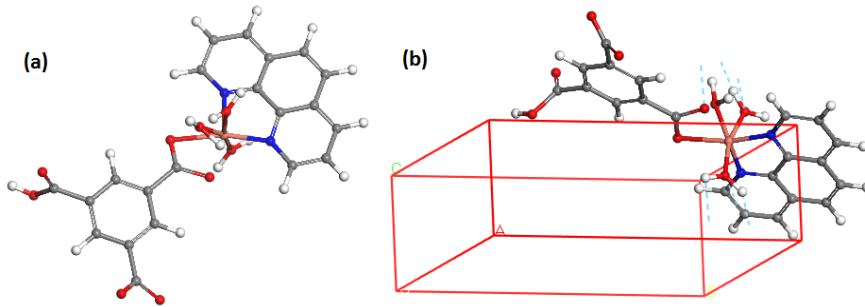


Şekil 7.46. ZOMOF-5 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

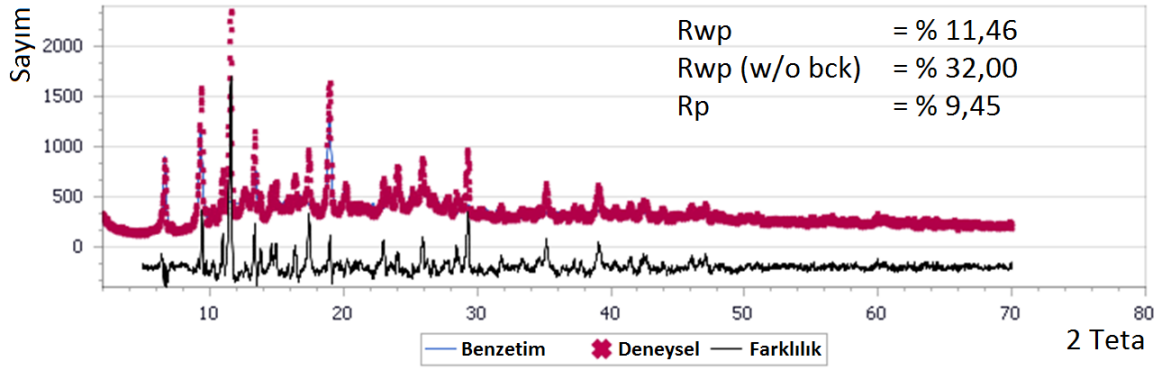


Şekil 7.47. ZOMOF-5 kodlu örneğin teorik örgü modeli

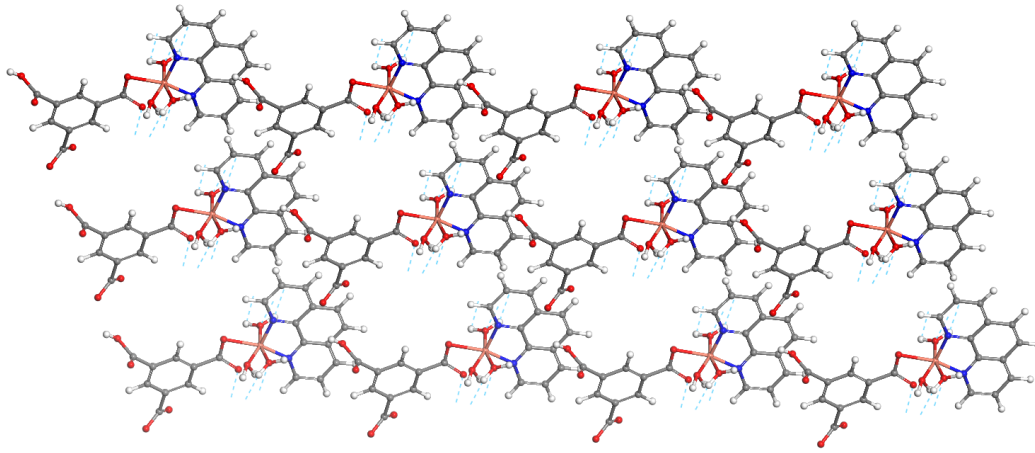
ZOMOF-6 kodlu örneğin geometri optimizasyonu yapılmış moleküler yapısı Şekil 7.48.a'da verilmiştir. Örneğin Şekil 7.43'de verilen deneysel toz-XRD spektrumu yardımıyla gerçekleştirilen arıtma işlemi sonrasında deneysel-teorik toz-XRD spektrumlarının uyumluluğunu gösteren spektrumlar Şekil 7.49'da verilmiştir. Buna göre Rwp değeri % 11,46 olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.48.b'de arıtma işlemi sonrasında kristal yapı birim hücresi görünümü verilmiştir. ZOMOF-6 kodlu örneğin elde edilen teorik kristal örgü modeli Şekil 7.50'de, diğer kristal bilgileri Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.48. ZOMOF-6 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

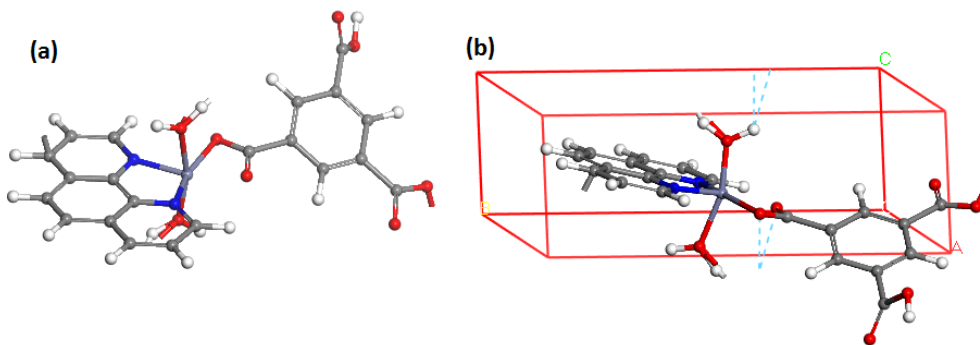


Şekil 7.49. ZOMOF-6 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

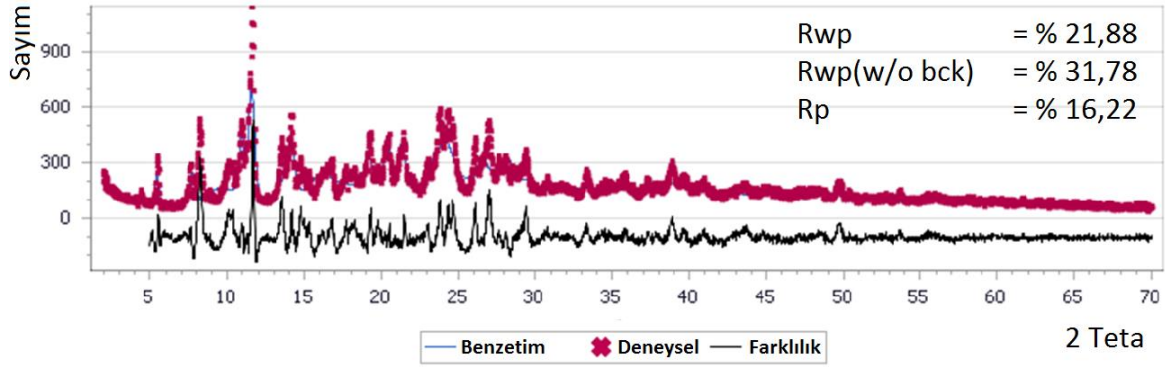


Şekil 7.50. ZOMOF-6 kodlu örneğin teorik örgü modeli

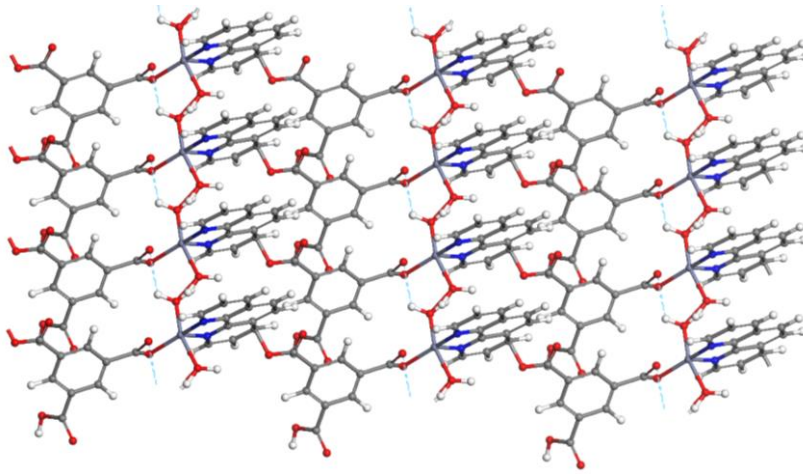
Bölüm 6.1.2’de detayları verilen geometri optimizasyonu yöntemine göre düşük enerjili forma getirilmiş ZOMOF-7 kodlu örneğin moleküler yapısı Şekil 7.51.a’da verilmiştir. Şekil 7.43’teki deneysel toz-XRD spektrumu yardımıyla gerçekleştirilen arıtma işlemi sonrasında deneysel-teorik toz-XRD uyumluluğunu gösteren spektrumlar Şekil 7.52’de verilmiştir. Şekil 7.51.b’de arıtma işlemi sonrasında kristal yapı birim hücresi görünümü, teorik kristal örgü modeli Şekil 7.53’te, diğer kristal bilgileri ise Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 7.51. ZOMOF-7 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

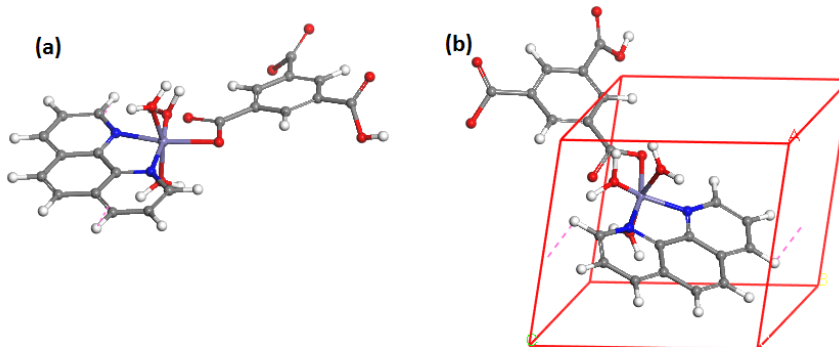


Şekil 7.52. ZOMOF-7 kodlu örneğin teorik örgü modeli

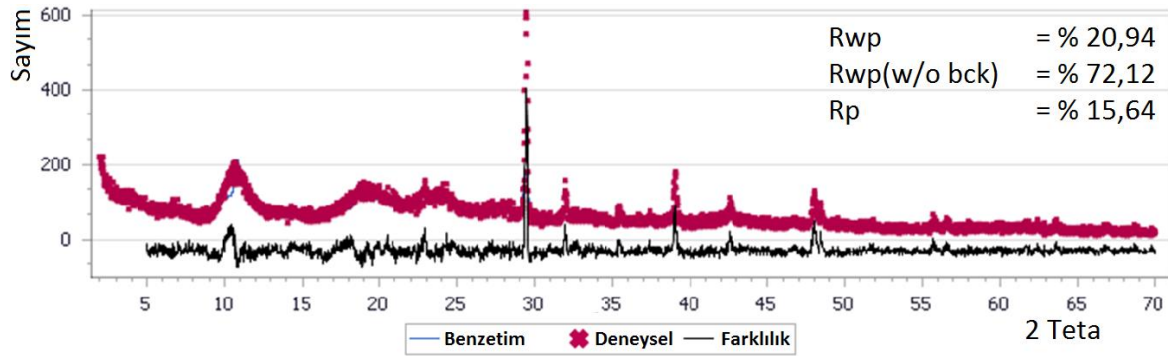


Şekil 7.53. ZOMOF-7 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli

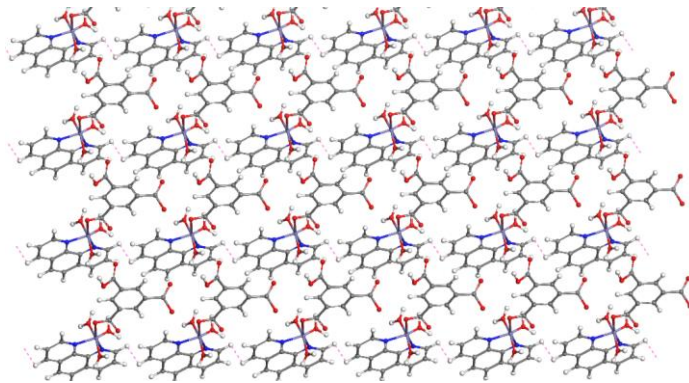
Geometri optimizasyonu yapılmış ZOMOF-8 kodlu örneğin moleküler yapısı Şekil 7.54.a'da verilmiştir. Örneğin, Şekil 7.43'te verilen deneysel toz-XRD spektrumu yardımıyla gerçekleştirilen arıtma işlemi sonrasında elde edilen deneysel-teorik toz-XRD uyumluluğu Şekil 7.55'te verilmiştir. Rwp değeri arıtma işlemi için %20,94 olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.54.b'de arıtma işlemi sonrasında kristal yapı birim hücresi görünümü, elde edilen teorik kristal örgü modeli Şekil 7.56'da, diğer kristal bilgileri ise Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.54. ZOMOF-8 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

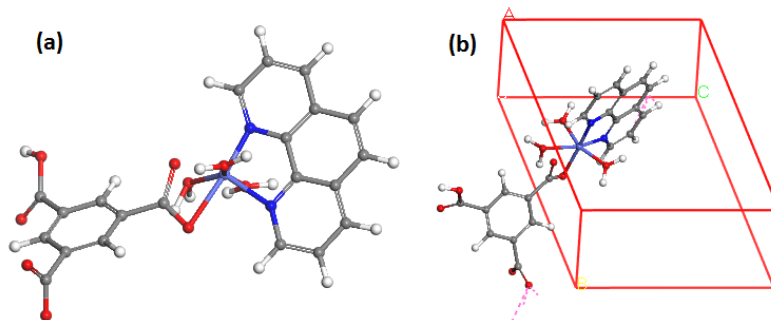


Şekil 7.55. ZOMOF-8 kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

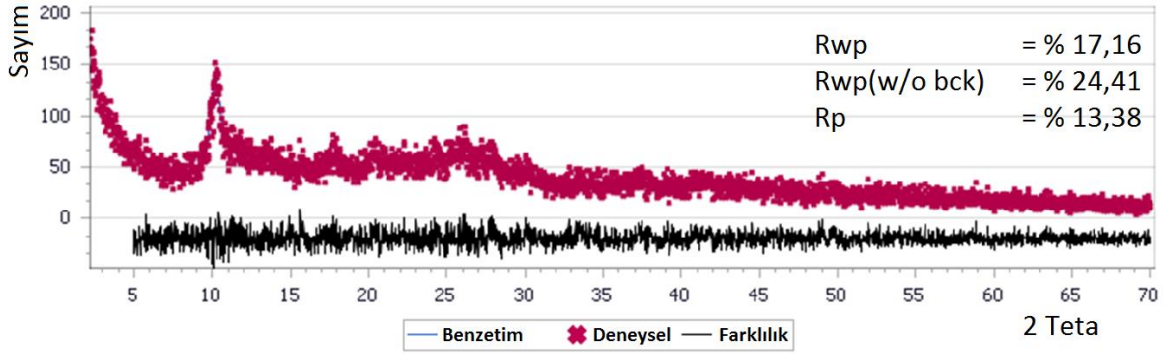


Şekil 7.56. ZOMOF-8 kodlu örneğin teorik örgü modeli

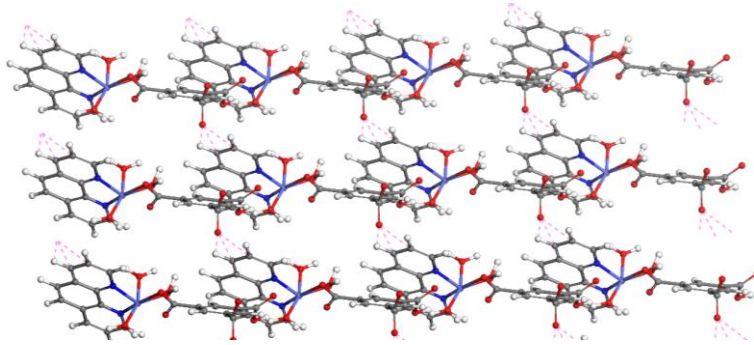
ZOMOF-8A kodlu örneğin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 7.57.a'da verilmiştir. Şekil 7.44'deki deneysel toz-XRD spektrumu yardımıyla gerçekleştirilen arıtma işlemi sonrasında elde edilen deneysel-teorik toz-XRD spektrumlarının uyumluluğu Şekil 7.58'de gösterilmiştir. Buna göre Rwp'nin % 17,16 olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.57.b'de arıtma işlemi sonrasında kristal yapı birim hücresi görünümü verilmiştir. ZOMOF-8A kodlu örneğin elde edilen teorik kristal örgü modeli Şekil 7.59'da, diğer kristal bilgileri ise Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.57. ZOMOF-8A kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi



Şekil 7.58. ZOMOF-8A kodlu örnek için deneysel ve teorik toz-XRD spektrumları

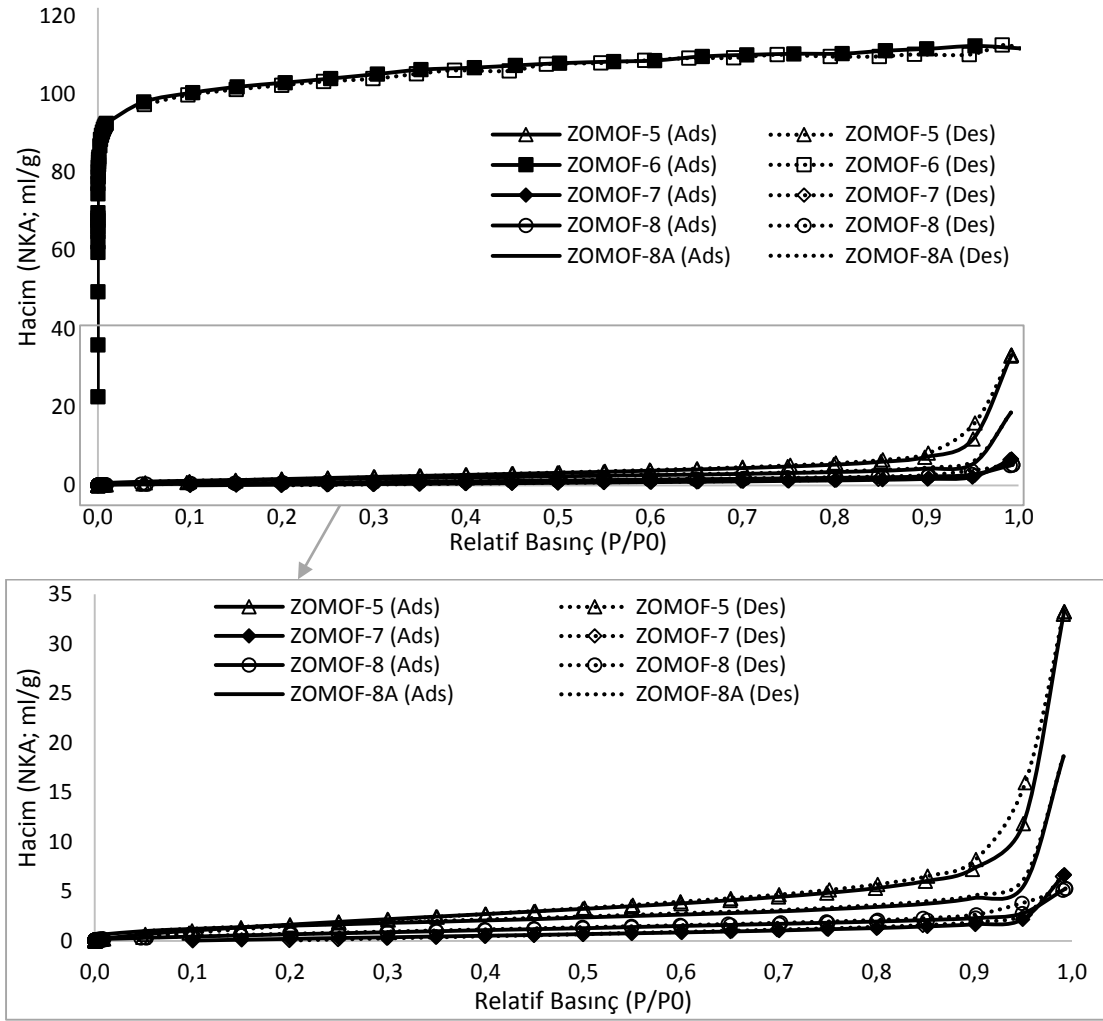


Şekil 7.59. ZOMOF-8A kodlu örneğin teorik örgü modeli

Örneklerin Şekil 7.43 ve 44'deki deneysel toz-XRD spektrumlarına göre ZOMOF-8 ve 8A'nın amorf yapılarda olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple TMA-Phen serisi teorik kristal yapı aydınlatma benzetimleri sonucunda, amorf olarak elde edilen örneklerin deneysel toz-XRD spektrumları kullanılarak arıtma işleminin başarılı olamayacağı anlaşılmıştır. TMA-Phen serisi örneklerinin teorik kristal yapı tahmini çalışmaları sonucunda örneklerin Rwp uyumluluk değerleri ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A için sırasıyla yaklaşık olarak % 19, 11, 22, 21 ve 17 olarak hesaplanmıştır. Diğer deyişle, ZOMOF-6 kodlu örnek için elde edilen teorik kristal yapı yaklaşık olarak % 90 ihtimalle gerçek kristal yapıyı temsil etmiştir. Serideki diğer örneklerin teorik kristal yapıları ise en fazla % 80 oranında gerçek kristal yapıları temsil etmekte olduğu sonucuna varılmıştır.

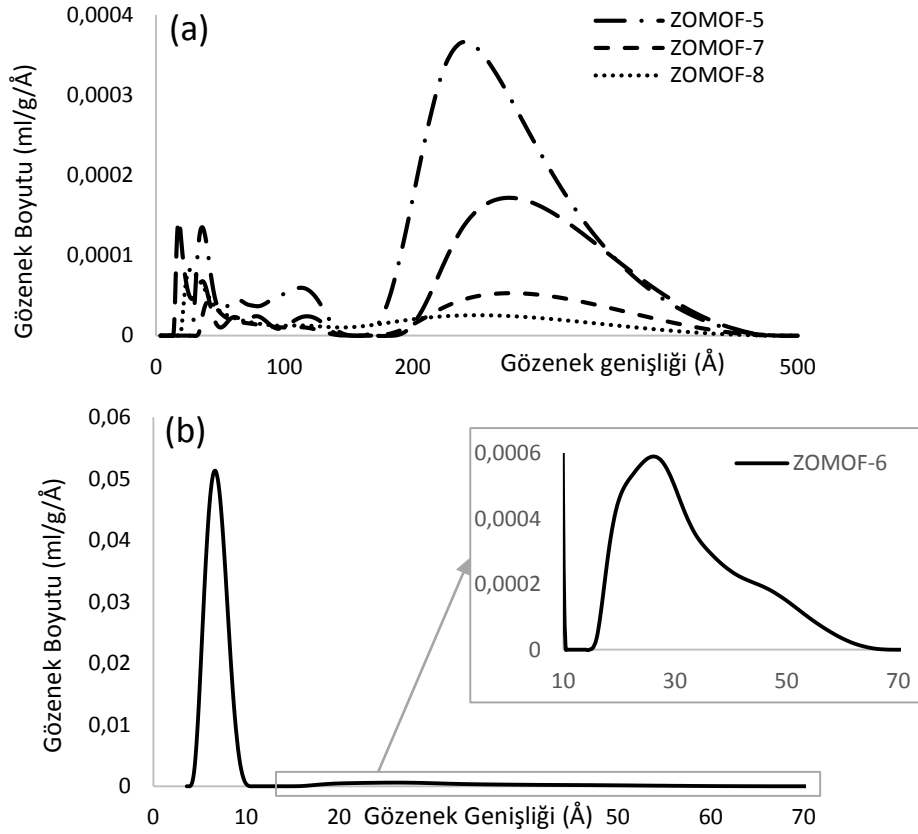
Yüzey alanı ve gözenek dağılımı belirlenmesi çalışmaları sonuçları

TMA-Phen serisi örneklerinin BET yüzey alanları azot adsorpsiyon izotermi kullanılarak BET teoremine göre hesaplanmıştır. Örneklerin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 7.60'da verilmiştir.



Şekil 7.60. TMA-Phen serisi örnekleri azot adsorpsiyon izotermi

Şekil 7.60'daki izotermi incelendiğinde, ZOMOF-5, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerin Tip-III izoterme sahip oldukları anlaşılmaktadır. Tip-III izoterme; örneklerin mikro gözenek içermeyen daha çok mezo gözenekliliğe sahip yapılar olduğunu ifade etmektedir. ZOMOF-6 kodlu örnek farklı olarak Tip-I izoterm göstermiştir. TMA-Phen serisi örneklerin gözenek boyut dağılımı analizleri ise BJH metodunda göre gerçekleştirilmiştir. Örneklerin Şekil 7.61'de verilen gözenek boyutu dağılımları, ZOMOF-6'nın mikro gözenekli, ZOMOF-5, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerin ise mezo gözenekliliğe sahip olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 7.61. (a) ZOMOF-5, 7, 8 ve 8A, (b) ZOMOF-6 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımı

TMA-Phen serisindeki ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerin ortalama gözenek çapları sırasıyla 315, 8, 155, 156 ve 287 Å olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ZOMOF-6 mikro gözenekliliğe sahipken diğer örnekler mezo gözenekliliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. ZOMOF-6 kodlu örneğin 13-70 Å aralığındaki mezo gözenekliliği diğer örneklerle kıyaslandığında, diğer tümünden daha fazla alana sahip olduğu görülmektedir. Şekil 7.61'deki gözenek dağılımları ve ZOMOF-6'nın belirgin şekilde diğerlerinden farklı olarak mikro gözenekliliğe sahip oluşu Şekil 7.60'daki azot adsorpsiyon izoterminden elde edilen bilgileri desteklemektedir.

Örneklerin detaylı azot adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Ek-5'te, azot adsorpsiyonu verileri kullanılarak hesaplanan BET yüzey alanları Çizelge 7.6'da verilmiştir. BET hesaplamalarında kullanılan nokta regrasyon katsayıları diğer deyişle BET yüzey alanları hesabı için seçilen noktalar BET doğrularını en az % 99 oranında temsil etmektedir. Örneklerin BET yüzey alanları kıyaslandığında, Şekil 7.60'daki azot adsorpsiyon izotermi tipinin verdiği bilgiler ve Şekil 7.61'deki gözenek boyutu dağılımı sonuçları desteklenmektedir.

Çizelge 7.6. TMA-Phen serisindeki örneklerin deneysel BET yüzey alanları

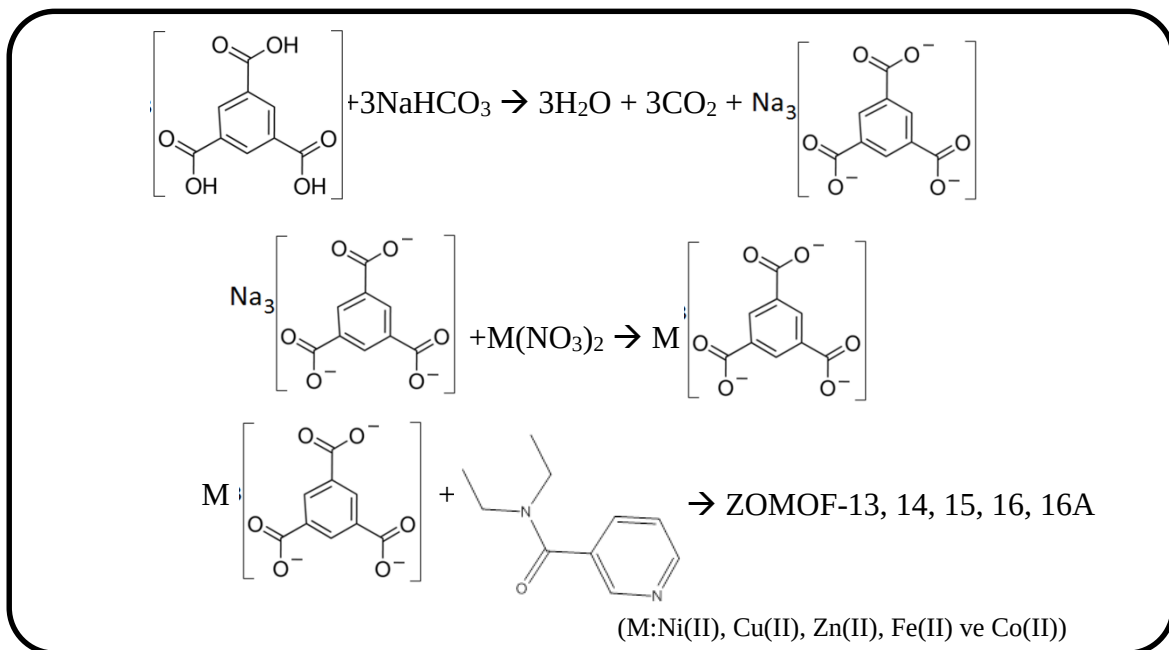
Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZOMOF-5	8,42
ZOMOF-6	313,40
ZOMOF-7	2,13
ZOMOF-8	3,20
ZOMOF-8A	5,82

7.1.3. TMA-Dena serisi (ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A)

TMA-Dena serisi için elde edilen sonuçlar bu bölümde irdelenmiştir. Tüm sonuçlar, moleküler yapıların aydınlatılması, teorik kristal yapı benzetim sonuçları ve yüzey alanı ve gözenek dağılımı belirlenmesi çalışması sonuçları kısımlarında verilmiştir.

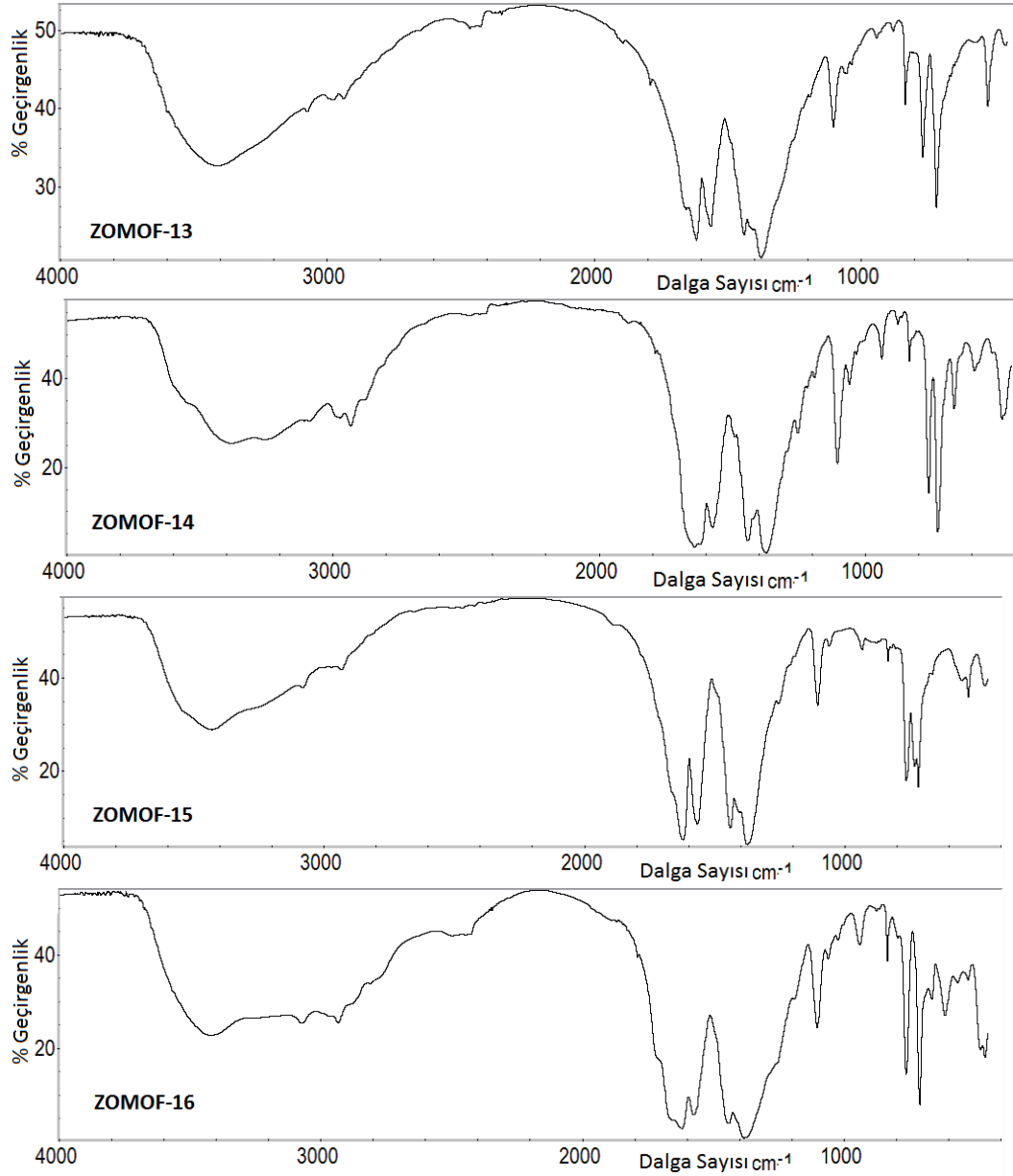
Moleküler yapı aydınlatma sonuçları

Bölüm 6.1’de anlatılmalı oda sıcaklığı sentez yöntemine göre N,N Dietil Nikotinamid (Dena), trimesik asit (TMA) ligandları, Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II) nitratları kullanılarak Şekil 7.62’deki reaksiyon şemasına göre TMA-Dena seri maddeleri sentezlenmiştir.

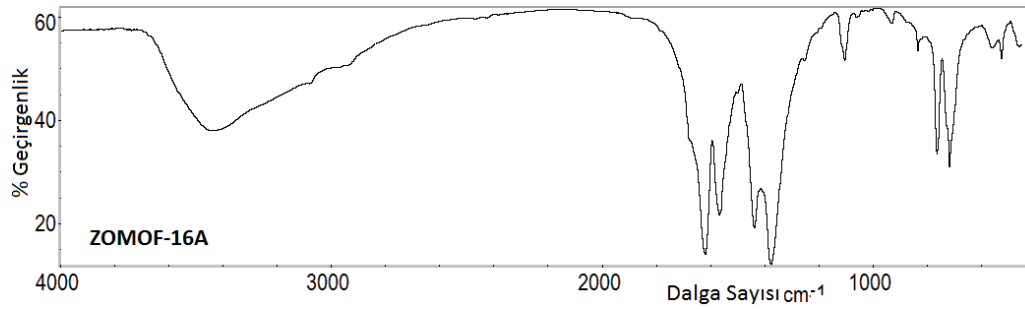


Şekil 7.62. TMA ve Dena içeren bileşiklerin reaksiyon şeması

Sentezlenen bileşiklerden alınan örneklerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu analizler kullanılarak örneklerin moleküler yapısının belirlenebilmesi için grupların birbirlerine ne şekilde bağlandığı bilgisi araştırılmıştır. Başlangıç maddeleri Phen ve TFA'nın FT-IR spektrumları Ek-1'de, TMA-Dena serisindeki ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 7.63 ve 64'de detaylı spektrumları ise yine Ek-1'de verilmiştir.



Şekil 7.63. ZOMOF-13, 14, 15 ve 16 kodlu örneklerin FT-IR spektrumları



Şekil 7.64. ZOMOF-16A kodlu örneğin FT-IR spektrumu

Şekil 7.63 ve 64'deki FT-IR spektrumları kullanılarak, örneklerin karakteristik pikleri belirlenmiş ve Çizelge 7.7'de verilmiştir.

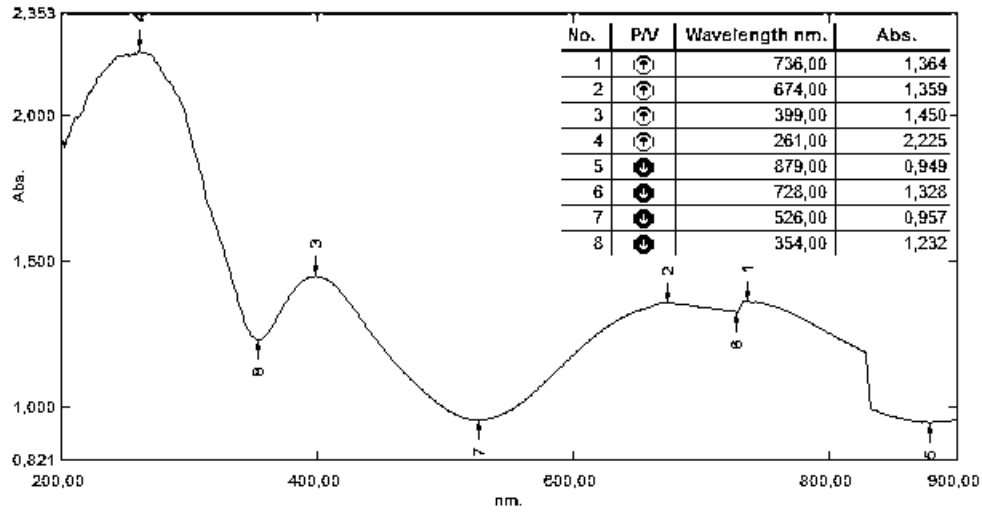
Çizelge 7.7. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin karakteristik FT-IR pikleri

Gruplar	13	14	15	16	16A
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3600-2900	3600-2900	3600-2900	3200-3600	3200-3400
$\nu(\text{N1-H})$		3381	3430	3420	-
$\nu(\text{N2-H})$	3509	3547	3547	-	-
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1656	1642	1622	1622	1619
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$	1564	1573	1567	1575	1566
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1375	1374	1374	1383	1377
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	189	199	193	192	195
$\nu(\text{CH}_2)$	3077	3090	3077	2933	3079
$\delta(\text{N1-H})$	1438	1441	1440	1442	1438
Halka		1488			1500
$\nu(\text{C-N})$	768-1103	762-1105	764-1104	763-1102	763-1104
$\nu(\text{M-O})$	525	487	526	462	459

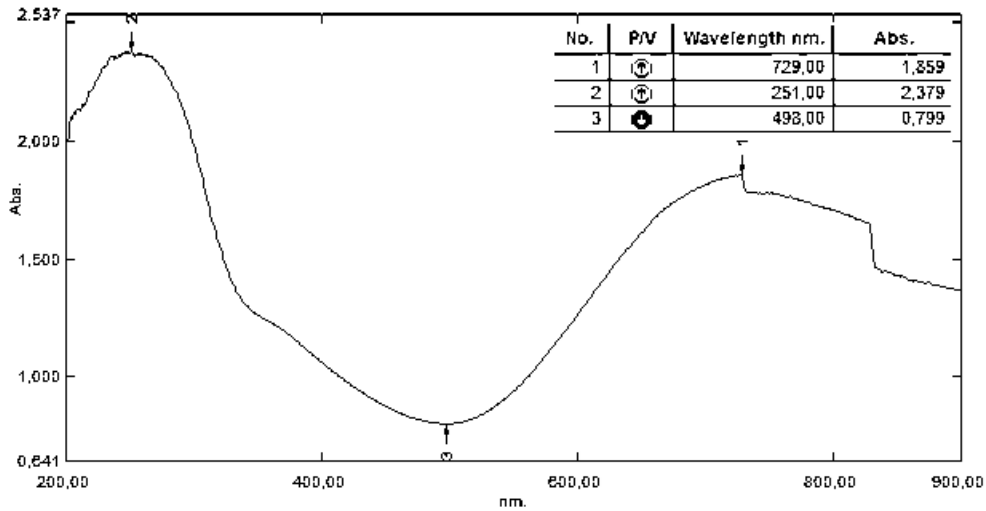
Çizelge 7.7'de verilen simetrik ve asimetrik COO^- gerilmeleri arasındaki farklar ($\Delta\nu_{\text{as-s}}$) değerlendirildiğinde TMA-Dena serisindeki örneklerin tümünün metale tek dişli bağlandığı söylenebilir [201, 202, 203]. Diğer karakteristik pikler, yapılarda karbonil ($\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$), $-\text{CH}_2$ grupları ($\nu(\text{CH}_2)$), azot-hidrojen etkileşimleri ($\delta(\text{N1-H})$), karbon-azot etkileşimleri ($\nu(\text{C-N})$) ve metal oksijen ($\nu(\text{M-O})$) etkileşimlerinin varlığını belirtmektedir.

Örneklerin FT-IR analizleriyle elde edilen bilgileri desteklemek amacıyla katı-UV analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.65'deki spektruma göre ZOMOF-13 kodlu Ni(II) kompleksinde d-d orbital geçişleri 674 nm ve 261 nm'de gözlemlenmiştir. Şekil 7.66'da UV spektrumu

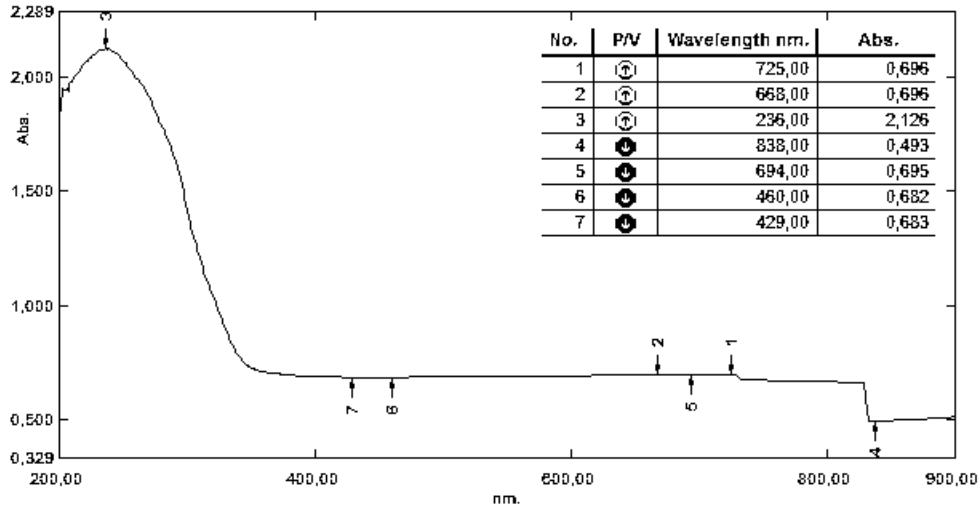
verilen ZOMOF-14 kodlu Cu(II) kompleksinde 729 nm civarında üst üste çakışık yayvan bant oktahedralden bozunan karepiramit yapıya atfedilebilir [205]. ZOMOF-13 için 261 nm, ZOMOF-14 kodlu örnek için 251 nm ve Şekil 7.69’da spektrumu verilen ZOMOF-16A kodlu örnek için 235 nm bölgelerinde gözlemlenen absorpsiyonlar, metal $\rightarrow$ ligand yönündeki yük transferlerine atfedilebilir. ZOMOF-15 kompleksinin Şekil 7.67’deki UV spektrumuna göre 236 nm bölgesindeki absorpsiyon ligand $\rightarrow$ metal yönünde yük transferine atfedilebilir [206]. ZOMOF-16A kompleksinin UV spektrumunda, 573 – 417 nm’de görülen d-d orbital geçişleri Co(II) kompleksi için oktahedral geometriyi desteklediği söylenebilir [204].



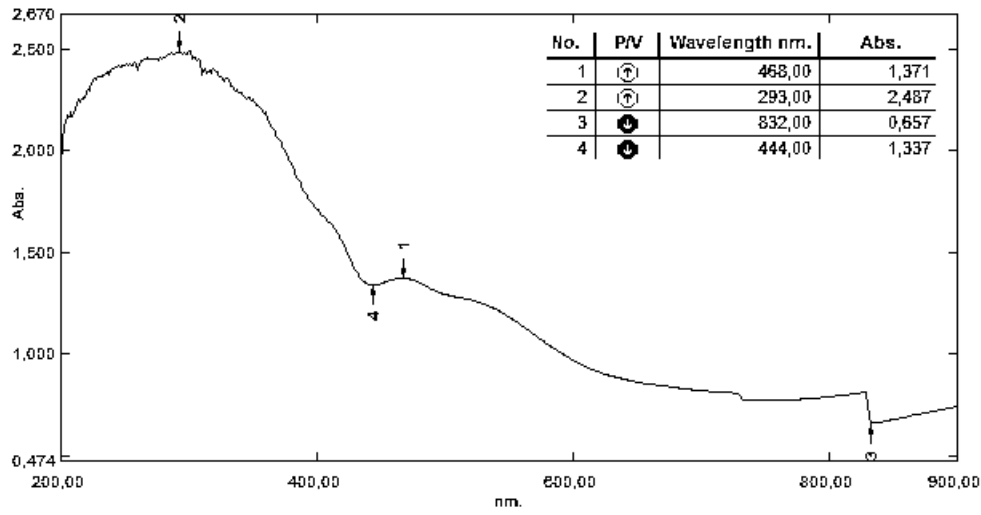
Şekil 7.65. ZOMOF-13 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



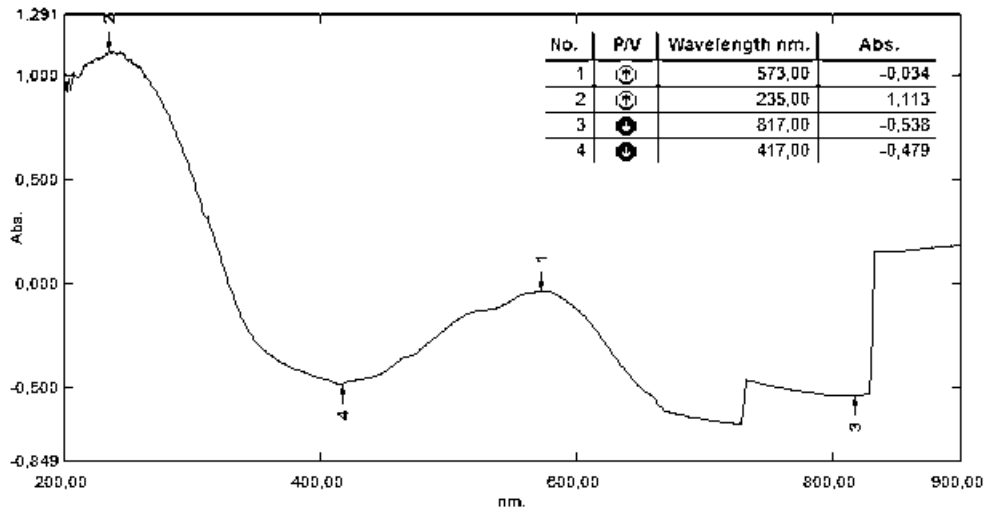
Şekil 7.66. ZOMOF-14 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



Şekil 7.67. ZOMOF-15 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



Şekil 7.68. ZOMOF-16 kodlu örneğin katı-UV spektrumu



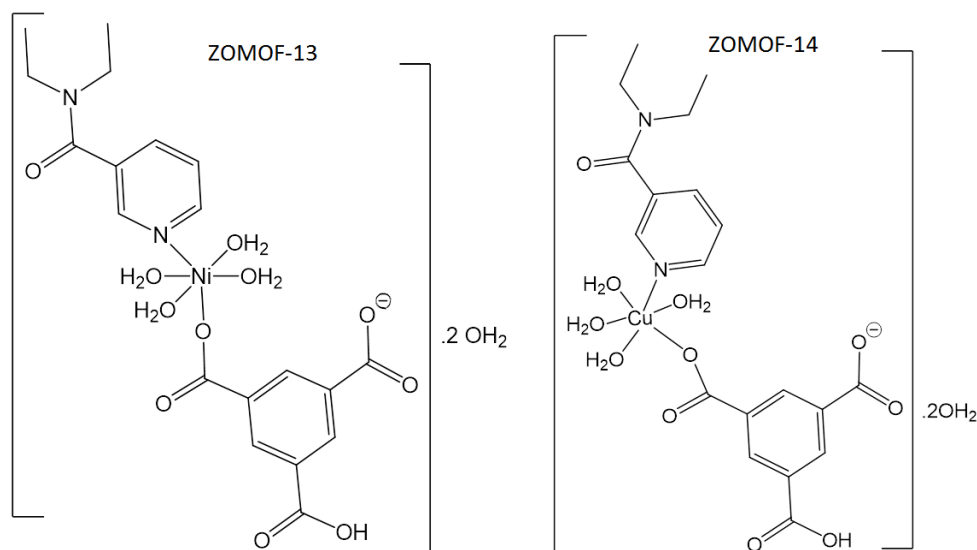
Şekil 7.69. ZOMOF-16A kodlu örneğin katı-UV spektrumu

Örneklerin deneysel C, H ve N içerikleri ve tahmini moleküler yapılarının elementel C, H ve N içerikleri elementel analizlerle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.8’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, elementel karbon yüzdesi $\pm 0,67$ -3,16, elementel hidrojen yüzdesi $\pm 4,03$ -6,78 ve elementel azot yüzdesi $\pm 0,22$ -3,26 aralıklarında beklenen değerlerden sapmalar göstermiştir. Genel haliyle elementel karbon ve azot yüzdeleri beklenen değerden yüksek, hidrojen yüzdeleri ise düşük çıkmıştır. Meydana gelen farklılıkların tüm örneklerin içerisindeki benzer safsızlıklardan kaynaklandığı söylenebilir.

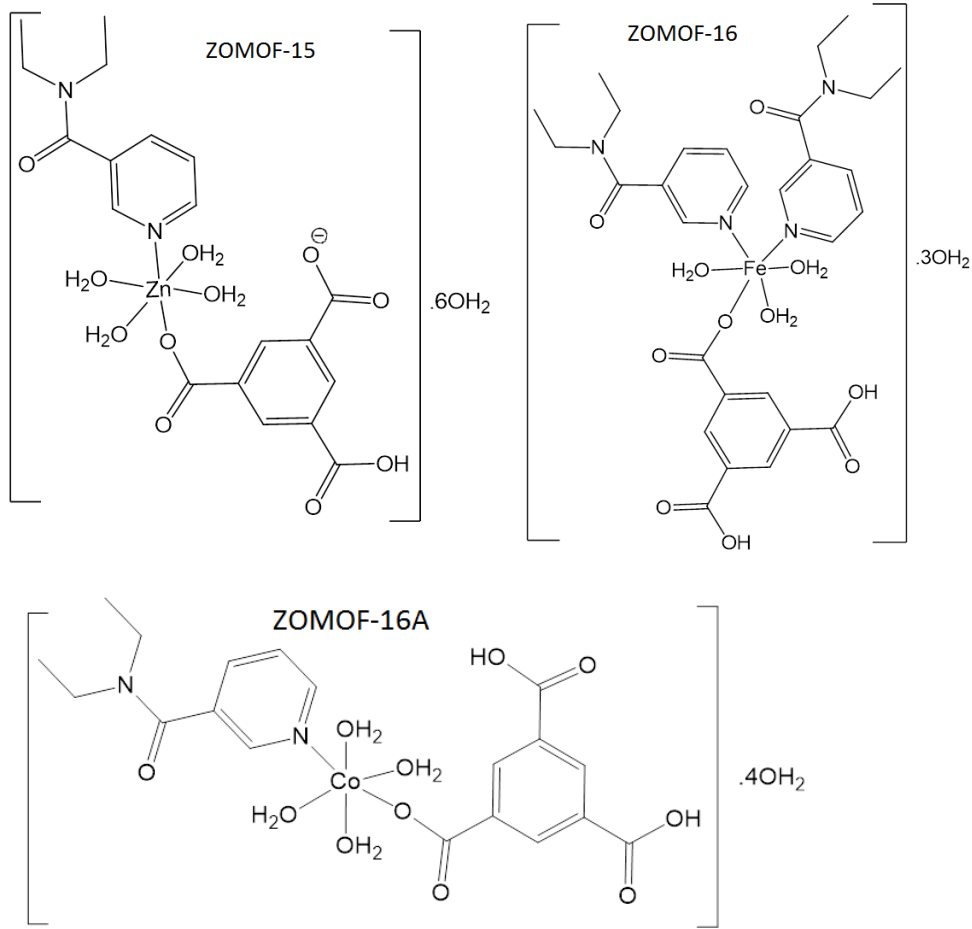
Çizelge 7.8. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin elementel analiz sonuçları

Örnek Kodu	Molekül Formülü	M_A (g/mol)	Elementel Analiz Sonuçları		
			%C (Teorik)	%H (Teorik)	%N (Teorik)
ZOMOF-13	[Ni(TMA)(Dena)(H ₂ O) ₄] ₂ H ₂ O	553,14	42,61 (41,26)	5,23 (5,47)	5,23 (5,06)
ZOMOF-14	[Cu(TMA)(Dena)(H ₂ O) ₄] ₂ H ₂ O	557,99	41,18 (40,90)	5,21 (5,42)	5,11 (5,02)
ZOMOF-15	[Zn(TMA)(Dena)(H ₂ O) ₄] ₂ H ₂ O	631,89	36,76 (36,11)	5,70 (6,06)	4,43 (4,42)
ZOMOF-16	[Fe(TMA)(Dena) ₂ (H ₂ O) ₃] ₃ H ₂ O	729,53	48,98 (47,74)	5,91 (6,22)	7,88 (7,68)
ZOMOF-16A	[Co(TMA)(Dena)(H ₂ O) ₄] ₄ H ₂ O	590,42	39,90 (38,65)	5,60 (5,98)	4,90 (4,74)

FT-IR, UV ve elementel analiz sonuçları beraber değerlendirildiğinde TMA-Phen serisi örneklerin moleküler yapıları belirlenmiştir. Örneklerin belirlenen tahmini moleküler yapıları Şekil 7.70 ve 71’de verilmiştir.

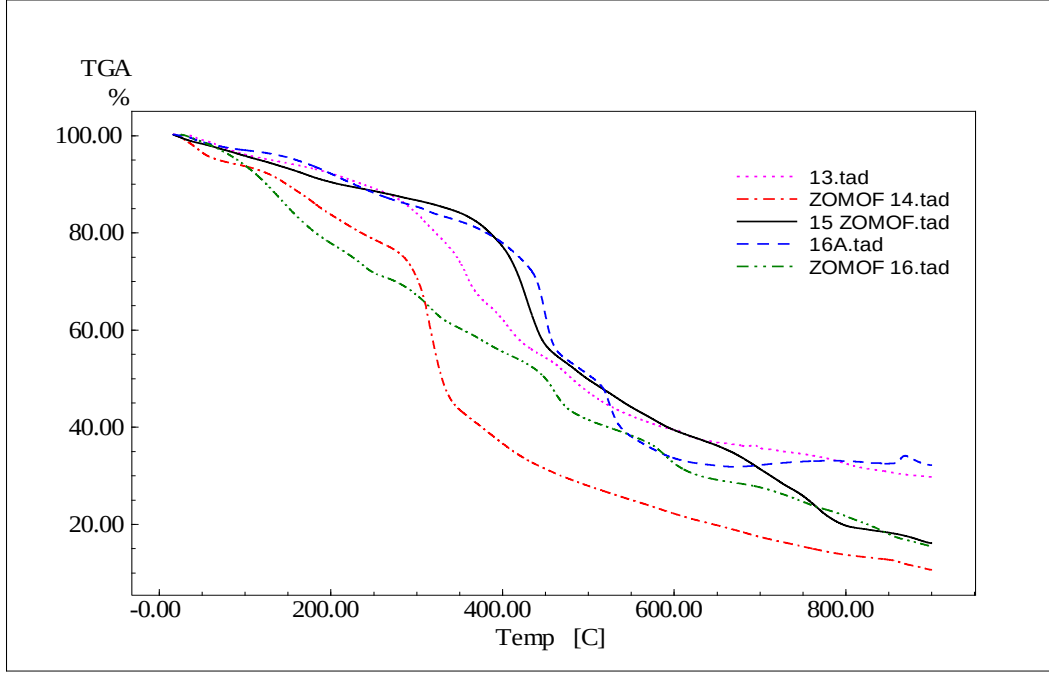


Şekil 7.70. ZOMOF-13 ve 14 kodlu örneklerin moleküler yapıları



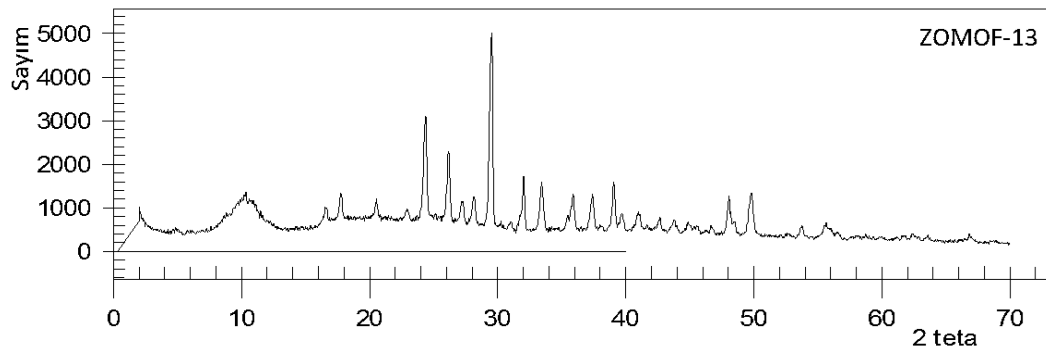
Şekil 7.71. ZOMOF-15, 16 ve 16A kodlu örneklerin moleküler yapıları

TMA-Dena serisi örnekleri için gerçekleştirilen ısısal bozunma analizleri neticesinde elde edilen artan sıcaklıklara karşı kütsel değışimin verildiğı eğriler Şekil 7.72’de verilmiştir. Yapılar için ilk bozunma basamakları, nemin uzaklaşması olarak yorumlanabilir. İkinci basamakta ise koordinasyon küresi etrafındaki kristal suların uzaklaştığı söylenebilir. Su molekülleri uzaklaştıktan sonra bozunmadan kalınabilen, termal kararlılık sıcaklığı yapılar için değışiklik göstermektedir. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin detaylı bozunma eğrileri Ek-2’de verilmiştir. Detaylı spektrumlara göre örnekler, nem ve kristal sular uzaklaştıktan sonra en az 200°C sıcaklığa kadar bozunmadan kalabilmektedirler.

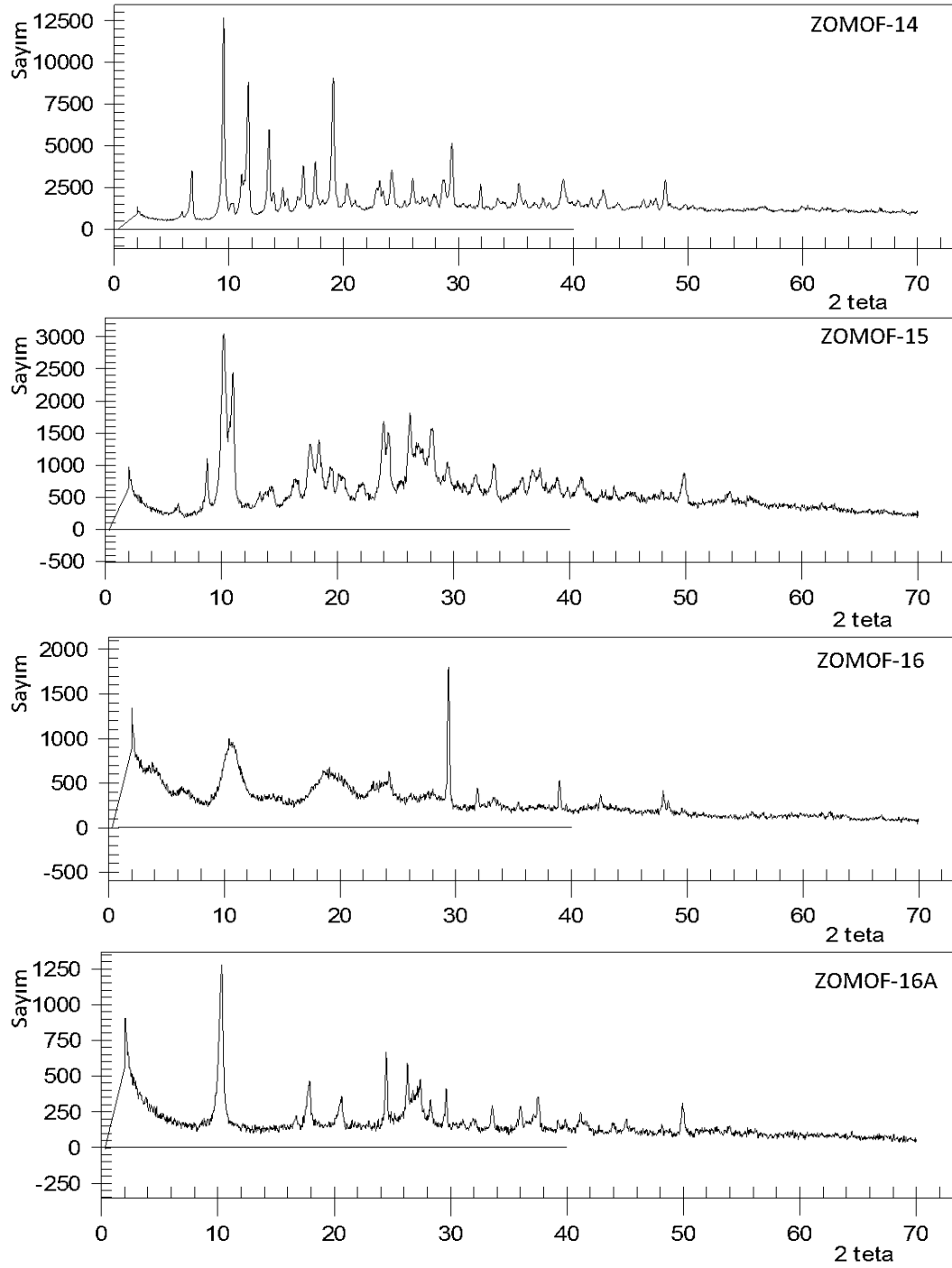


Şekil 7.72. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin TGA eğrileri

TMA-Dena serisi örneklerinin X-Ray saçılımlarının 2 teta açısına karşı grafiğe geçirildiği spektrumlar Şekil 7.73 ve 74’de, başlangıç maddeleri TMA, TFA, Phen ve Dena’nın toz-XRD spektrumları ise Ek-3’te verilmiştir. Spektrumlara göre, ZOMOF-13, 14 ve 15 kodlu örnekler kristalin formdayken, ZOMOF-16 ve 16A daha çok amorf olduğu söylenebilir. Toz-XRD spektrumlarına göre, ZOMOF-14 ve 15 benzer kristal yapıdadır denilebilir.



Şekil 7.73. ZOMOF-13 kodlu örneğin toz-XRD spektrumu

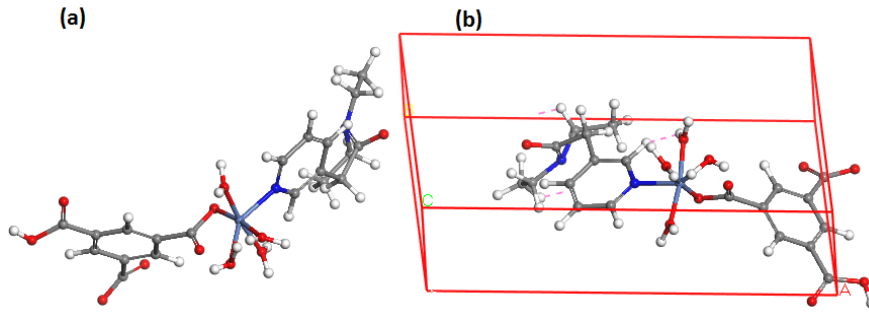


Şekil 7.74. ZOMOF-14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin toz-XRD spektrumları

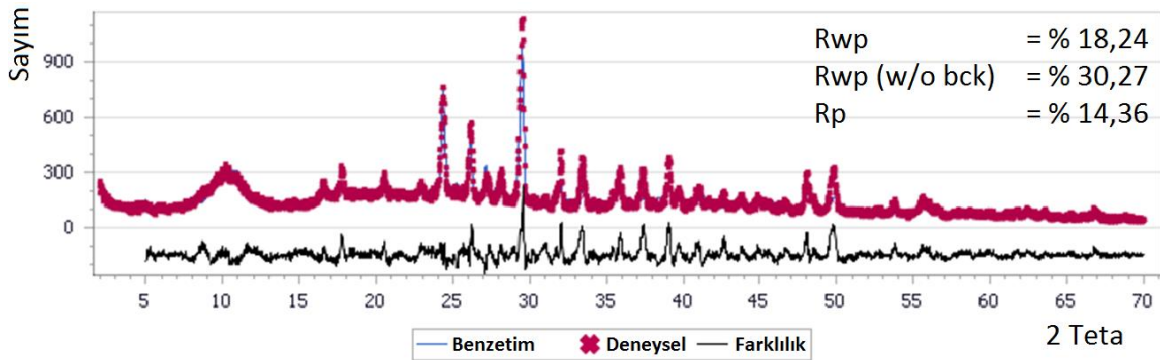
Teorik kristal yapı benzetim sonuçları

TMA-Dena serisi örneklere Bölüm 6.1.2’de detaylı olarak anlatılan geometri optimizasyonu, indeksleme ve arıtma işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler neticesinde, örneklerin tahmini kristal yapıları teorik olarak belirlenmiştir.

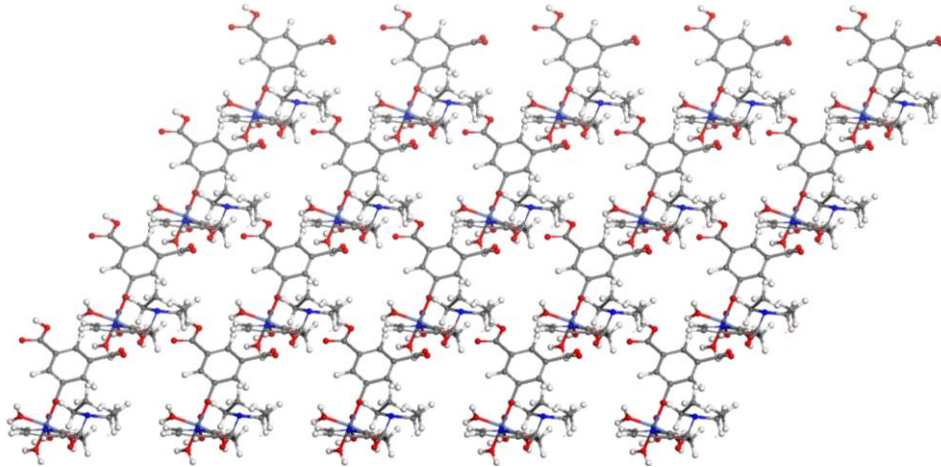
ZOMOF-13 kodlu örneğin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 7.75.a’da ve arıtma işleminden sonra elde edilen kristal yapı birim hücresi Şekil 7.75.b’de verilmiştir. ZOMOF-13’ün tahmini kristal yapısı için elde edilen teorik toz-XRD ve deneysel toz-XRD spektrumlarının kıyaslandığı spektrum Şekil 7.76’da verilmiştir. Arıtma işlemi neticesinde Rwp değeri % 18,24 olarak belirlenmiştir. ZOMOF-13’ün örgü modeli görünümü Şekil 7.77’de, diğer kristal bilgileri Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 7.75. ZOMOF-13 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

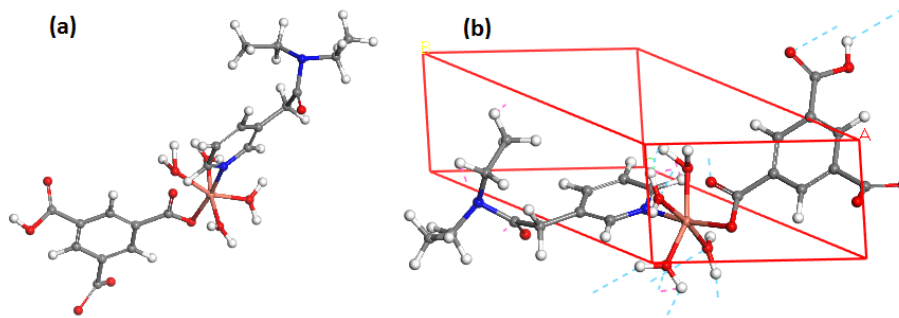


Şekil 7.76. ZOMOF-13 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları

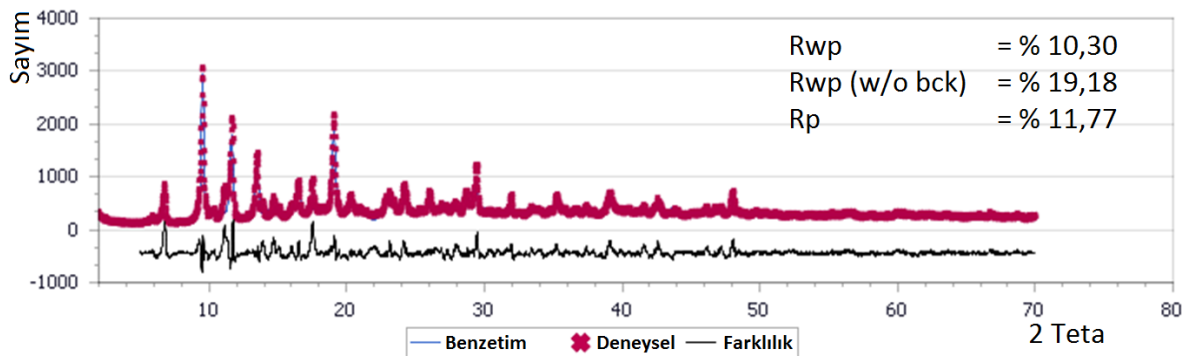


Şekil 7.77. ZOMOF-13 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli

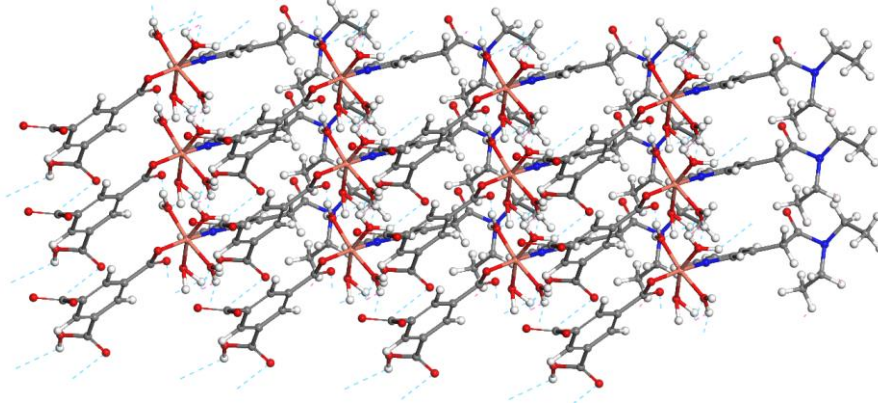
ZOMOF-14 kodlu örneğin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 7.78.a'da ve arıtma işleminden sonra elde edilen kristal yapı birim hücresi Şekil 7.78.b'de verilmiştir. Şekil 7.79'da ZOMOF-13'ün tahmini kristal yapısı için elde edilen teorik toz-XRD ve deneysel toz-XRD spektrumlarının kıyaslandığı spektrum verilmiştir. Buna göre Rwp değerinin % 10,30 olduğu hesaplanmıştır. ZOMOF-14'ün örgü modeli görünümü Şekil 7.80'de, diğer kristal bilgileri Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.78. ZOMOF-14 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

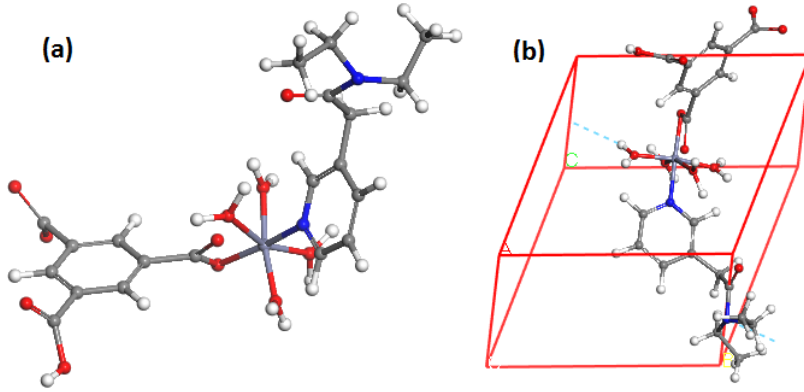


Şekil 7.79. ZOMOF-14 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları

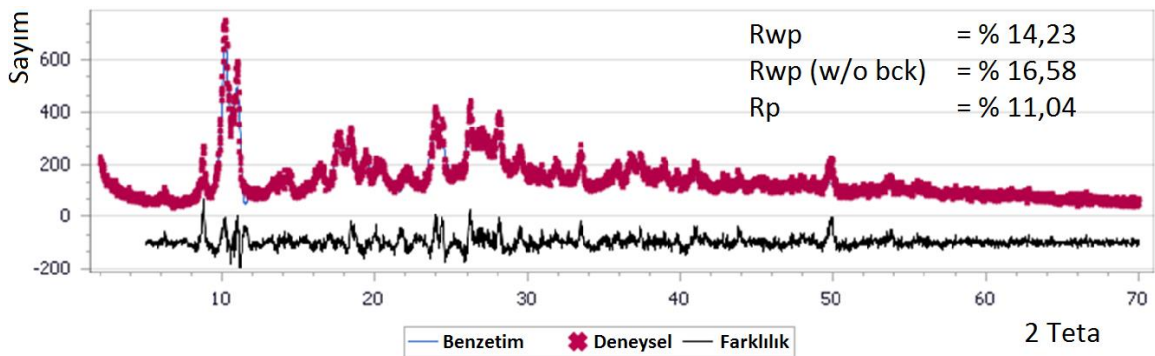


Şekil 7.80. ZOMOF-14 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli

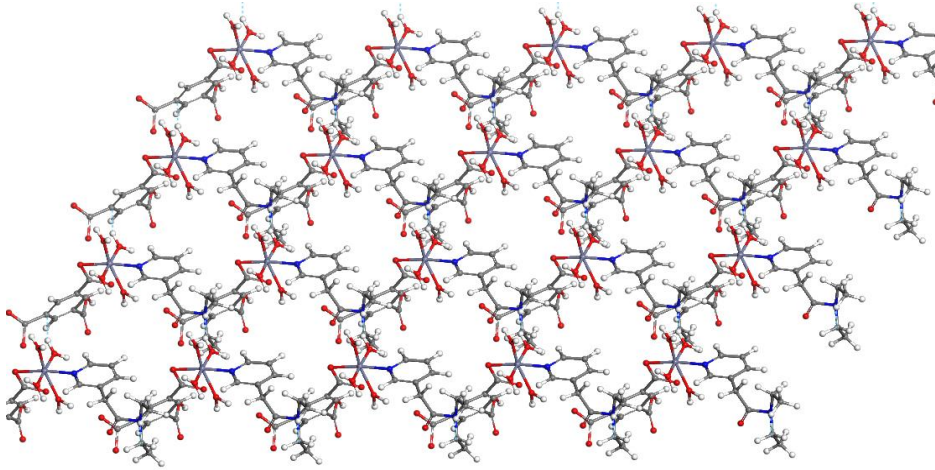
Şekil 7.81.a’da, ZOMOF-15 kodlu örneğin geometri optimizasyonu sonucu elde edilen moleküler yapısı, Şekil 7.81.b.’de, arıtma işleminden sonraki teorik kristal yapı birim hücresi verilmiştir. TMA ve Dena içeren Ni(II) kompleksinin tahmini kristal yapısı için elde edilen teorik toz-XRD ve deneysel toz-XRD spektrumlarının kıyası, Şekil 7.82’de görülmektedir. Rwp değeri bu arıtım için % 14,23 olarak hesaplanmıştır. ZOMOF-15’in örgü modeli görünümü Şekil 7.83’te, diğer kristal bilgileri ise Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 7.81. ZOMOF-15 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

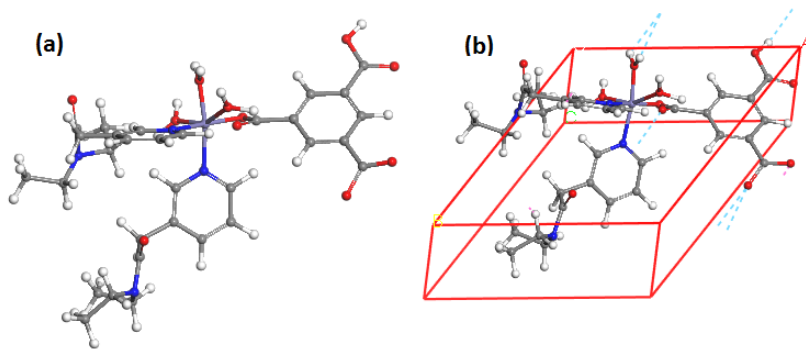


Şekil 7.82. ZOMOF-15 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları

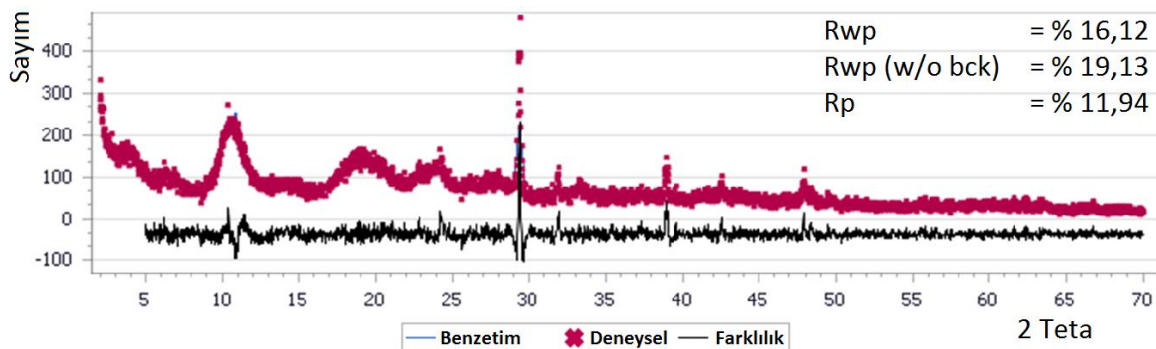


Şekil 7.83. ZOMOF-15 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli

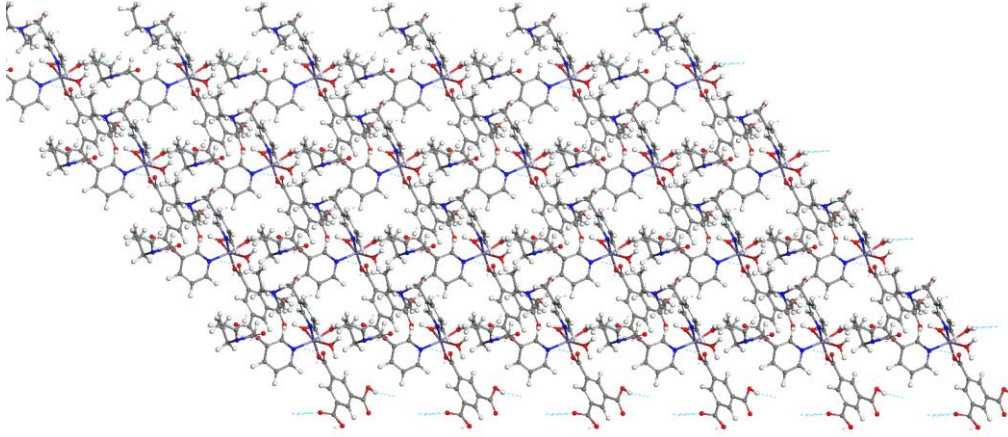
ZOMOF-16 kodlu örneğin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 7.84.a'da ve arıtma işleminden sonra elde edilen kristal yapı birim hücresi Şekil 7.84.b'de verilmiştir. Şekil 7-85'te ZOMOF-16'nın tahmini kristal yapısı için elde edilen teorik toz-XRD ve deneysel toz-XRD spektrumlarının kıyaslandığı spektrum verilmiştir. Arıtma işlemi sonucu ZOMOF-16'nın Rwp değeri % 16,12 olarak hesaplanmıştır. Örneğin örgü modeli görünümü Şekil 7.86'da, diğer kristal bilgileri ise Ek-4'te verilmiştir.



Şekil 7.84. ZOMOF-16 kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi

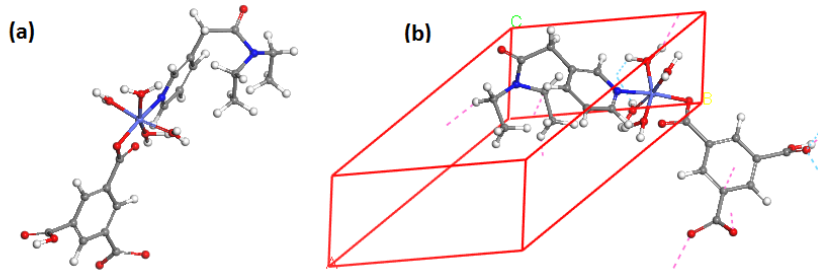


Şekil 7.85. ZOMOF-16 kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları

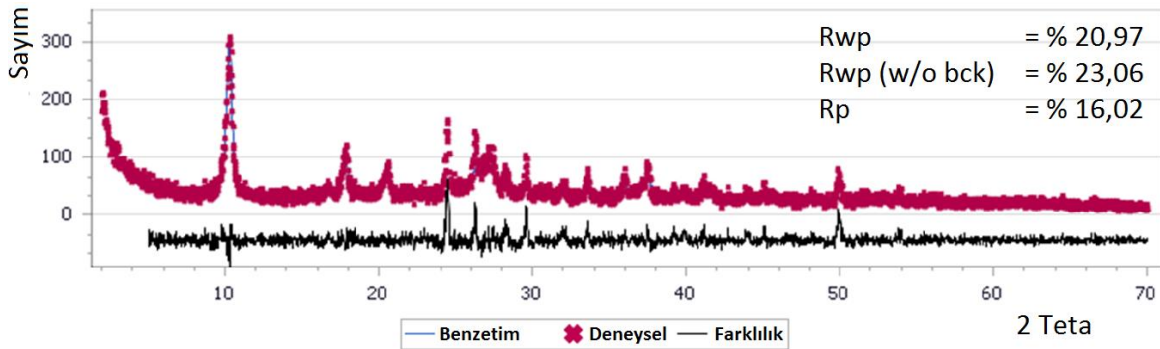


Şekil 7.86. ZOMOF-16 kodlu örnek örgü teorik örgü modeli

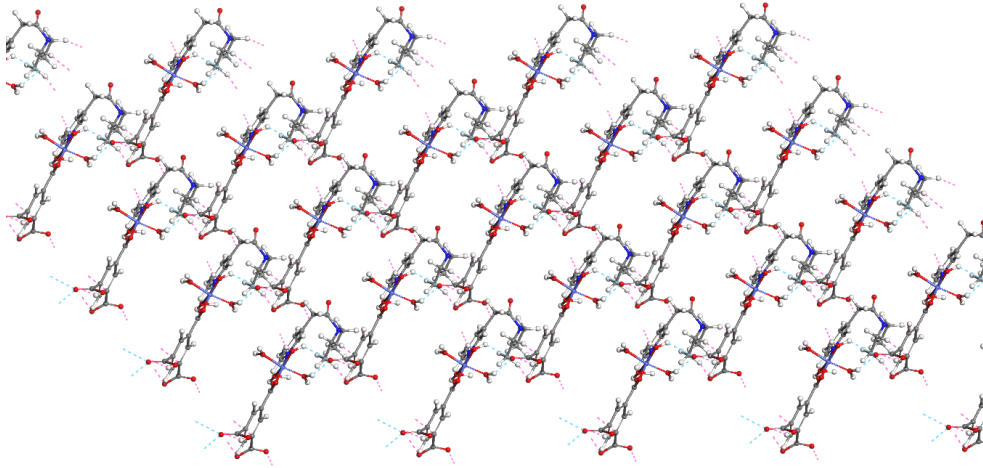
Şekil 7.87.a’da, ZOMOF-16A kodlu örneğin geometri optimizasyonu sonucu elde edilen moleküler yapısı, Şekil 7.87-b.’de, arıtma işleminden sonraki teorik kristal yapı birim hücresi verilmiştir. TMA ve Dena içeren Co(II) kompleksinin tahmini kristal yapısı için elde edilen teorik toz-XRD ve deneysel toz-XRD spektrumlarının kıyası, Şekil 7.88’de görülmektedir. Rwp değeri bu örnek için % 20,97 olarak hesaplanmıştır. Örneğin örgü modeli görünümü Şekil 7.89’da, diğer kristal bilgileri ise Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 7.87. ZOMOF-16A kodlu örneğin; (a) moleküler yapısı, (b) kristal birim hücresi



Şekil 7.88. ZOMOF-16A kodlu örnek teorik/deneysel toz-XRD spektrumları

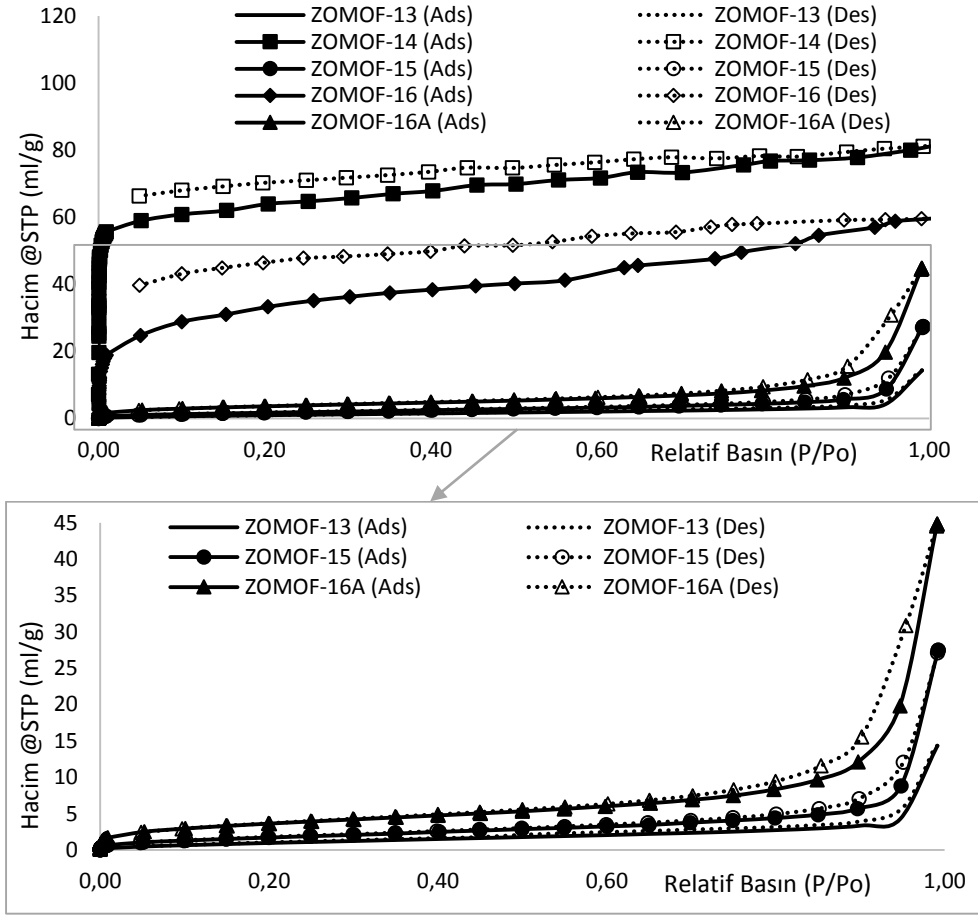


Şekil 7.89. ZOMOF-16A kodlu örnek örgü teorik örgü modeli

Benzetimlerle elde edilen teorik kristal yapıların Rwp değerleri ZOMOF-13, 14 ve 15 için sırasıyla yaklaşık olarak % 18, 10 ve 14 olduğu hesaplanmıştır. Diğer deyişle ZOMOF-13 ve 15 kodlu örneklerin teorik kristal yapıları en az % 85 oranında, ZOMOF-14 kodlu örneğin teorik kristal yapısı ise en az % 90 oranında gerçek kristal yapıları temsil etmektedir. ZOMOF-16 ve 16A kodlu örneklerinin Şekil 7.73 ve 74’de verilen toz-XRD spektrumlarına göre amorf yapıda oldukları söylenebilir. Amorf yapıdaki bir örneğin toz-XRD verileri yardımıyla elde edilen teorik kristal yapılarda ise hataların olması oldukça muhtemeldir. ZOMOF-16 ve 16A için elde edilen tahmini kristal yapılar için hesaplanan Rwp değerleri sırasıyla yaklaşık olarak % 16 ve 20 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, düşük saçılım şiddeti veren amorf yapıların arıtılması sonucu elde edilen Rwp değerleri için benzerdir (Şekil 7.23, 53 ve 56). Bunun sebebi, Bölüm 5.2.2’de verilen Eşitlik 5.3 ile Rwp hesaplanırken, XRD pik şiddetinin de hesaba katılıyor olmasıdır. Sonuç olarak, teorik kristal yapı aydınlatma işlemleri amorf yapıların toz-XRD spektrumu yardımıyla gerçekleştirmek hatalara sebep olabilecektir.

Yüzey alanı ve gözenek dağılımı belirlenmesi çalışmaları sonuçları

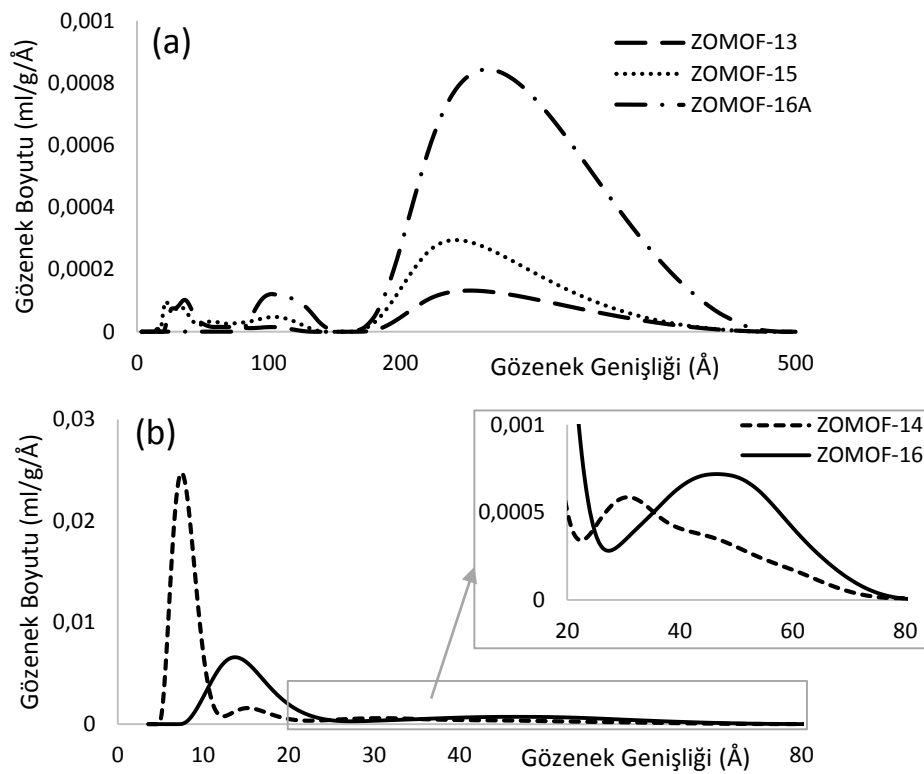
TMA-Dena serisi örneklerinin BET yüzey alanları, azot adsorpsiyon verileri yardımıyla hesaplanmıştır. Şekil 7.90’da örneklerin azot adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu izotermilere göre ZOMOF-14 ve 16 kodlu örnekler Tip-I, ZOMOF-13, 15 ve 16A kodlu örnekler ise Tip-III izoterm vermektedir. İzoterm tiplerine göre ZOMOF-14 ve 16 mikro gözenekliliğe sahip iken, ZOMOF-13, 15 ve 16A kodlu örnekler makro gözeneklere sahiptir.



Şekil 7.90. TMA-Dena serisi azot adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 7.90'daki ZOMOF-14 ve 16 kodlu örneklerin azot adsorpsiyon izotermelerinde diğerlerinden farklı olarak adsorplanan miktardan daha fazlasının desorplandığı görülmüştür. ZOMOF-14 ve 16 mikro ve mezo gözeneklere sahip (Şekil 7.91) olduğundan özellikle kritik sıcaklık ve altındaki gazların adsorpsiyon izotermelerinde görülen ayrışma (hysteresis) olayı ile açıklanabilir. Mezo gözeneklerdeki ayrışmanın sebebi adsorplanan gazın mikro ve mezo gözeneklerde yoğunlaşmasından kaynaklandığı bildirilmiştir [207]. Farklılık, adsorplanırken yoğunlaşan gazın denge basıncında değişikliğe sebep olmadığı dolayısı ile adsorplanmadığı gibi algılanması ancak boşalırken ortamdan ayrılmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Şekil 7.90'da ZOMOF-15 ve 16A için 0,8-1 relatif basınç aralığında yine yoğunlaşma olduğu ancak desorpsiyon basamağında diğer relatif basınçlar için tamamen dönüşümlü adsorpsiyon/desorpsiyon gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 7.91'de verilen gözenek boyutu dağılımları Şekil 7.90'daki azot adsorpsiyon izoterm tiplerinden elde edilen bilgileri desteklemektedir. ZOMOF-13, 15 ve 16A kodlu örneklerin Şekil 7.91.a'daki gözenek dağılımlarına göre, örneklerin mikro gözenekten çok mezo gözenekli olduğunu göstermektedir. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin

ortalama gözenek boyutları sırasıyla 143, 13, 156, 32, 205 Å oldukları belirlenmiştir. Mikro gözenekliliğe sahip ZOMOF-14 ve 16 kodlu örneklerin Şekil 7.91.b'deki gözenek dağılımları incelendiğinde, 20-80 Å gözenek genişliği aralığındaki mezo gözeneklerinin ZOMOF-13, 15 ve 16A kadar olduğu anlaşılmaktadır. Örneklerin detaylı azot adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Ek-5'te verilmiştir.



Şekil 7.91. ZOMOF-13, 15 ve 16, (b) ZOMOF-14 ve 16 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımı

TMA-Dena serisi örneklerinin azot adsorpsiyonu verileri yardımıyla hesaplanan BET yüzey alanları ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A için en az % 99 regresyon katsayısı ile hesaplanmış ve Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.9. TMA-Dena serisindeki örneklerin deneysel BET yüzey alanları

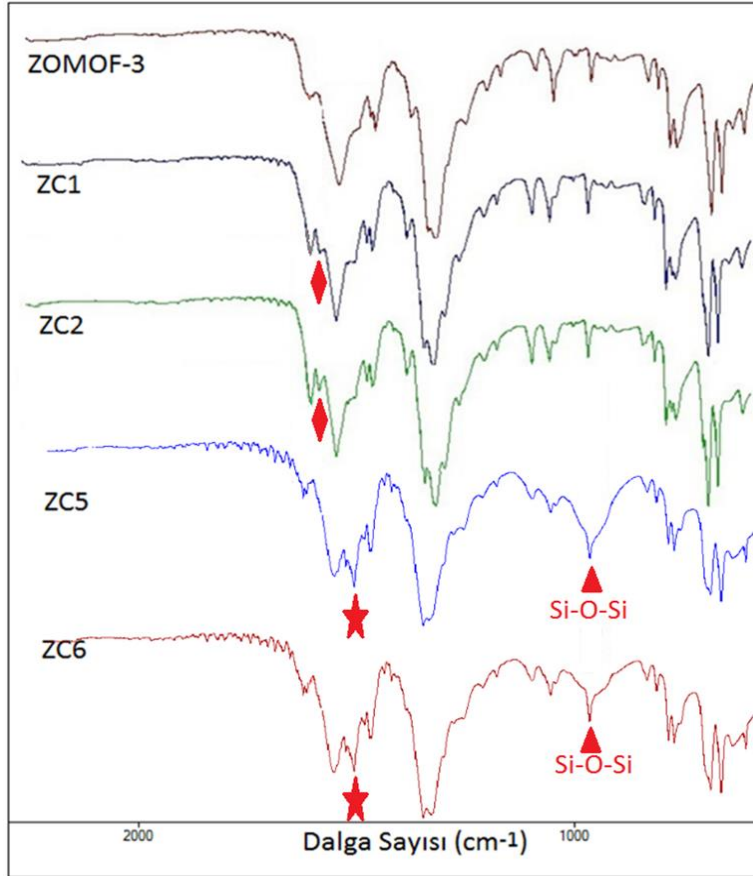
Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZOMOF-13	4,40
ZOMOF-14	207,24
ZOMOF-15	6,83
ZOMOF-16	112,62
ZOMOF-16A	13,38

7.2. Metal-Organik Yapılı Bileşiklerin Kompozitlerinin Karakterizasyonu ve Benzetimlerle Modellerinin Oluşturulması

Sentezlenen maddelerin hidrojen depolamaya uygun olanları yüzey alanı analizlerine göre seçilmiştir. Buna göre, Tip-II izoterme sahip mikro ve mezo gözenekli ZOMOF-3, Tip-I izoterme sahip mikro gözenekli ZOMOF-6 ve ZOMOF-14 örnekleri seçilmiştir. Seçilen örneklerin platin yüklü aktif karbon, karbon nanotüp ve y-zeolit kompozitleri hazırlanmıştır. Mekanik karıştırma yöntemine göre bilyeli değirmenlerde hazırlanan kompozitler; SEM görüntüleme, yüzey alanı, toz-XRD, FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Kompozitler farklı oranlarda katkı maddeleri kullanılarak hazırlanmıştır (Bkz. Çizelge 6.3). Kompozitlerin deneysel karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra benzetimle teorik moleküler yapı modelleri oluşturulmuştur.

7.2.1. Zn-TFA-Phen (ZOMOF-3)'in kompozitlerinin karakterizasyonu ve benzetim modelleri

Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu için FT-IR ve XRD analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar daha önce elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. ZOMOF-3 kodlu Zn-TFA-Phen örneğinin ve bu örneğin platin yüklü aktif karbon (ZC1, ZC2), çok duvarlı karbon nano tüp (ZC3, ZC4) ve y-zeolit (ZC5, ZC6) katkıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerinin Şekil 7.92'deki FT-IR spektrumuna göre, 1650 cm^{-1} dalga sayısında görünen ve COO^- simetrik gerilmesi olarak belirlenen pikte, Pt yüklü aktif karbon katkısı miktarıyla artan omuzlanma görülmüştür. Bunun sebebi, ZOMOF-03 yapısındaki karbonil grubu ile Pt yüklü aktif karbonun etkileşimi olarak yorumlanmıştır. Ayrıca y-zeolit katkılı ZC5 ve ZC6 için karakteristik karbonil piklerinde Şekil 7.92'de yıldız ve dörtgenle işaretlenen yarılmalara (yaklaşık $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) görülmüştür. Bu yarılmalara yine ilgili grup ve katkı maddesi arasındaki etkileşimden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Yine Şekil 7.92'deki ZC5 ve ZC6 kodlu örneklerin FT-IR spektrumlarında üçgen ile işaretlenmiş olan ve yaklaşık 1000 cm^{-1} civarında görülen FT-IR pikinde omuz şeklindeki şiddetli pik, y-zeolitin yapısında bulunan karakteristik Si-O-Si gerilmesine ait olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak FT-IR analizlerine göre katkı maddelerinin matriks malzeme ZOMOF-3 ile etkileştiği ve kompozit oluşturduğu anlaşılmıştır.

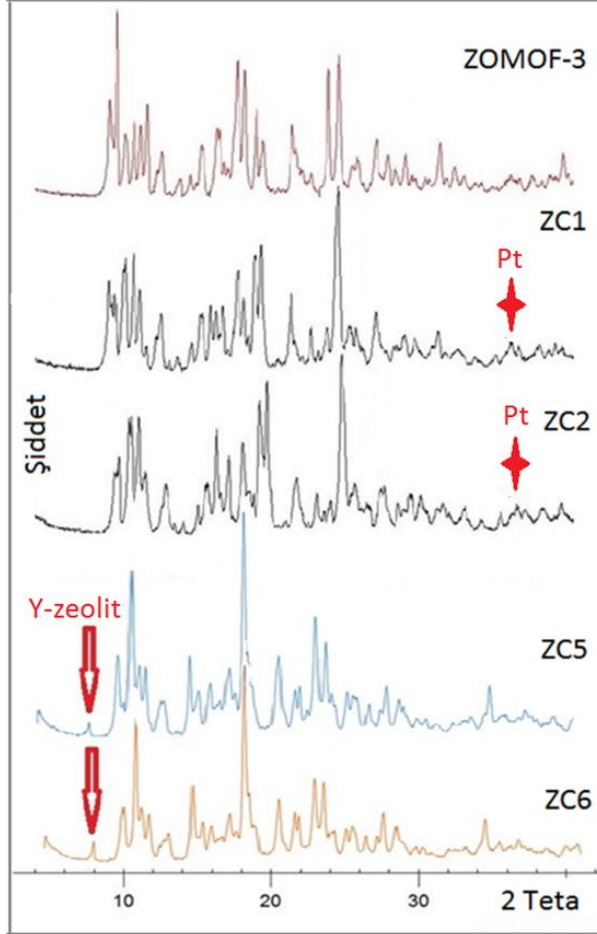


Şekil 7.92. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları

ZOMOF-3 kodlu örneğin, platin yüklü aktif karbon ve γ -zeolit içeren kompozitlerinin Şekil 7.93'teki toz-XRD spektrumları da elde edilmiştir. Katkılama işleminden sonra elde edilen kompozitlerin spektrumlarında değişiklikler gözlemlenmiştir. Ohta ve diğerleri [113] yaptıkları çalışmada karakteristik (1 1 1) h k l geometrisindeki platinin karakteristik toz-XRD pikinin 38-40 derece iki teta açısında görüldüğünü bildirmişlerdir. Şekil 7.93'te başlangıç maddesinde görülmeyen ancak ZC1 ve ZC2 için görülen ve yıldız ile işaretlenen pik (1 1 1) h k l geometrisindeki platine diğer deyişle Pt yüklü aktif karbonun varlığına atfedilebilir. Zhou ve diğerleri [116] kompozit çalışmalarında artan katkı miktarının toz-XRD ve FT-IR spektrumlarında ışık geçirgenliğinde düşüş şeklinde gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Benzer durum, ZC1, ZC2, ZC5 ve ZC6 kodlu örneklerde gözlemlenmiştir (Şekil 7.92 ve 93).

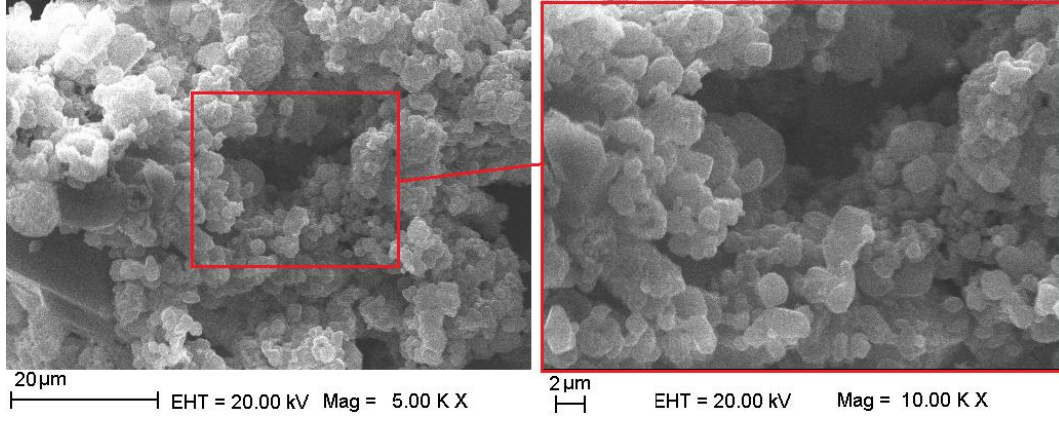
TFA ve Phen içeren Zn(II) kompleksi ZOMOF-3'ün iki farklı oranda γ -zeolit içeren kompozitlerinin (ZC5 ve ZC6) içerisindeki zeolit varlığına da bakılmıştır. Şekil 7.93'te, yaklaşık 6 derece 2 teta açısındaki kırmızı oklarla işaretlenmiş pik mezo gözenekli FAU kristal yapısındaki γ -zeolite ait olduğu sonucuna varılmıştır [208, 209, 210]. İlgili pikin

matriks malzeme ZOMOF-3'te yer almaması nedeniyle bu pik kompozit içerisindeki FAU varlığının ispatı olarak yorumlanmıştır. Sonuç olarak katkı maddelerinin yapılara dahil olduğu ve matriks yapının kristal yapısını ve elektronik formunu değiştirdiği şeklinde yorumlanmıştır.

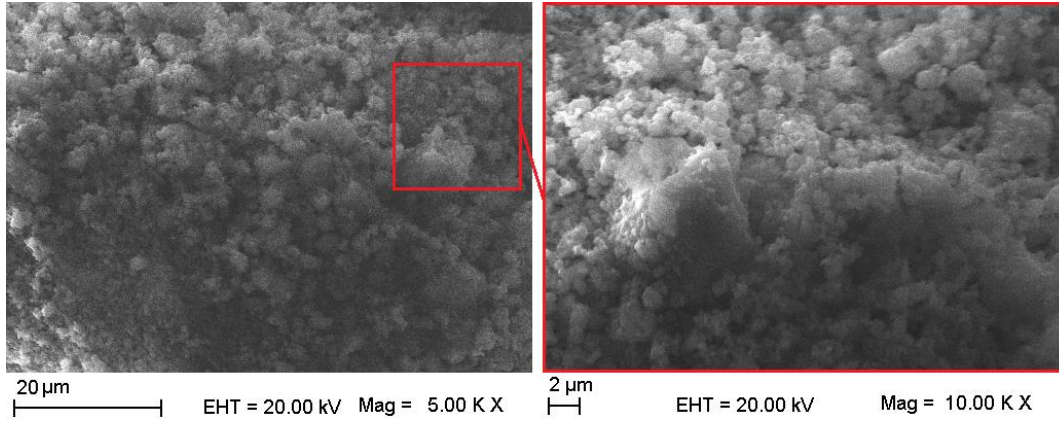


Şekil 7.93. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin toz-XRD spektrumları

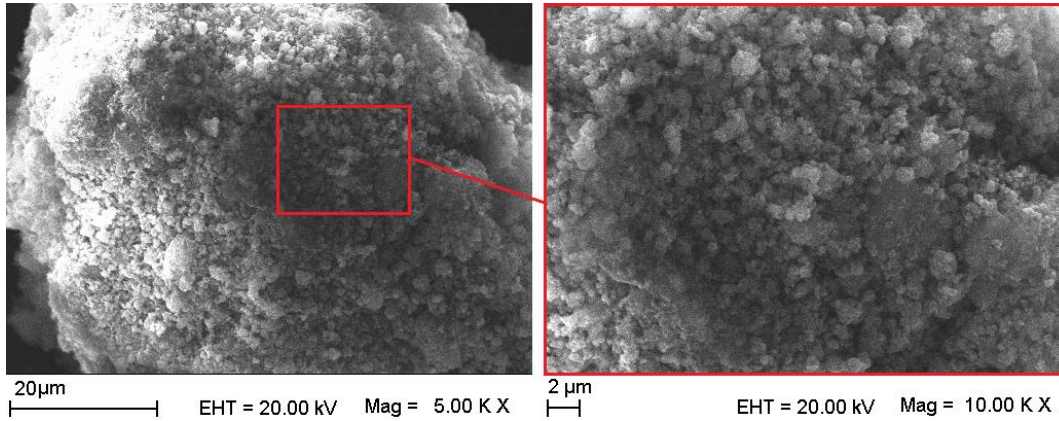
Katkı maddesi eklendikten sonraki morfolojideki değişikliğin takip edilmesi için gerçekleştirilen SEM görüntüleri Resim 7.1, 7.2 ve 7.3'te verilmiştir. Buna göre ZOMOF-3 kodlu örnek işlem görmeden önce (Resim 7.1) 20 kV ve 5-10 bin büyütmede alınan görüntülerinde yaklaşık 2-4µm mertebesinde kristalin yapılardan oluştukları gözlenmiştir. Kompozit işleminden sonra ZC1 ve ZC2 için katkı maddeleriyle birlikte öğütülme işlemi parçacık boyutlarını küçülttüğü ve mikron altı nano boyutlara kadar düştüğü son ürünlerin ise küresel formda olduğu görülmüştür (Resim 7.2 ve 7.3).



Resim 7.1. ZOMOF-3 kodlu örnek SEM görüntüleri



Resim 7.2. ZC1 kodlu örnek SEM görüntüleri



Resim 7.3. ZC2 kodlu örnek SEM görüntüleri

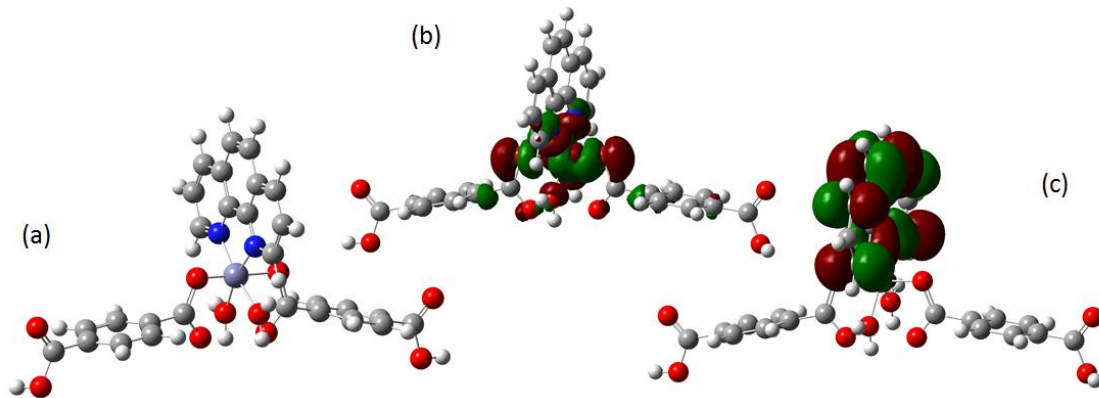
Örneklerin yüzey alanları kendi aralarında ve teorik modellerle kıyaslanmak üzere ölçülmüş ve Çizelge 7.10'da verilmiştir. Buna göre başlangıç maddesi ZOMOF-3'ün kompozitlerine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Matriks ana bileşeninin partikül boyutunun büyük olmasına rağmen kompozitlerine göre üç kat daha yüksek BET yüzey

alanına sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi katkılama işleminin özellikle mikro gözeneklerin bir kısmını tıkanması olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca kompozit hazırlamada mekanik karıştırmanın ZOMOF-3'ün partikül boyutunu önemli ölçüde küçülttüğü bu aşamadan sonra kompozit oluşumuna geçildiği, dolayısı ile katkı maddesinin daha çok mikro gözenek kanallarında birikmiş olabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 7.10. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin BET yüzey alanları

Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZOMOF-3	72,27
ZC1	23,26
ZC2	14,85
ZC5	23,71
ZC6	20,26

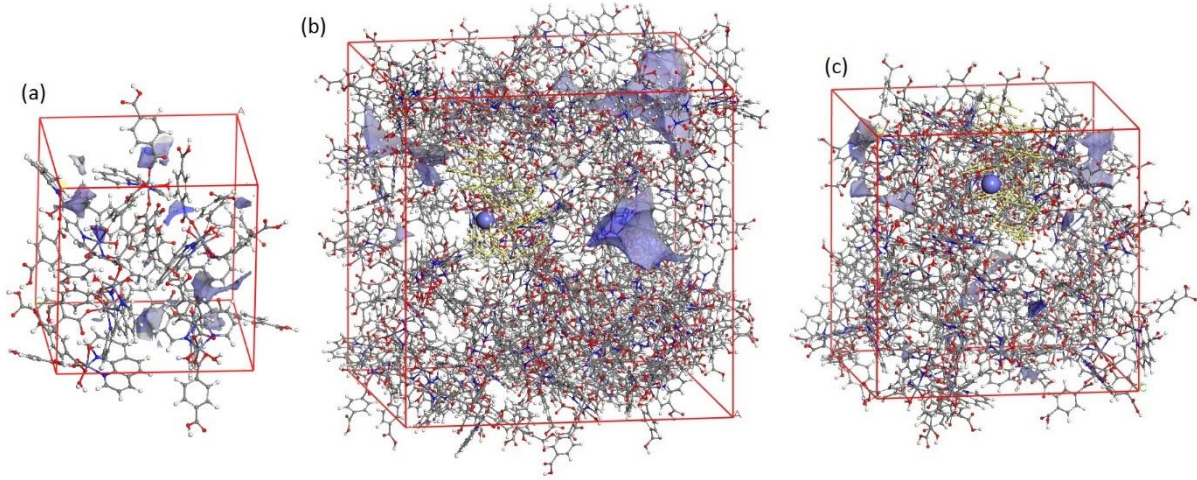
Bölüm 6.1.2’de detaylı olarak anlatılan geometri optimizasyonu sonucu Şekil 7.94.a’da verilen ZOMOF-3 kodlu örneğin optimize edilmiş moleküler yapısı kullanılarak enerji hesapları gerçekleştirilmiştir. Moleküller arası etkileşim için önemli bir bilgi olan ve moleküler orbital teoremine [211] göre açıklanan HOMO (yüksek dolulukdaki moleküler orbital) ve LUMO (düşük dolulukdaki moleküler orbital) orbitalleri belirlenmiştir. Moleküller arası etkileşimler HOMO ve LUMO’ya göre yapılan enerji hesaplamaları sonucu ZOMOF-3 örneği için elde edilen HOMO ve LUMO’lar Şekil 7.94’de verilmiştir.



Şekil 7.94. ZOMOF-3 moleküler orbitalleri (a) moleküler yapı, (b) HOMO ve (c) LUMO

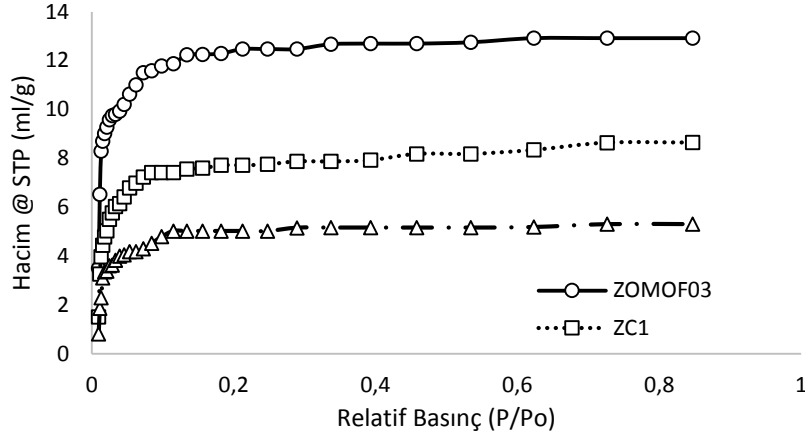
Şekil 7.94’de gösterilen örnek için enerji hesaplarına göre en dolu moleküler orbitaller (HOMO) metal etrafındaki koordinasyondan dolayı karboksilik asit uç grupları ve metal etrafında yer almıştır. Hidrojen molekülerinin çoklukla yaklaşabileceği ve en az doluluğa sahip moleküler orbitaller (LUMO), Şekil 7.94.c’ye göre 1,10 fenantrolin etrafında olduğu görülmektedir. Hidrojen molekülü ZOMOF-3 içerisine difüze olduktan sonra LUMO’lara yaklaşıp buralarda pozisyonlanabileceği öngörülmüştür. Ancak komşu moleküllerin pozisyonları ve HOMO’ları da göz önünde bulundurulduğuna depolanan hidrojenlerin tamamının LUMO’larla etkileşeceği görülmüştür.

ZOMOF-3 matriks içerisinde katkı olarak kütlece % 2 ve 4 platin yüklü aktif karbon içeren ZC1 ve ZC2 kodlu örneklerin benzetim modelleri sırasıyla Şekil 7.95.b ve 7.95.c’de verilmiştir. Şekil 7.95’de yer alan yüzeyler (mavi) maddeler içerisinde yer alan toplam erişilebilir yüzey alanlarını ifade etmektedir. Gerçek örneklerle kıyaslanabilmesi için erişilebilir yüzeylere azot adsorpsiyonu benzetimiyle elde edilen veriler kullanılarak teorik BET yüzey alanları hesapları, Materials Studio (MS) paket programı Sorption modülü yardımıyla 77 K sıcaklık ve 0-1 relatif basınç aralığında gerçekleştirilmiştir.

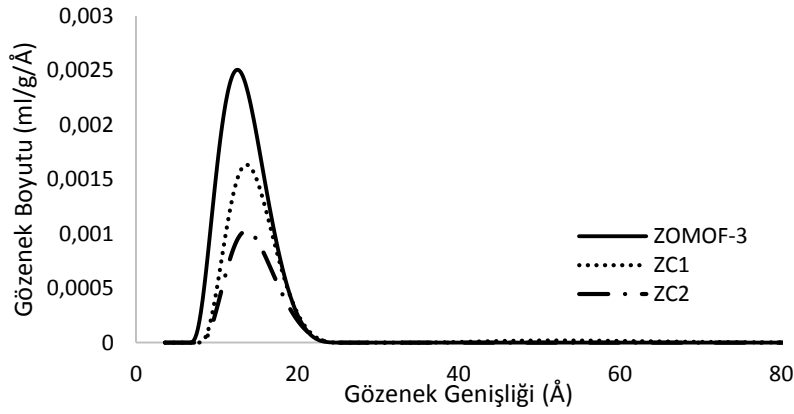


Şekil 7.95. Kompozitlerin birim hücre yapıları (a) ZOMOF-3, (b) ZC1 ve (c) ZC2

ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 örneklerinin hesaplanan teorik azot adsorpsiyon verileri Şekil 7.96’da grafiğe geçirilmiştir. Bu verilere göre örnekler Tip-I izoterm göstermiştir. Şekil 7.30’da verilen deneysel azot adsorpsiyonu verilerinde olduğu gibi Tip-I izoterme sahip örneklerin gözenek boyutu dağılımları, Şekil 7.96’daki teorik azot adsorpsiyon verileri yardımıyla hesaplanmış ve Şekil 7.97’de verilmiştir.



Şekil 7.96. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2'nin teorik azot adsorpsiyon eğrileri



Şekil 7.97. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2'nin teorik gözenek boyutu dağılımları

Şekil 7.96'daki teorik azot adsorpsiyonu verileri kullanılarak hesaplanan BET yüzey alanları Çizelge 7.11'de verilmiştir. Katkı maddesi miktarı arttıkça yüzey alanlarındaki düşüş gözeneklerin kapanması şeklinde gerçekleştiği Şekil 7.97'deki gözenek boyutu dağılımıyla ispatlanmıştır.

Çizelge 7.11. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin teorik ve deneysel BET yüzey alanları

Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	
	Teorik	Deneysel
ZOMOF-3	49,70	72,27
ZC1	27,57	23,26
ZC2	19,02	14,85
ZC5	-	23,71
ZC6	-	20,26

BET yüzey alanları arasındaki farklılığın, deneysel olarak elde edilen yapılar içerisindeki safsızlıklar deneysel azot adsorpsiyonu öncesinde örnekler için uygulanan aktivasyon ve gaz giderme işlemlerinin yetersiz olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer yandan teorik model oluşturulurken kullanılan GCMC algoritmalarındaki yaklaşımlar deneysel ve teorik modeller arasında farklılıkların oluşmasına sebep olabilmektedir. Literatürde fazlaca rastlanan deneysel ve teorik hidrojen depolama verilerinin kıyaslandığı çalışmalarda teorik model sınırlı miktardaki deneysel veri yardımıyla değil, örneklerin kristal verileri yardımıyla oluşturulmuş modeller üzerinden hesaplanmaktadır.

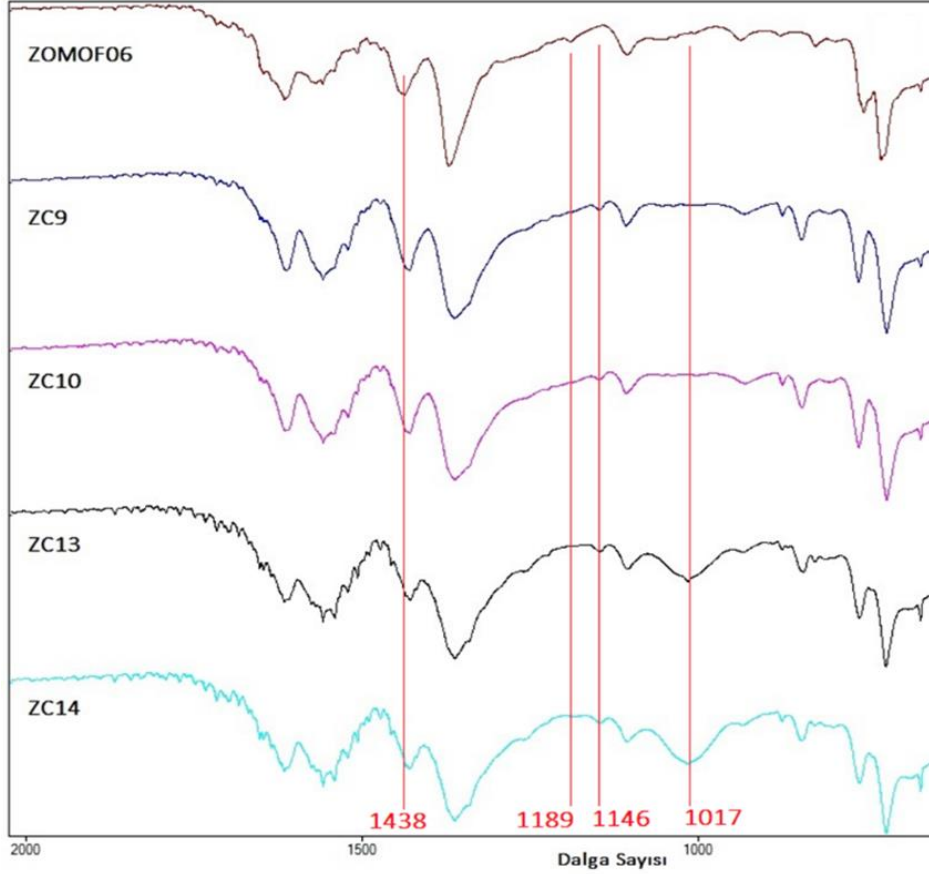
Teorik kristal yapıların gerçek yapılarla uyumunun araştırıldığı Rwp hesaplamalarında toz-XRD verileri kullanılarak % 10 civarında hatalar elde edilirken, tek kristal-XRD verileri ile % 1'in altında Rwp değerleri elde etmek mümkündür. Benzer şekilde toz-XRD verileri ile elde edilen modeller için de gerçeği temsil etme noktasında farklılıklar elde etmek mümkündür.

Sonuç olarak deneysel izoterme göre Tip-II adsorpsiyon gerçekleşirken teorik modele göre Tip-I izoterm elde edilmiştir. Teorik modelde mikro gözenekli olarak elde edilen ZOMOF-3 teorik modeli gerçekte mikro ve mezo gözenekliliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak kompozitlerde katkı maddesi miktarındaki değişimle gözeneklerin değişimi, gaz adsorpsiyondaki azalışın deneysel verilerle uyuşması uygulanan benzetimin ve hidrojen depolama mekanizmasının aydınlatılmasında ve teorik modelin hidrojen depolama benzetimleri için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

7.2.2. Cu-TMA-Phen (ZOMOF-6)'in kompozitlerinin karakterizasyonu ve benzetim modelleri

Cu-TMA ve Phen içeren ZOMOF-6 kodlu örnek ve platin yüklü aktif karbon (ZC9, ZC10) ve y-zeolit (ZC13, ZC14) içeren kompozitlerin karakterizasyonu için FT-IR ve toz-XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.98'de verilen FT-IR spektrumlarına göre, katkı maddesi eklendikten sonra spektrumlarda değişiklikler gözlemlenmiştir. Şekil 7.98'de 1438 cm^{-1} de yer alan C-H eğilmesi piki kompozitlerinde sağa kaymıştır. Her zaman çok güvenilir olmayan bu pikteki kaymanın sebebi katkı maddesinin etkileştiği gruptaki C-H eğilmelerinin katkı maddesi tarafından etkilendiğini göstermektedir. Bu etki katkı maddesinin itme çekme kuvvetleri ile C-H eğilmesini düşük enerjili hale getirdiği şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında, ZOMOF-6 örneğinde Phen grubunda yer alan aromatik amin gerilmesi 1189 cm^{-1}

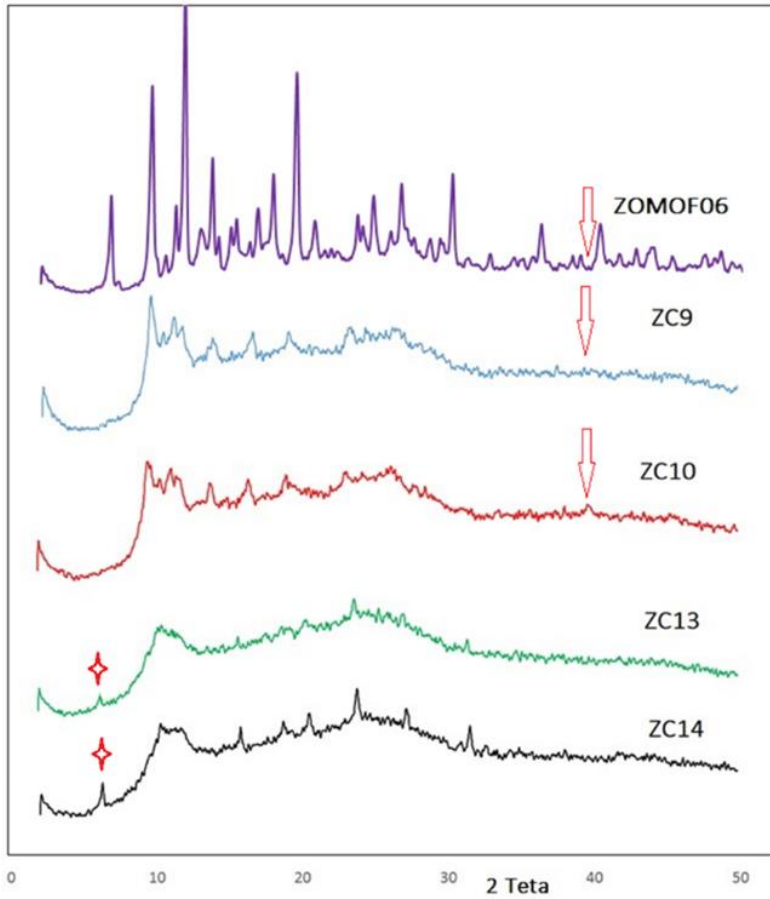
cm^{-1} 'de görülürken, kompozitlerde sağa kayıp 1146 cm^{-1} 'e geldiği görülmüştür. Bu durum daha sonra detaylı olarak anlatılacak olan amin grubu üzerinde olduğu belirlenen düşük dolulukta moleküler orbitalleriyle (LUMO) katkı maddelerinin etkileştiği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.98. ZOMOF-6, ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin FT-IR spektrumları

ZC13 ve ZC14 kodlu kompozitlerin içerisindeki y-zeolit katkısının varlığı FT-IR spektrumu incelenerek araştırılmıştır. Buna göre, ZOMOF-6, ZC9 ve ZC10'da görülmeyen karakteristik Si-O-Si gerilmesi piki, ZC13 ve ZC14 için 1017 cm^{-1} 'de görülmüştür. Katkılama işleminden sonra elde edilen ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerde 1600 cm^{-1} civarında görülen (C=O) karbonil pikinde çatallaşmalar görülmüştür.

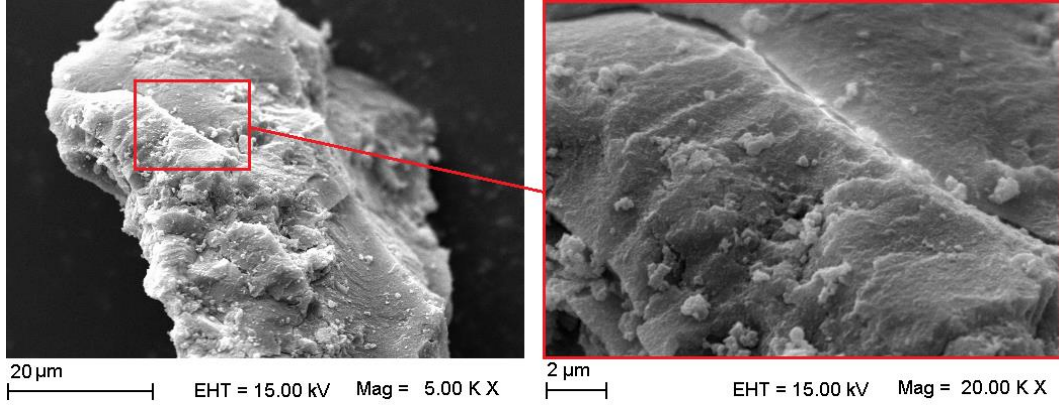
Kompozitlerde katkı maddesinin varlığını araştırmak için toz-XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve farklı 2 teta açılarındaki saçılım pikleri Şekil 7.99'da verilmiştir. Şekil 7.99'daki spektrumlarda Bölüm 7.2.1'deki ZOMOF-3 ve kompozitlerinde olduğu gibi (111) h k l geometrisindeki karakteristik platin piki [113] ve yaklaşık 6 derece 2 teta açısında FAU karakteristik toz-XRD piki görülmüştür [208, 209].



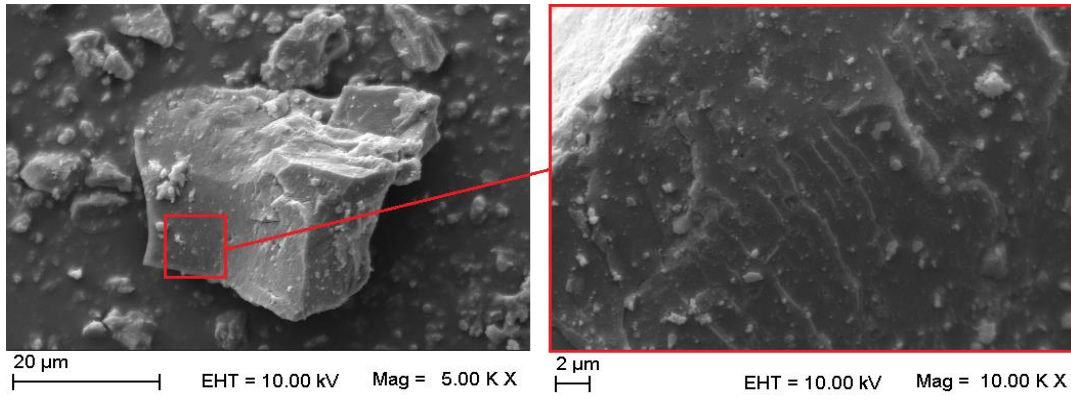
Şekil 7.99. ZOMOF-6, ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin toz-XRD pikleri

ZOMOF-6 kodlu örneğin platin yüklü aktif karbon içeren kompozitleri ZC9 ve ZC10 için 38-40°'lik 2 teta açısındaki (ZC9 için zayıf, ZC10 için daha şiddetli) okla işaretlenmiş pikler ise platin çekirdeğine atfedilmiştir. Y-zeolit katkılı ZOMOF-6 kompozitleri ZC13 ve ZC14 için yaklaşık 6 derece 2 teta açısında Şekil 7-99'da yıldızla işaretlenmiş y-zeolit karakteristik piki görülmektedir. ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin toz-XRD spektrumları incelendiğinde, ZOMOF-6'ya göre kristalinitelerinin düştüğü, diğer deyişle amorf yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bunun sebebi, katkı maddelerinin matris malzemeye bilyalı değirmende karıştırılarak eklenmesidir. Bilyalı değirmendeki karıştırma işleminden sonra kristalin formun bozulduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

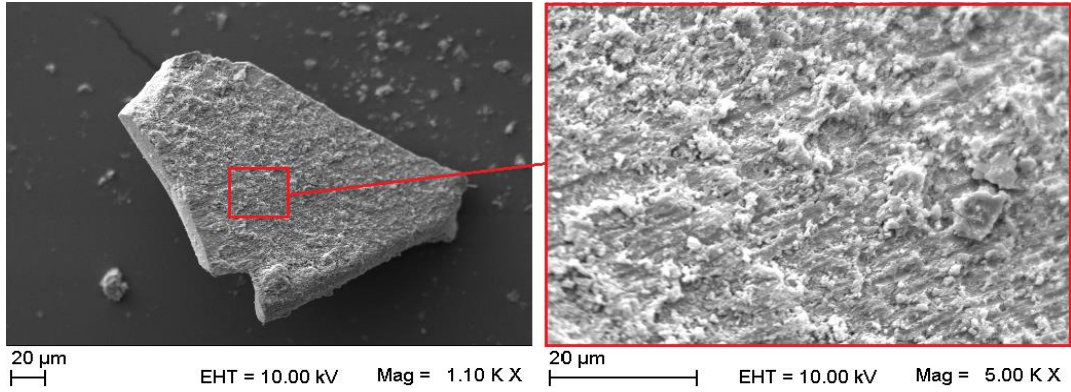
Katkı maddelerinin ZOMOF-6 kodlu örnek morfolojisi üzerinde nasıl değişiklikler yaptığının belirlenmesi için SEM görüntülemeleri gerçekleştirilmiştir. Resim 7.4, 7.5 ve 7.6'da verilen SEM görüntülerine göre katkılama işleminden sonra maddelerin daha pürüzsüz ve topak formda yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. Diğer deyişle katkılama işleminden sonra mikro parçacıklar gözlemlenmemiştir.



Resim 7.4. ZOMOF-6 kodlu örneğin SEM görüntüleri



Resim 7.5. ZC13 kodlu örneğin SEM görüntüleri



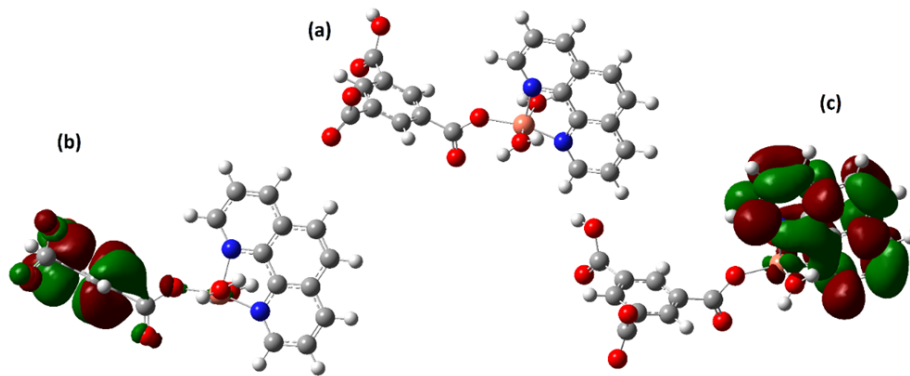
Resim 7.6. ZC14 kodlu örneğin SEM görüntüleri

ZOMOF-6 ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir ve bunlar kullanılarak BET yüzey alanları hesaplanmıştır. Çizelge 7.12’de BET yüzey alanları verilen ZOMOF-6, ZC9, ZC10, ZC13 ve ZC14 kodlu örnekler kıyaslandığında katkılama işleminden sonra yüzey alanlarında çok büyük bir düşüş görülmüştür. Bunun sebebi mikro gözenekli yapıdaki ZOMOF-6 kodlu örneğin küçük gözeneklerinin katkı maddeleri tarafından doldurulması olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 7.12. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin BET yüzey alanları

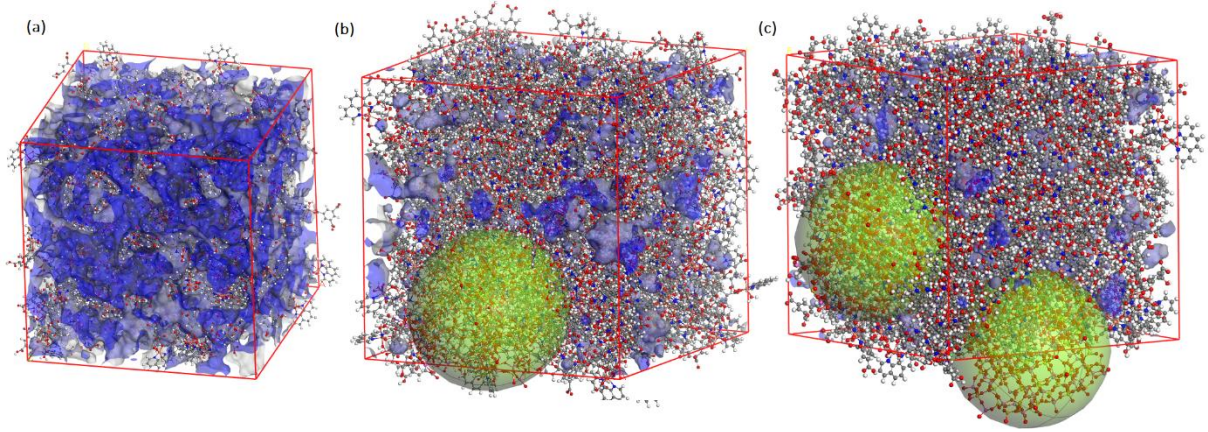
Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZOMOF-6	313,41
ZC9	17,64
ZC10	16,17
ZC13	6,87
ZC14	4,25

Bölüm 6.1.2’de verilen geometri optimizasyonu yöntemine göre düşük enerjili forma getirilmiş ZOMOF-6 kodlu örneğin moleküler yapısı kullanılarak HOMO ve LUMO’lar belirlenmiştir. Enerji hesapları neticesinde yüksek doluluğa sahip moleküler orbital HOMO’lar trimesik asit üzerinde, düşük doluluktaki moleküler orbital LUMO’lar ise 1,10 fenantrolin grubu üzerinde yer aldığı belirlenmiştir. Şekil 7.100’de ZOMOF-6’nın optimize edilmiş teorik moleküler yapısı HOMO ve LUMO’ları verilmiştir.



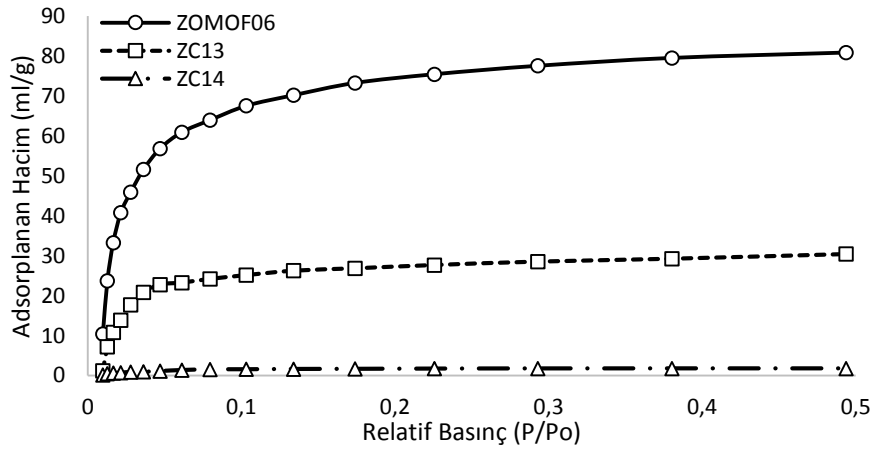
Şekil 7.100. ZOMOF-6 moleküler orbitalleri (a) moleküler yapı, (b) HOMO ve (c) LUMO

Şekil 7.101’de ZOMOF-6, y-zeolit katkılı kompozitleri ZC13 ve ZC14’ün benzetimlerle oluşturulmuş moleküler yapıları gösterilmiştir. Şekildeki mavi yüzeyler maddelerin kristal yapıları içerisindeki boş yüzeylerini, yeşil elipsoidler ise rijit kabul edilen y-zeolit katkı maddesini ifade etmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere moleküller y-zeolit içerisine de yerleşmekte ve ekstra yüzeyler oluşmamıştır. Birim hücrenin yoğunluğu artarken toplam yüzey alanı azalmamıştır. Dolayısı ile depolanan hidrojen miktarının da azalması beklenmiştir.



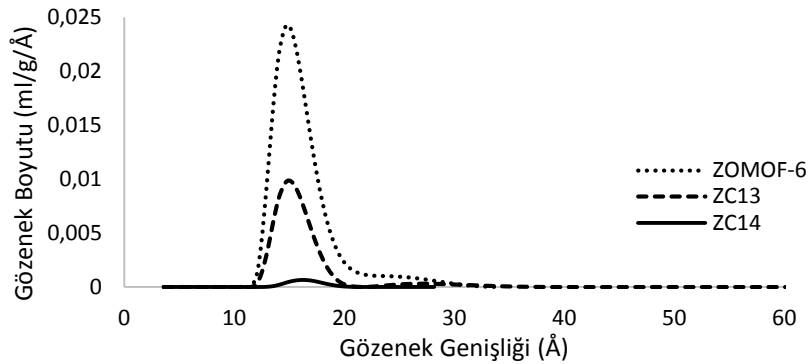
Şekil 7.101. Adsorbanların birim hücre ve adsorplayıcı yüzeylerinin görünümü; (a) ZOMOF-6, (b) ZC13 ve (c) ZC14.

ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14'ün teorik BET yüzey alanlarının hesaplanabilmesi için azot adsorpsiyon benzetimleri gerçekleştirilmiştir. ZOMOF-6 için Şekil 7.102'deki teorik azot adsorpsiyon izotermi grafiğe geçirilmiştir. ZOMOF-6'nın Şekil 7.60'da verilen deneysel adsorpsiyon izotermiyle teorik izoterm karşılaştırıldığında her ikisinin de Tip-I izoterm olduğu görülmüştür.



Şekil 7.102. ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 teorik azot adsorpsiyon eğriler

Teorik azot adsorpsiyonu verileri yardımıyla hesaplanan gözenek boyutu dağılımı grafiği Şekil 7.103'te verilmiştir. Şekile göre hem ZOMOF-6 hem de kompozitlerinin ortalama gözenek çaplarının 15-18 Å civarında olduğu görülmüş ve Tip-I izotermi destekleyici olarak mikro gözenekliliğin söz konusu olduğu anlaşılmıştır. ZOMOF-6 içerisindeki artan katkı maddesi miktarıyla gözenek boyutunun küçüldüğü, Şekil 7.103'deki eğrilerin küçülmesinden anlaşılmaktadır.



Şekil 7.103. ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımları

Şekil 7.102'deki teorik azot adsorpsiyonu verileriyle hesaplanan BET yüzey alanları ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 için Çizelge 7.13'te verilmiştir. ZOMOF-3 serisinin teorik çalışmalarında olduğu gibi ZOMOF-6 serisi teorik modelleri yüzey karakteristiği ve BET yüzey alanları deneysel sonuçlarla farklılıklar göstermektedir. Farklılık, toz-XRD verileri yardımıyla teorik moleküler yapılar yardımıyla oluşturulan modellerin kullanılması, GCMC yaklaşımları, deneysel örnekler içerisindeki safsızlıklar ve çözücü kalıntılarından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

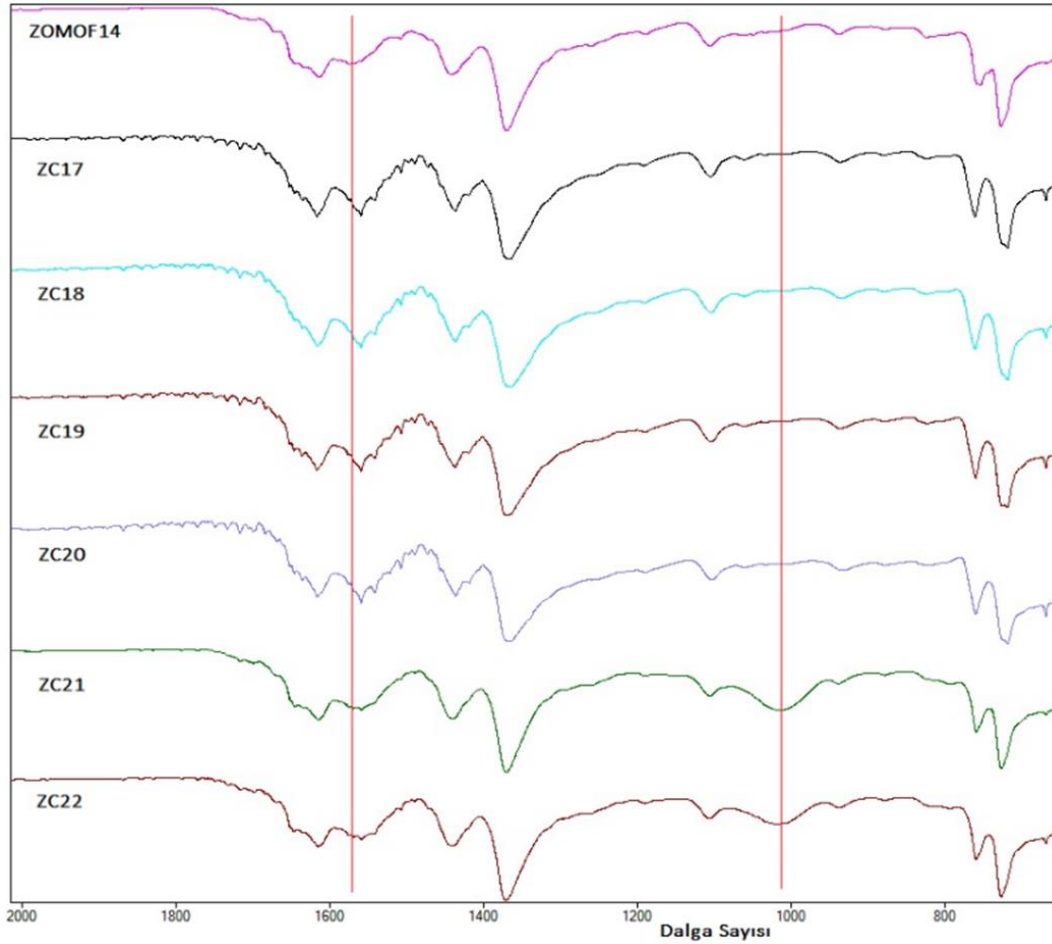
Deneysel ve teorik BET yüzey alanları kıyaslandığında, ZOMOF-6 ve ZC14 kodlu örneklerin teorik modelleri ZC13'e göre gerçekte daha uyumludur denilebilir. Genel anlamda, adsorpsiyon izoterm tipleri ve yüzey alanlarındaki azalma göz önünde bulundurularak oluşturulan teorik modellerin, hidrojen depolama mekanizması aydınlatılması amacıyla kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.13. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin teorik ve deneysel BET yüzey alanları

Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	
	Teorik	Deneysel
ZOMOF-6	305,69	313,41
ZC9	-	17,64
ZC10	-	16,17
ZC13	57,18	6,87
ZC14	8,51	4,25

7.2.3. Cu-TMA-Dena (ZOMOF14) kompozitlerinin karakterizasyonu ve benzetim modelleri

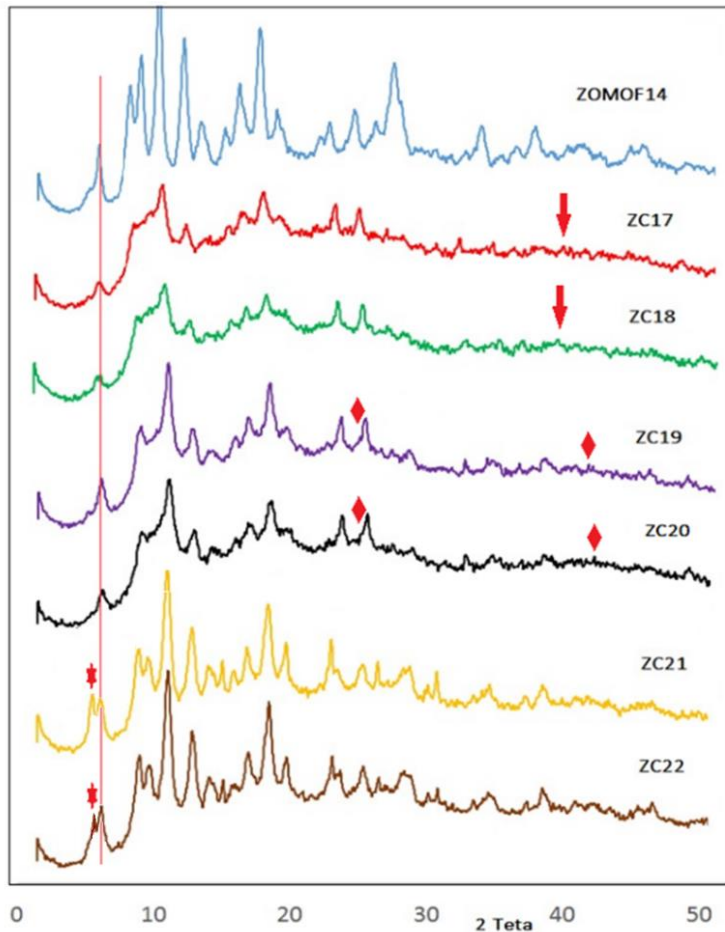
Dena-TMA-Cu içeren ZOMOF-14 kodlu örnek ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 7.104’de verilmiştir. FT-IR spektrumunda, 1580 cm^{-1} ’de görülen pik sekonder amin grubundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Şekil 7.104’e göre ZOMOF-14’deki bu pikin katkı maddeleri eklendikten sonra keskinleşip düşük enerji seviyesine (sağa) kaydığı görülmüştür. Daha sonra detaylı olarak açıklanacak olan LUMO hesaplarına göre N,N dietil nikotinamid (Dena) grubunda bulunan moleküler orbitaller düşük doluluktadır yani LUMO’lar amin grupları üzerinde yer aldığı belirlenmiştir. Katkı maddelerinin bu gruplarla etkileşmesi beklenmektedir. Dolayısı ile bu grubun FT-IR pikinde değişme görülmesi, katkı maddeleri ile matriks malzemenin etkileştiğini belirtmektedir.



Şekil 7.104. ZOMOF14 ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları

ZOMOF-14 için 1374 cm^{-1} 'de görülen keskin simetrik COO^- gerilmesi piki, katkı maddesi eklendikten sonra daha yayvan bir forma dönüştüğü belirlenmiştir. Bu durum COO^- grubu ile katkı maddesinin etkileştiği şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca y-zeolit içeren kompozitler (ZC21 ve ZC22) için karakteristik Si-O-Si 1000 cm^{-1} civarında olduğu tespit edilmiştir. ZOMOF-14 kodlu örnekte olmadığı halde, ZC17, ZC18, ZC19 ve ZC20'de 1420 ve 1530 cm^{-1} civarında görülen yarılmalara, MWCNT ve Pt yüklü aktif karbonun yapılara dahil olduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

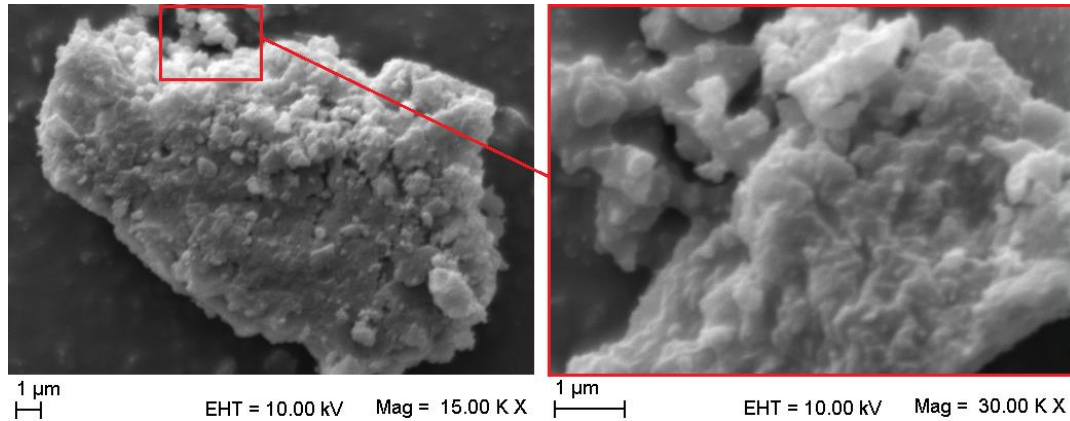
ZOMOF-14 kodlu örnek ve kompozitlerinin toz-XRD spektrumları Şekil 7.105'te verilmiştir. ZC17 ve ZC18 içerisindeki (1 1 1) h k l geometrisindeki platinin karakteristik pikleri [113] okla gösterilmiştir. İlgili pikler ZC17 ve ZC18 için ZOMOF-14 içerisinde platin yüklü aktif karbon varlığını göstermiştir. ZC19 ve ZC20 kodlu MWCNT içeren kompozitlerin Şekil 7.105'deki toz-XRD spektrumlarına göre 25 ve 40 - 42 derece 2 teta açılarında görülen pikler, matriks malzeme ZOMOF-14'te bulunmayan karakteristik MWCNT pikleri olduğu şeklinde yorumlanmıştır [212].



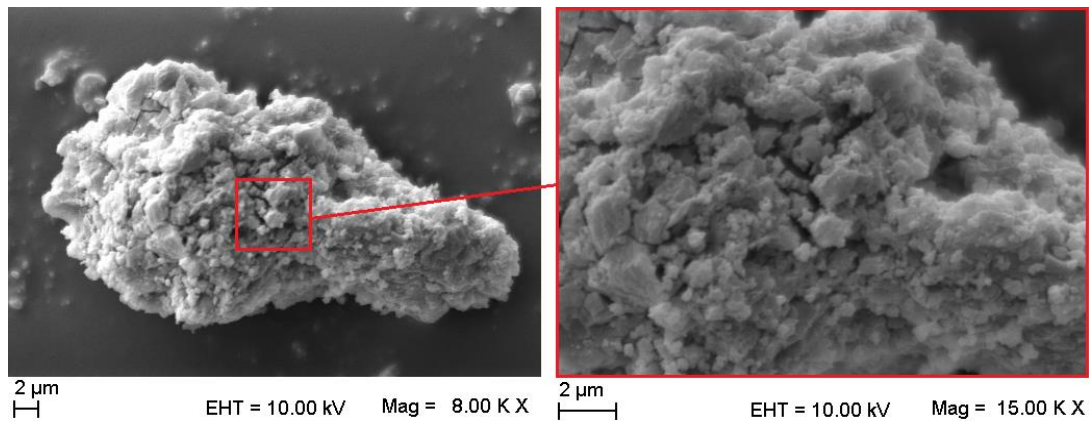
Şekil 7.105. ZOMOF14 ve kompozitlerinin toz-XRD spektrum

ZOMOF-14 ve kompozitlerinin tümünde yaklaşık 7 derece 2 teta açısında görülen toz-XRD piki, malzeme içerisinde bulunan büyük boşluklardan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Bunun yanında ZC21 ve ZC22’de yaklaşık 6 derece 2 teta açısında görülen ve ZOMOF-14’te bulunmayan pik, y-zeolitin karakteristik piki olduğu söylenebilir [208, 209]. Sonuç olarak, ZOMOF-14 kodlu örnek kullanılarak hazırlanan kompozitlerin içerisinde, katkı maddelerinin varlığı ve yapılarla etkileştikleri belirlenmiştir.

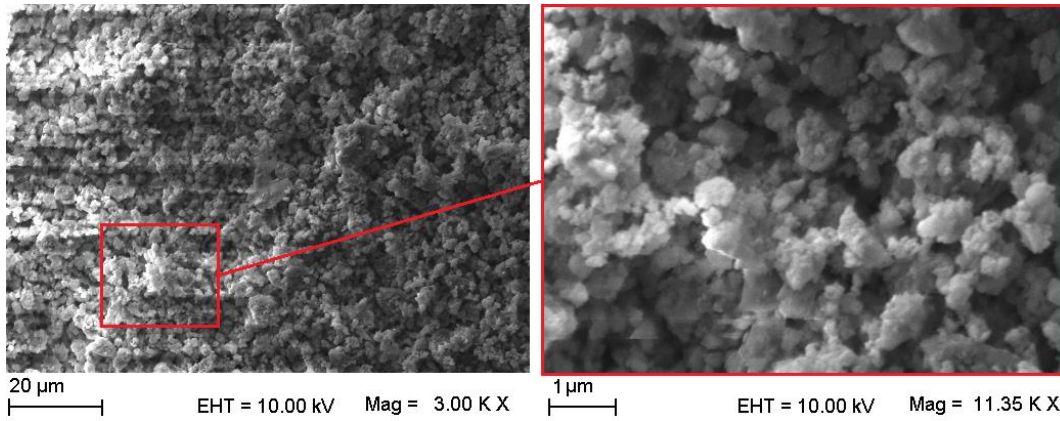
ZOMOF-14 kodlu örneğin katkılama işlemlerinden sonra morfolojisindeki değişikliklerin incelenmesi için SEM görüntüleme analizleri gerçekleştirilmiştir. ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 kodlu örneklerin SEM görüntüleri sırasıyla Resim 7.7, 7.8 ve 7.9’da verilmiştir. SEM görüntülerine göre hem başlangıç maddesi hem de kompozitlerinin mikro boyutlarda parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. ZOMOF-14’ün katkılanması işlemi, ZOMOF-3 ve ZOMOF-6’nın katkılanmalarından farklı olarak gözenekliliğin kaybolmasına sebep olmadığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Resim 7.7. ZOMOF-14 kodlu örneğin SEM görüntüsü



Resim 7.8. ZC19 kodlu örneğin SEM görüntüsü



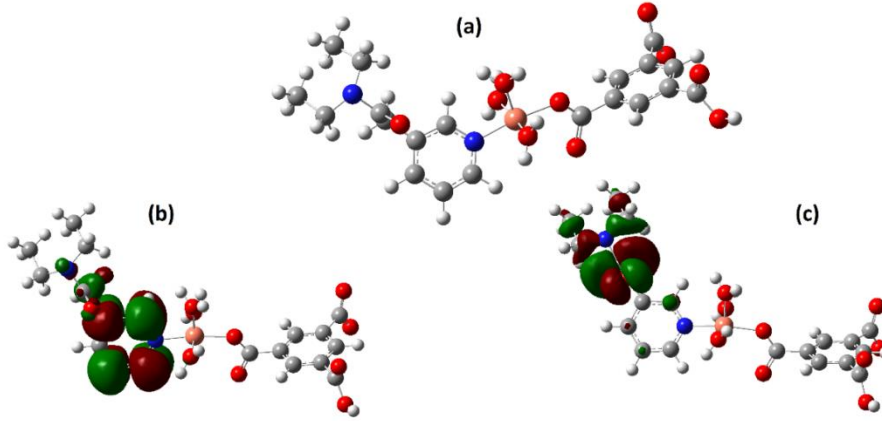
Resim 7.9. ZC20 kodlu örneğin SEM görüntüsü

ZOMOF-14 kodlu örneğin katkılama işlemlerinden sonra yüzey alanındaki değişimin belirlenmesi için BET yüzey alanları hesaplanmıştır. Çizelge 7.14'te verilen BET yüzey alanları kıyaslandığında katkılama işlemi BET yüzey alanını düşürdüğü anlaşılmaktadır. Sonuçlar ZOMOF-3 ve ZOMOF-6 kompozitleriyle kıyaslandığında, katkılama işlemi ZOMOF-14 için diğer kompozitlere göre yüzey alanında daha az düşüşe sebep olduğu anlaşılmıştır. ZOMOF-14 ile hazırlanan kompozitlerin diğer kompozitlere göre daha yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu Çizelge 7.10, 7.12 ve 7.14 beraber değerlendirildiğinde açıkça görülmüştür.

Çizelge 7.14. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin BET yüzey alanları

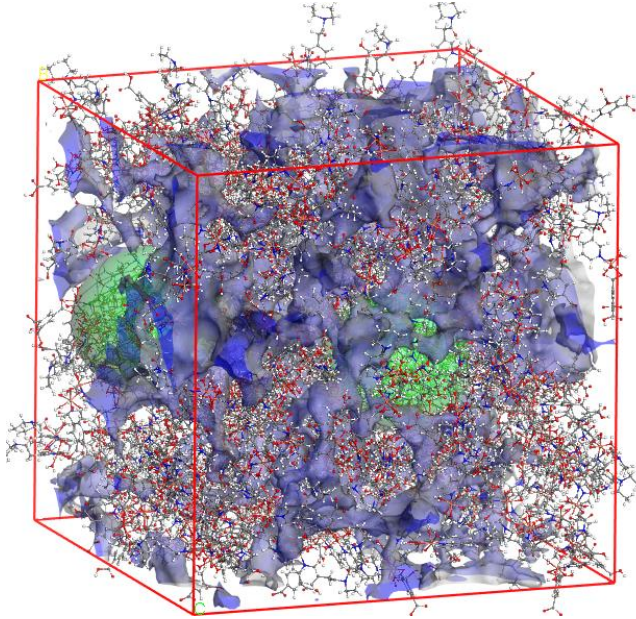
Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZOMOF-14	207,24
ZC17	78,30
ZC18	63,78
ZC19	112,21
ZC20	91,27
ZC21	122,21
ZC22	121,39

ZOMOF-14 için gerçekleştirilen geometri optimizasyonu (enerji minimizasyonu) çalışmalarına göre Şekil 7-106'da HOMO'lar karboksilik asit üzerinde LUMO'ların da nötr ligand üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Şekil 7.94 ve 7.100'de verilen ZOMOF-3 ve ZOMOF-6 kodlu örneklerin HOMO/LUMO görünümleriyle benzerlik göstermiştir.



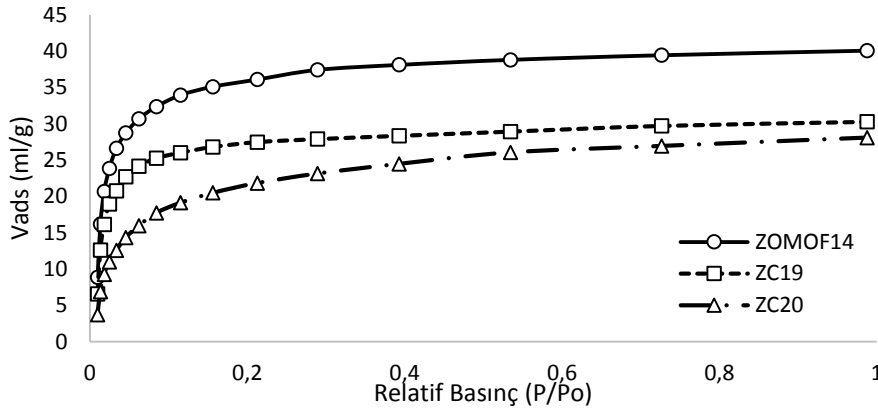
Şekil 7.106. ZOMOF-14 moleküler orbitalleri (a) moleküler yapı, (b) HOMO ve (c) LUMO

Geometrileri optimize edilmiş ZOMOF-14 molekülü kullanılarak hazırlanan MWCNT kompoziti ZC20'nin benzetimle hazırlanmış moleküler yapısı Şekil 7.107'de verilmiştir. Şekilde mavi yüzeyler erişilebilir yüzey alanını, yeşil elipsoidler ise MWCNT katkıları göstermektedir.



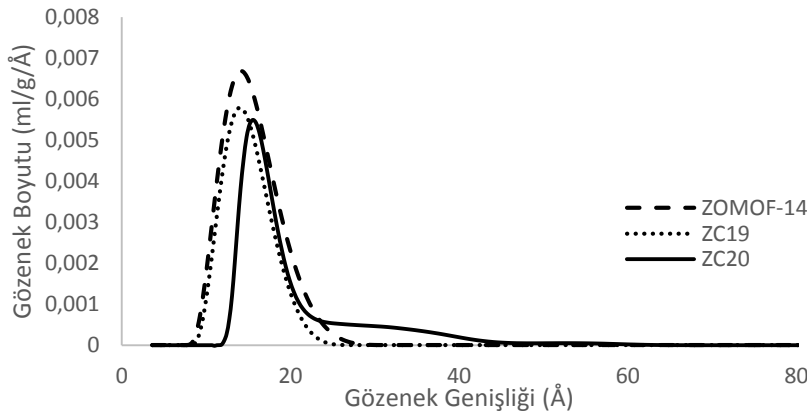
Şekil 7.107. ZC20 örneğinin oluşturulan birim hücresi

ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 için teorik BET yüzey alanlarını hesaplayabilmek için teorik azot adsorpsiyonları gerçekleştirilmiştir. Örneklerin teorik azot adsorpsiyon izotermi Şekil 7.108'de verilmiştir. Benzetimlerle elde edilen izoterm tipleri deneysel izotermelerde olduğu gibi mikro gözenekliliği temsil eden Tip-I izoterm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.108. ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 teorik azot adsorpsiyon eğrileri

Şekil 7.109'da ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20'nin teorik azot adsorpsiyonu verileri ile hesaplanan gözenek boyutu dağılımı verilmiştir. Başlangıç maddesi ZOMOF-14 içerisindeki katkı oranı arttıkça boşlukların azaldığı anlaşılmıştır. Şekil 7.109'daki eğrilerin tepe noktalarının az miktarda aşağı ve sağa kaydığı anlaşılmaktadır. Bunun sebebi, gözenek boyutlarının azaldığı ancak katkı maddeleriyle yeni yüzeylerin oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.109. ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 kodlu örneklerin gözenek boyutu dağılımları

Azot adsorpsiyonuyla bağlantılı olarak BET yüzey alanları da katkı maddesi oranındaki artışla azaldığı belirlenmiştir. Şekil 7.108'deki teorik azot adsorpsiyonu verileri kullanılarak hesaplanan BET yüzey alanları Çizelge 7.15'te verilmiştir.

Çizelge 7.15. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin teorik ve deneysel BET yüzey alanları

Örnek Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	
	Teorik	Deneysel
ZOMOF-14	188,22	207,24
ZC17	-	78,30
ZC18	-	63,78
ZC19	113,47	112,21
ZC20	100,19	91,27
ZC21	-	122,21
ZC22	-	121,39

Sonuç olarak, ZOMOF-14 ve MWCNT katkılı kompozitlerinin benzetimle hazırlanan modellerinin adsorpsiyon izoterm tipleri ve artan katkı miktarına karşılık yüzey alanlarındaki değişimlerin deneysel verileriyle benzerlik göstermiştir. Hesaplanan deneysel ve teorik BET yüzey alanları ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 için diğer kompozitlere göre daha uyumlu çıkmıştır. Bundan dolayı, ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 için oluşturulan teorik modelleri hidrojen depolama mekanizmasının incelenmesi için uygun olacağı şeklinde değerlendirilmiştir.

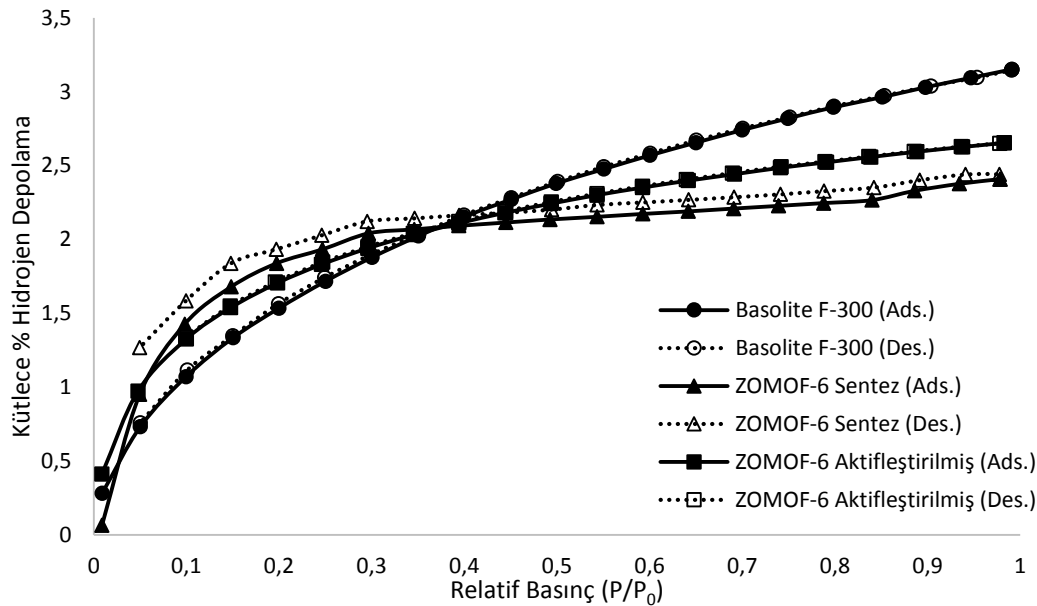
7.3. Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Deneysel ve Benzetimlerle Belirlenmesi

Seçilen örneklerin deneysel olarak belirlenen hidrojen depolama kapasiteleri sonuçları bu bölümde incelenmiştir. Ayrıca, benzetimlerle elde edilen teorik sonuçlar ile kıyasları irdelenmiştir.

7.3.1. Deneysel hidrojen depolama kapasiteleri

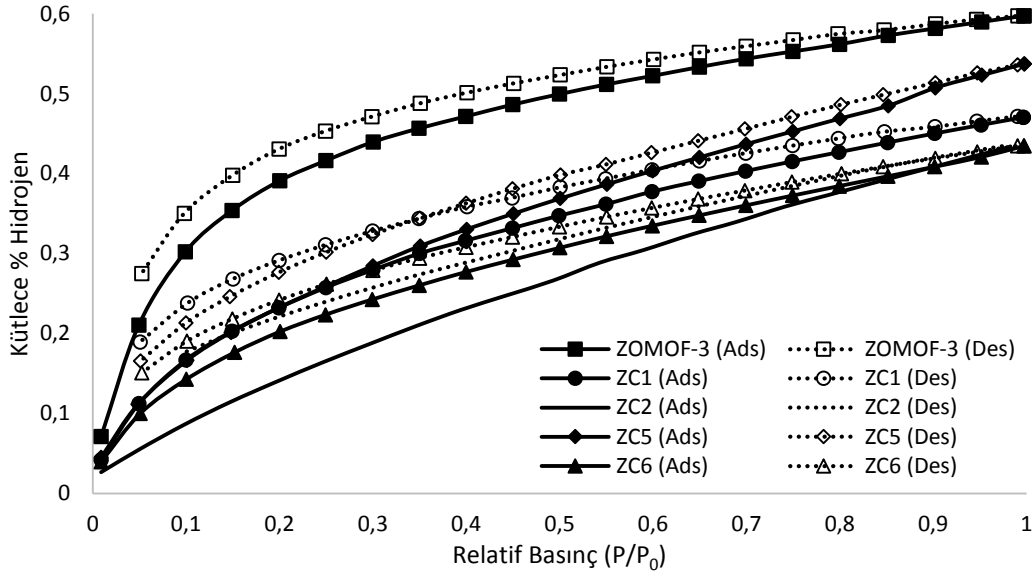
ZOMOF-3, ZOMOF-6 ve ZOMOF-14 kodlu örneklerin ve bunlar kullanılarak hazırlanan MWCNT, y-zeolit ve Pt yüklü aktif karbon kompozitlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi için 77 K ve 1 bar basınca kadar farklı basınçlarda deneysel ve teorik hidrojen depolama değerleri belirlenmiştir. Tüm örnekler hidrojen depolama ölçümlerinden önce, 120°C sıcaklık ve 10⁻⁴ bar basınçta 4 gün aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Örneklere uygulanan aktivasyon işleminin önemini açıklayabilmek amacıyla seçilen ZOMOF-6 kodlu örneğin aktivasyon yapılmadan önce ve yapıldıktan sonraki hidrojen adsorpsiyon eğrileri Şekil 7.110’da verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi aktivasyon işlemi yapılmış örneklerde daha yüksek hidrojen adsorpsiyonu görülmüştür. Ayrıca, örneklerde görülen adsorpsiyon/desorpsiyon sapması (hysteresis) etkisi aktivasyon işleminden sonra ortadan kalktığı belirlenmiştir [207]. Kısmi basıncın 1 olduğu basınç ve 77 K sıcaklıkta ZOMOF-6 kütlece % 2,40 hidrojen depolama kapasitesine sahipken, aktivasyon işleminden sonra yaklaşık % 10’luk artışla aynı şartlarda kütlece % 2,65 hidrojen depolama kapasitesi göstermiştir. Bunun sebebi hazırlanan malzemelerin gözeneklerinin, hazırlanma prosedürü, çözücü kalıntıları gibi safsızlıklarla kapalı olması şeklinde yorumlanmıştır. Aktivasyon işlemiyle kapalı olan gözenekler açılmıştır. Diğer yandan, ticari olarak satın alınan MOF yapılı Basolite F-300 (Sigma-Aldrich)’ün adsorpsiyon izotermine benzer tersinirlikte sonuç elde edilmiş olması aktivasyonun gerekli ve etkin olduğunu göstermiştir.



Şekil 7.110. ZOMOF-6 kodlu örneğin aktivasyon hidrojen depolama eğrileri

Phen-TFA-Zn yapılı ZOMOF-3 ve bunun platin yüklü aktif karbon ve MWCNT ile yaptığı kompozitlerin aktivasyon sonrası relatif basınca karşı (0-1) hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzdelерinin kısmi basınçla değişim eğrileri Şekil 7.111’de verilmiştir. katılama işlemi ile değişiklikleri daha iyi kıyas yapabilmek amacıyla örneklerin helyum adsorpsiyonu yöntemiyle katı yoğunlukları ölçülmüş, bu değerler kullanılarak depolayıcıların birim hacminde depolanan hidrojen miktarı hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 7.16’de özetlenmiştir.



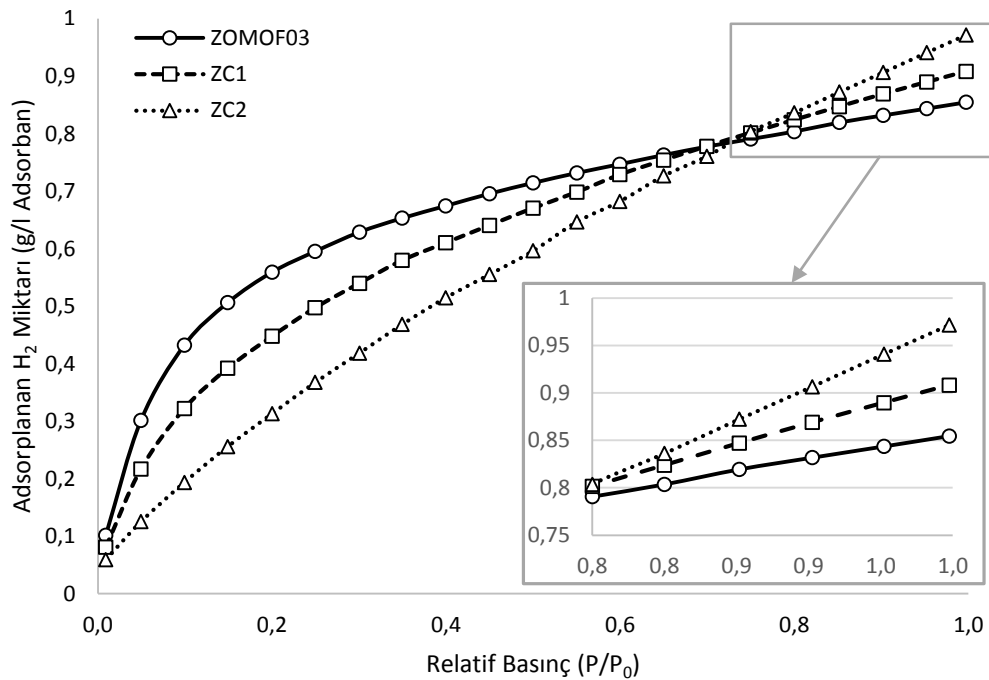
Şekil 7.111. ZOMOF-3, ZC1, ZC2, ZC5 ve ZC6 örneklerinin hidrojen depolama eğrileri

Çizelge 7.16. ZOMOF-3 ve kompozitlerinin hidrojen depolama ölçümü sonuçları

Örnek Kodu	BET Yüzey A.	Katı Yoğ.	Hidrojen Depolama Kapasitesi		
	Deneysel (m ² /g)	Deneysel (g/ml)	Hacimsel (ml/g)	Kütlesel (kütlice %)	g H ₂ / litre Depolayıcı
ZOMOF-3	72,27	1,734	18,86	0,597	0,854
ZC1	23,26	1,934	14,85	0,470	0,908
ZC2	14,85	2,240	13,69	0,433	0,917
ZC5	23,72	-	16,96	0,537	-
ZC6	20,26	-	13,72	0,434	-

Şekil 7.111’de verilen hidrojen depolama kapasitesi ölçümü sonuçlarına göre, beklendiği üzere en yüksek hidrojen depolama kapasitelerine en yüksek basınçta ulaşılmıştır. Hidrojen depolama kapasitesinin artan katkı maddesi miktarıyla düştüğü görülmüştür. Düşüşün sebebi, Şekil 7.96’da verilen azot adsorpsiyon izotermelerinden ve Şekil 7.97’deki gözenek boyutları dağılımından anlaşıldığı üzere, ZOMOF-3 içerisindeki gözeneklerin artan katkı maddesi miktarıyla küçülmesidir. Sonuç olarak, ZOMOF-3 ve kompozitlerinin yüzey alanları artan katkı maddesi miktarıyla azalmakta (Çizelge 7.16) dolayısı ile hidrojenin depolanacağı alanlar azalmıştır, denilebilir. Diğer yandan, kütleli olarak adsorplanan hidrojen yüzdesinin düşmesi, hazırlanan kompozitlerin yığın ve katı yoğunluklarının artmasına bağlanmıştır. ZOMOF-3 ve kompozitleri için, birim hacimleri başına hesaplanan adsorplanan hidrojen miktarları Şekil 7.112’de grafiğe geçirilmiştir. Buna göre ZOMOF-3,

ZC1 ve ZC2'nin 1 litre hacminde depolanan hidrojen miktarları sırasıyla 0,854; 0,908 ve 0,917 g (g hidrojen/litre depolayıcı) olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.112'deki dsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, relatif basınç 0,8'e kadar katı yoğunluğu düşük olan ZOMOF-3'ün depoladığı hidrojen miktarı ZC1 ve ZC2'ye göre fazlayken, 0,8'den sonraki değerler incelendiğinde platin yüklü aktif karbon katkı maddesi fazla olan ZC2'nin diğerlerine göre daha yüksek miktarda hidrojen depoladığı görülmüştür. Eğrilerin değişimindeki artıştan daha yüksek basınçlarda, hidrojen adsorpsiyonunun artacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 7.112. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 birim hacim depolayıcıda depolanan hidrojen eğrileri

Benzer şekilde ZC5 (ZOMOF-3 + kütlece % 4 y-zeolit) ve ZC6 (ZOMOF-3 + kütlece % 8 y-zeolit) için maksimum hidrojen depolama değerleri sırasıyla kütlece % 0,537 ve 0,434 olduğu ölçülmüştür. Buna karşın, ZOMOF03, ZC5 ve ZC6 için birim hacimde adsorban başına depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 0,854; 0,907 ve 0,917 g hidrojen/litre depolayıcı olduğu hesaplanmıştır.

Literatürde de karşılaşıldığı gibi katkı maddesi arttıkça hidrojen depolama performansında düşüş olabilmektedir. Bu durum depolayıcının gözenek karakteristiği ve azalan yüzey alanlarıyla açıklanmıştır [115, 116].

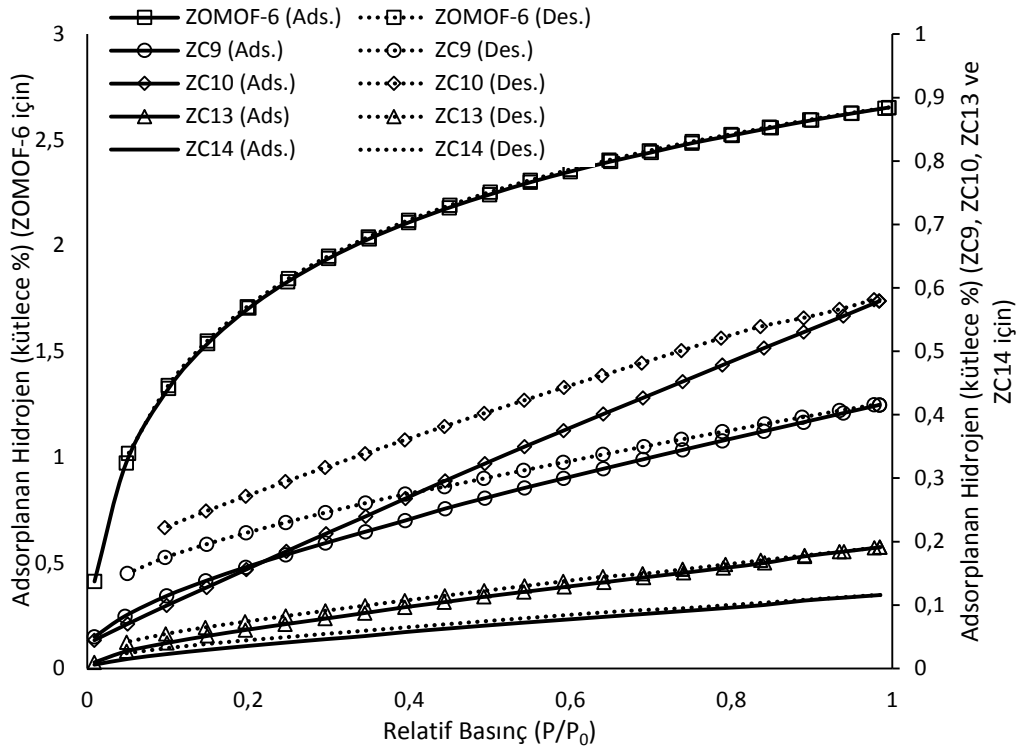
ZOMOF-6 bileşiğinin, kütlece % 2 - 4 oranlarında Pt yüklü aktif karbon içeren kompozitlerinin (ZC9 ve ZC10) ve kütlece % 4 - 8 y-zeolit içeren kompozitlerinin (ZC13 ve ZC14) hidrojen depolama performansları yine 0-1 relatif basınç aralığında 77 K sıcaklıkta ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar farklı basınçlar için kütlese yüzde cinsinden depolanan hidrojen miktarları olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.113'de verilen bu grafiğe göre ZOMOF-6 kütlece % 2,652 hidrojen adsorplamıştır. Örneklerin hidrojen depolama performansları Çizelge 7.17'de verilmiştir.

Çizelge 7.17. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin yüzey alanı ve hidrojen depolama kapasiteleri

Örnek Kodu	BET Yüzey A.	Hidrojen Depolama Kapasitesi	
	Deneysel (m ² /g)	Hacimsel (ml/g)	Kütlesel (kütce %)
ZOMOF-6	313,41	83,74	2,652
ZC9	17,64	13,16	0,415
ZC10	16,17	18,28	0,579
ZC13	6,87	6,03	0,191
ZC14	4,25	3,65	0,115

Platin yüklü aktif karbon için katkı maddeleri eklendikten sonra toplam depolanan hidrojen miktarında azalma, ancak katkı maddeleri arttıkça da performansta artış görülmüştür. Kütlece % 2 platin yüklü aktif karbon içeren ZOMOF-6 kompoziti ZC9, matriks malzemesine göre daha düşük miktarda hidrojen depolamaktadır. Ancak artan katkı miktarı depolanan hidrojen miktarının daha da azalması değil artması şeklinde sonuç vermiştir. Y-zeolit içeren kompozitlerde artan katkı oranı ile doğru olarak adsorplanan hidrojen miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

Platin yüklü aktif karbon içeren kompozitlerin artan katkı miktarıyla, adsorpladıkları hidrojenin artmasının sebebi elektriksel şarj etkisiyle açıklanmıştır. Matriks malzemenin de önemli olduğu katkılama işlemiyle başlangıç maddesinin elektriksel şarjı lityum veya platin gibi metallerle artırılabilir. Neticesinde hidrojen molekülünü daha çok çeken ve daha fazla miktarda adsorplayabilen depolayıcılar geliştirilmiş olur [122, 213]. Benzer şekilde, y-zeolit şarj özelliğine sahip grupları içermediği için katkı olarak ZOMOF-6 malzemesinin şarjını değiştirmedeği şeklinde yorumlanmış ve bu sebeple kompozitlerde hidrojen adsorpsiyon yüzdeleri oldukça az olmuştur.



Şekil 7.113. ZOMOF06, ZC9, ZC10, ZC14 ve ZC15 hidrojen depolama eğrileri

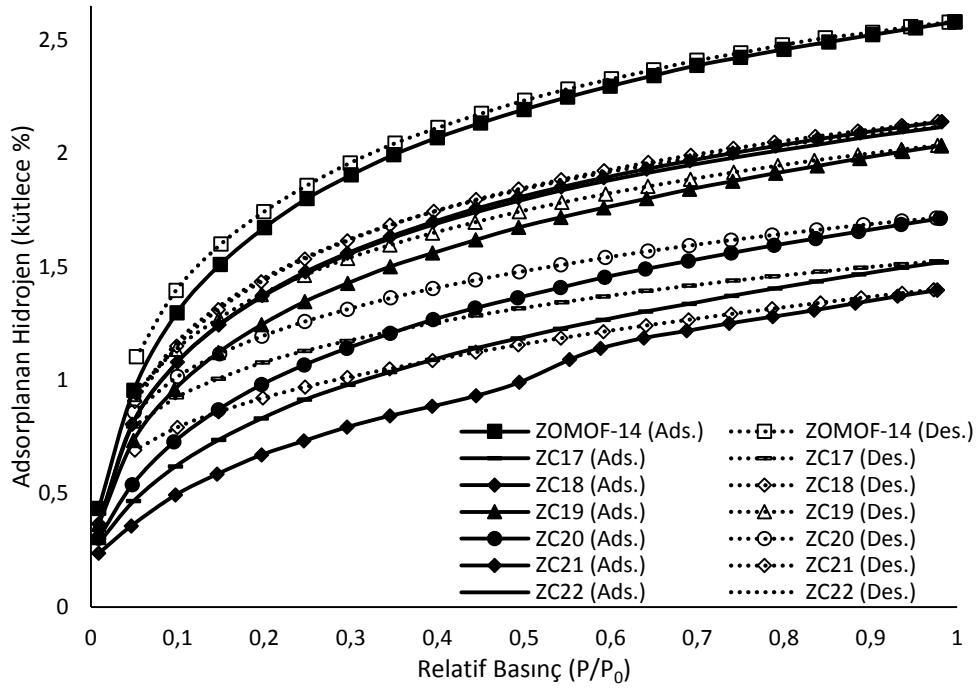
Depolayıcıların yüzey alanı ve gözenek boyutları azalması durumunda hidrojen depolama kapasiteleri de azaldığı daha önce açıklanmıştır [115, 116]. ZOMOF-6 ve kompozitlerinin yüzey alanları (Çizelge 7.10) ve gözenek boyutlarının (Şekil 7.103) azalmasından dolayı hidrojenin gözenekler içerisine difüzlenerak iç yüzeylerde depolanmadığı sadece mikro gözenek dışı adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Elektriksel şarj ve gözeneklilik/yüzey alanı değişiklikleri beraber değerlendirildiğinde ZOMOF-6 kodlu örneğin platin yüklü aktif karbon katkılı kompozitlerinin yüzey alanı ve gözenekliliği, artan katkı miktarıyla azaldığı halde hidrojen depolama kapasitesinin arttığı görülmüştür. Platin yüklü aktif karbon katkısının, matriks malzeme ZOMOF-6'nın şarj özelliğini artırdığı için gözenekliliğinden daha fazla etkin olduğu düşünülmüştür.

ZOMOF-14 ve kompozitlerinin hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiş ve farklı basınçlar için kütesel yüzde olarak Şekil 7.114'te 1 relatif basınç için yüzey alanlarıyla birlikte değerlendirildiği sonuçlar Çizelge 7.18'de verilmiştir.

Çizelge 7.18. ZOMOF-14 ve kompozitlerinin yüzey alanı ve hidrojen depolama kapasiteleri

Örnek Kodu	BET Yüzey A.	Hidrojen Depolama Kapasitesi	
	Deneysel (m ² /g)	Hacimsel (ml/g)	Kütlesel (kütçe %)
ZOMOF-14	207,24	81,39	2,578
ZC17	78,30	47,98	1,519
ZC18	63,78	44,07	1,396
ZC19	112,21	64,19	2,033
ZC20	91,27	54,05	1,712
ZC21	122,21	67,53	2,139
ZC22	121,39	66,77	2,115

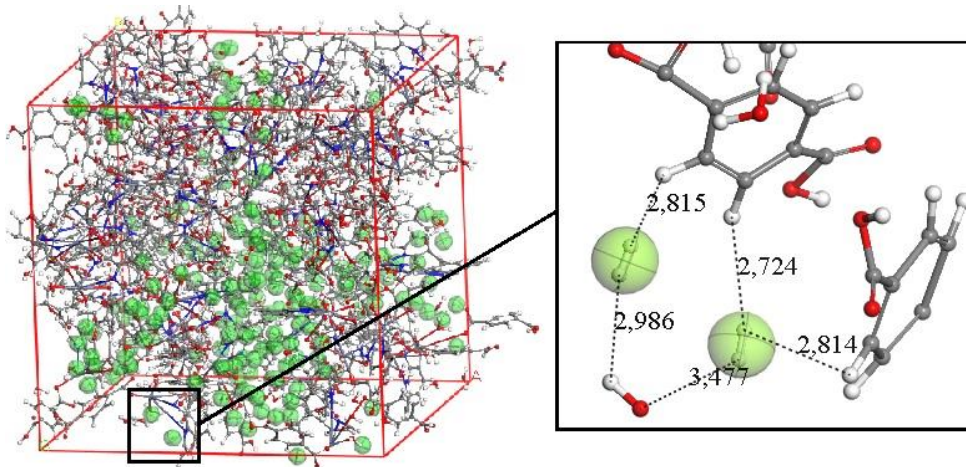


Şekil 7.114. ZOMOF-14, ZC17, ZC18, ZC19, ZC20, ZC21, ZC22 örneklerinin hidrojen depolama eğrileri

ZOMOF-14 kodlu örneğin katkı maddeleri eklendikten sonraki hidrojen depolama kapasitelerinde, ZOMOF-3 ve kompozitlerinde olduğu gibi düşüş görülmüştür. ZOMOF-6 kodlu örneğin platin yüklü aktif karbon kompozitlerinden farklı olarak, ZOMOF-14 ve aynı katkı maddesi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin hidrojen depolama kapasitelerinde artan katkı miktarıyla artış görülmemiştir. Bunun sebebi katkı maddesinin, ZOMOF-14'ün gözenekliliği üzerindeki etkisinin, şarj etkisinden fazla olmasıyla açıklanmıştır.

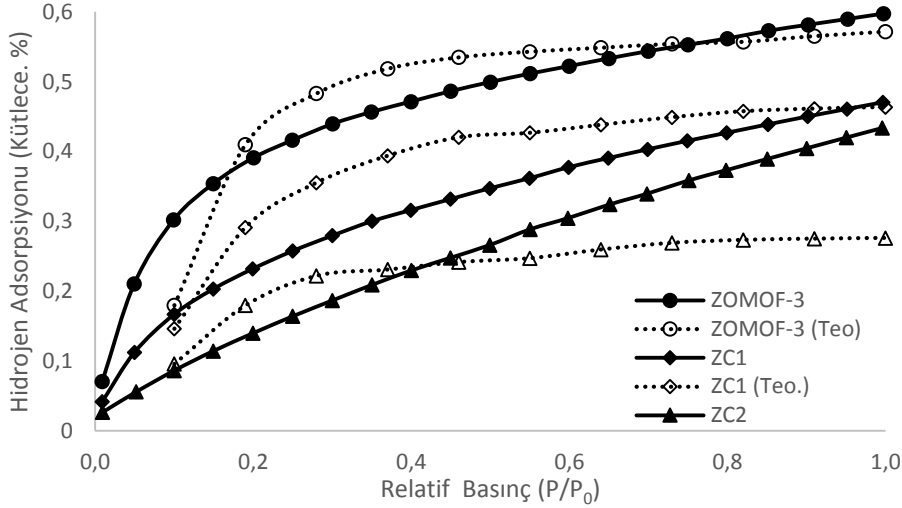
7.3.2. Benzetim tekniği ile teorik hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ve karakteristiğinin belirlenmesi

ZOMOF-3 ile ZC1, ZC2 kompozitleri, ZOMOF6 ile ZC13, ZC14 kompozitleri, ZOMOF-14 ile ZC19, ZC20 kompozitlerinin Bölüm 6.2.2’de detayları verilen benzetimlerle teorik modelleri oluşturulmuştur. Teorik modellerin geliştirilmesinin en önemli nedenlerinden biri; geliştirilen depolayıcıların hidrojen adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesine yardımcı olmasıdır. Yüzey alanı benzetimlerinde olduğu gibi MS paket programı Sorption modülü kullanılarak teorik hidrojen depolama kapasiteleri deneysel şartlarla aynı şartlarda belirlenmiştir. Teorik adsorpsiyon modelinde, hidrojen molekülleri gerçekte olduğu gibi van der Waals (vdW) etkileşimleriyle depolayıcıyla etkileşmesi, Lennard Jones (LJ) potansiyelleri ve vdW yarıçaplarına göre hidrojen moleküllerinin adsorplayıcı yüzeylerine yaklaşabilecekleri mesafelere göre belirlenmektedir. Diğer deyişle en düşük enerjili halde kalabilmek için hidrojen moleküllerinin adsorplayıcı yüzeylere belli mesafede bulunması gerektiği varsayımına dayalı olarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorplayıcı atomuna uzaklığının adsorpsiyon enerjisi ile ilişkisi Stan ve Cole [214] tarafından yapılan çalışmada düşük sıcaklıklar için gösterilmiştir. ZOMOF-3 kodlu örneğin teorik modelinin hidrojen adsorpsiyonundan sonraki moleküler yapısının görünümü Şekil 7.115’te verilmiştir. Benzer şekilde, hidrojen moleküllerinin ZOMOF-3 yüzeylerine yaklaşabileceği mesafeler Şekil 7.115’te gösterilmiştir. Tüm benzetim ve hesaplamalar neticesinde hidrojen molekülleri ZOMOF-3’ün yüzeyindeki atomlara 2,7-3,5 Å mesafelerdeyken en düşük enerjili formlarına geldiği belirlenmiştir.



Şekil 7.115. ZOMOF-3 yüzeylerine yaklaşan hidrojen moleküllerinin benzetim görünümü

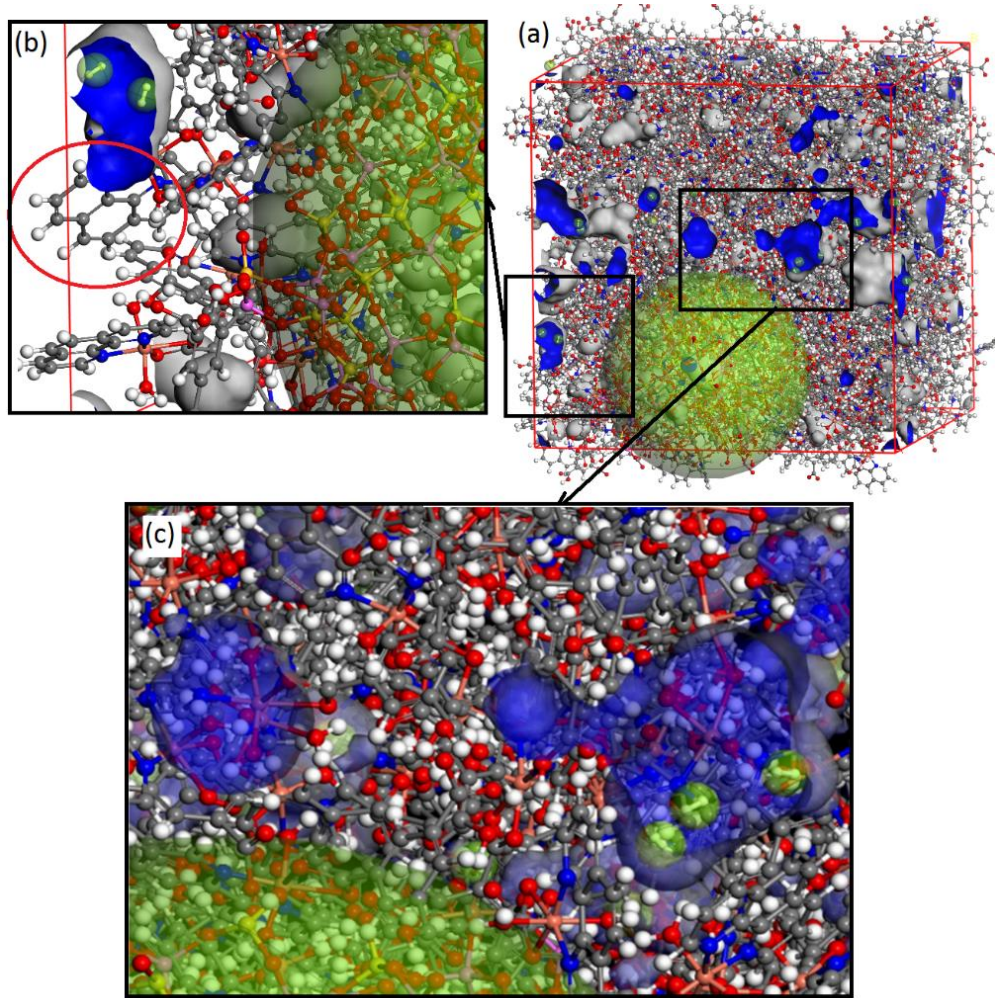
Teorik modelleri oluşturulmuş yapıların Bölüm 6.3'te anlatılan benzetim teknikleriyle hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda aynı şartlarda gerçekleştirilen benzetimlerle elde edilen hidrojen depolama sonuçları ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 için Şekil 7.116'da verilmiştir.



Şekil 7.116. ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 kodlu örneklerin teorik ve deneysel hidrojen depolama eğrileri

Benzetim çalışmaları sonucunda örneklerin teorik hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri 1 bar basınç ve 77 K sıcaklıkta ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 için sırasıyla kütlece % 0,51; 0,43 ve 0,25 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler aynı şartlarda deneysel çalışmalarda sırasıyla % 0,597; 0,470 ve 0,433 olarak ölçülmüştür. Benzetim sonuçları ve deneysel sonuçlar kıyaslandığında adsorpsiyon tipleri deneysel maddeler ve teorik modeller için farklılıklar göstermektedir. Ancak, relatif basıncın 1 olduğu noktadaki değerler kıyaslandığında aradaki farklılıkların daha az olduğu görülmüştür. 77 K ve 1 bar basınçtaki teorik ve deneysel değerler arasındaki farklılıklar ZOMOF-3, ZC1 ve ZC2 için sırasıyla % 14,5, % 8,5 ve % 42,2 olduğu hesaplanmıştır. Benzetimler için toz-XRD verisinden yaklaşık % 10 hata ile belirlenen yapılar kullanılarak oluşturulan teorik modellerin kullanılmasının hem yüzey alanı hem de hidrojen depolama hesaplamaları için hatalar getirdiği tespit edilmiştir. Diğer yandan GCMC yaklaşımına göre oluşturulan yapıların gözenekliliği ile deneysel olarak hazırlanan maddelerin gözenekliliklerinin farklı oluşu izoterm tiplerinin özellikle 0,2-0,8 relatif basınç aralığı için farklılaşmaya sebep olduğu görülmüştür. Uyumsuzluklara karşın oluşturulan teorik model sayesinde ZOMOF-3 ve kompozitleri içerisinde hidrojenin hangi moleküler gruplara daha yakın hangilerine daha uzak yerleşeceği hidrojen molekülünün depolayıcı yüzeyine ne kadar yakında pozisyonlanabileceği belirlenmiştir.

Şekil 7.117’de, ZOMOF-6 maddesinin y-zeolit içeren kompoziti ZC13 üzerinde depolanan hidrojen molekülleri (küçük yeşil elipsoidler) görülmektedir. Şekil 7.117.a’da benzetim sonucu elde edilen adsorban birim hücresi görülmekte ve büyük yeşil elipsoid küresi ise y-zeoliti ifade etmektedir. Şekil 7.117.b’de birim hücrenin bir köşesinde yer alan 1,10 fenantrolin grubunun (kırmızı daire içerisinde) hemen üzerine hidrojen molekülleri yerleşmiştir.

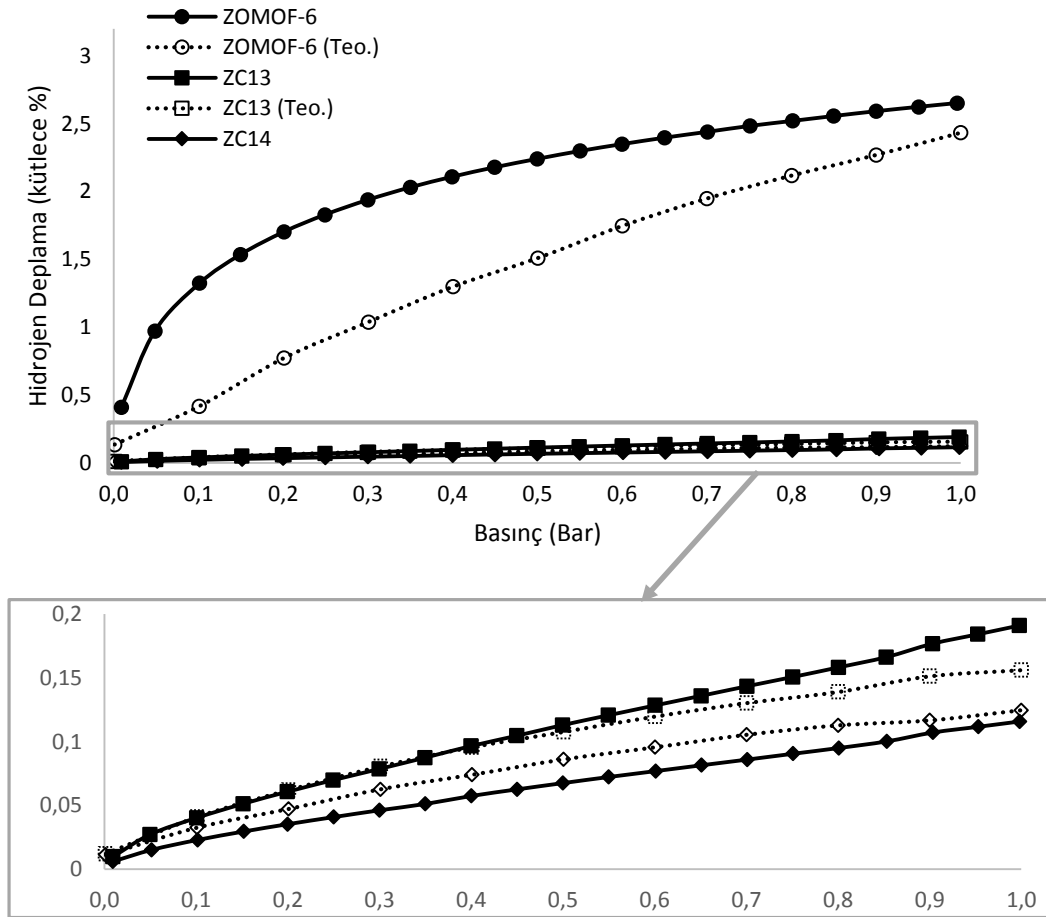


Şekil 7.117. ZC13 birim hücreye yerleşen hidrojenlerin pozisyonları gösterimi

Teorik enerji hesabı sonuçlarına göre Şekil 7.100’de LUMO’ların 1,10 fenantrolin grubu üzerinde olduğu belirlenmiştir. Hidrojenin, Şekil 7.117.b’de gösterilen LUMO’lara yakın yerlere yerleşmesi, hesapları ve modeli doğrulamaktadır. Ayrıca tüm hidrojenler, benzetimlerle elde edilen teorik yüzey alanlarını ifade eden mavi yüzeyler içerisinde depolandığı görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 7.117.c’de sol üst köşesindeki moleküler boşlukları gösteren mavi alan içerisinde hidrojen molekülü bulunmamaktadır. Bunun sebebi

hidrojen moleküllerinin bahsedilen boşluğa erişememesi olarak gösterilebilir. Şekil 7.117.c'nin sağ tarafında yer alan büyük mavi boşluğun içerisinde hidrojen bulunması, ilgili boşluğun hidrojen tarafından erişilebilir olduğunu göstermektedir. Adsorban içerisinde erişilemeyen yüzeylerin bulunması, toplam teorik yüzey alanının BET yüzey alanına göre neden yüksek çıktığının kanıtıdır.

Teorik model kullanılarak hesaplanan hidrojen depolama kapasiteleri ve deneysel sonuçların gösterildiği grafik Şekil 7.118'de verilmiştir. ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 kodlu örneklerin teorik olarak hesaplanan kütleli hidrojen adsorpsiyon yüzdeleri 77K sıcaklık ve 1 bar basınç için sırasıyla 2,434, 0,156 ve 0,124'tür.



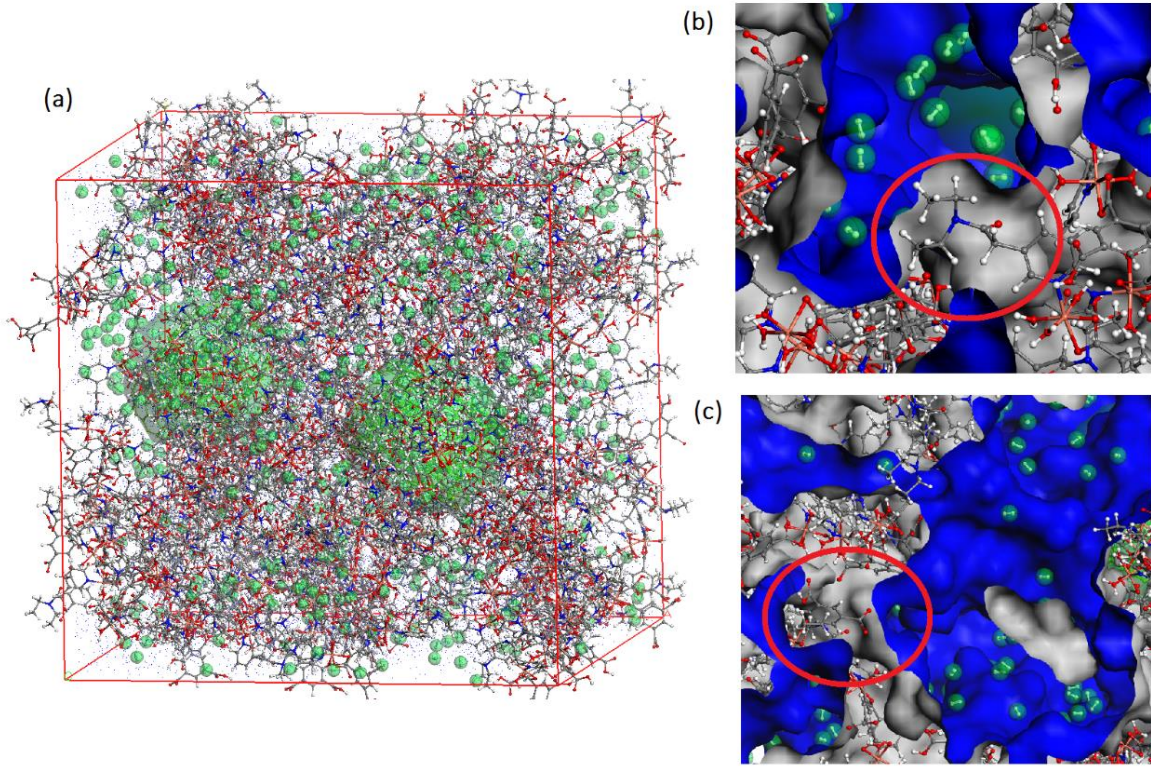
Şekil 7.118. ZOMOF06, ZC13 ve ZC14 için teorik hidrojen depolama eğrileri

Deneysel olarak gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyonu sonucu ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 yine 77 k ve 1 bar basınçta, sırasıyla kütlece yüzde 2,652; 0,191 ve 0,115 hidrojen depoladığı belirlenmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar kıyaslandığında, 1 bar basınçtaki ölçümler ve hesaplamalar arasında ZOMOF-6, ZC13 ve ZC14 için sırasıyla % 21,8; 18,3 ve 7,8 farklılık

olduğu belirlenmiştir. Şekil 7-118'deki hidrojen adsorpsiyon izotermi kıyaslandığında, düşük yüzey alanına sahip ZC13 ($6,86 \text{ m}^2/\text{g}$) ve ZC14 ($4,251 \text{ m}^2/\text{g}$) kodlu örneklerin nispeten daha yüksek yüzey alanına sahip ZOMOF-6 ($313 \text{ m}^2/\text{g}$) kodlu örneğe göre deneysel/teorik uyumu daha yüksek sonuçlar elde edildiği söylenebilir. Bunun sebebi GCMC benzetiminde düşük yüzey alanına sahip modellerin daha yüksek doğrulukta oluşturulabildiği olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

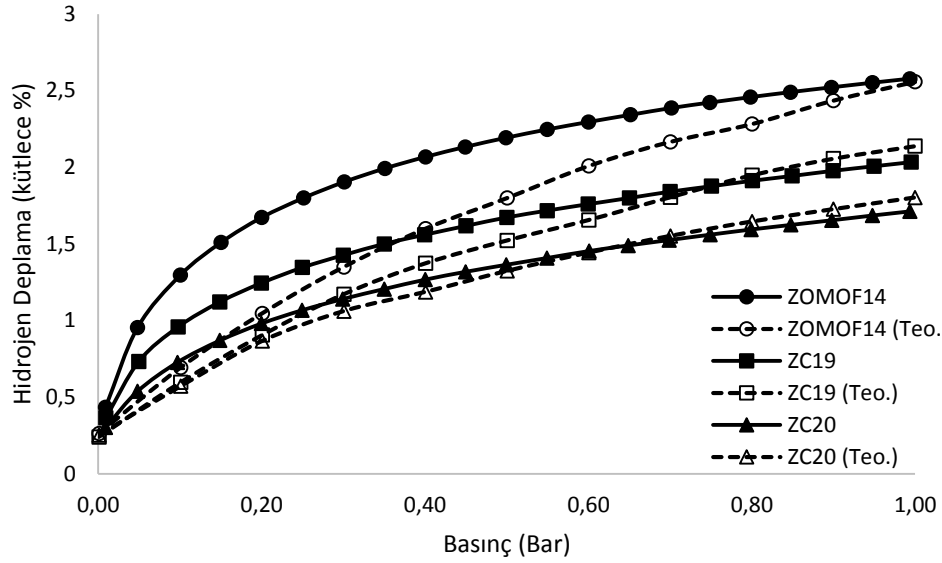
ZOMOF-14 kodlu örneğin matriks olarak ve kütlece % 4 MWCNT içeren kompozit ZC20 içine depolanmış hidrojen moleküllerinin gösterimi Şekil 7-119'da yer almaktadır. Şekil 7.119.a'da küçük yeşil elipsoidler hidrojen moleküllerini, büyük yeşil küreler ise MWCNT grubunu göstermektedir. Şekilde mavi yüzeyler yine molekül içi boşlukları ifade etmektedir. ZOMOF-14 için hesaplanan ve Şekil 7.106'da gösterilen HOMO ve LUMO'ların yerlerine göre hidrojen moleküllerinin LUMO'lara yakın HOMO'lara uzak konumlarda bulunma eğiliminde olması beklenmektedir. Şekil 7.119.b'de kırmızı çember içerisinde gösterilen düşük doluluktaki moleküler orbitalleri ifade eden LUMO'lar mevcuttur ve etrafında yerleşmiş hidrojen molekülleri görülmektedir. Buna karşın Şekil 7.119.c'de yüksek doluluktaki moleküler orbil içeren trimesik asit grubu kırmızı çember içerisinde gösterilmiştir ve elektron yoğunluğu nedeniyle etrafında çok fazla hidrojen molekülü bulunmamaktadır.

ZOMOF-14 ve kompozitlerinin Şekil 7.90'daki deneysel ve Şekil 7.108'deki teorik azot adsorpsiyon izotermi uyumluluğuna benzer şekilde, deneysel ve teorik hidrojen adsorpsiyon izotermi de benzer olduğu Şekil 7.120'de görülmektedir. Hidrojen adsorpsiyon izotermi arasındaki benzerlik, ZC19 ve ZC20 için, ZOMOF-14 kodlu matriks malzemeden daha fazla olduğu aynı şekilden anlaşılmaktadır.



Şekil 7.119. ZC20 örneğinin içerisindeki hidrojen moleküllerinin pozisyonları (a) genel görünüm, (b) LUMO etrafındaki ve (c) HOMO etrafındaki görünüm

ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 için gerçekleştirilen teorik hidrojen depolama hesaplamalarına göre depolanan hidrojen miktarı 77 K ve 1 bar basınçta kütlece yüzde olarak ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 için sırasıyla kütlece % 2,558; 2,138 ve 1,802'dir. Bu değerler deneysel ölçümlerde daha önce aynı şartlarda sırasıyla kütlece % 2,578; 2,033 ve 1,712 olarak belirlenmiştir. 1 bar basınçtaki teorik ve deneysel hidrojen depolama değerleri arasında ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 için sırasıyla % 7,75; 5,16 ve 5,28 farklılık olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.120. ZOMOF-14, ZC19 ve ZC20 kodlu örneklerin teorik ve deneysel hidrojen adsorpsiyon izotermi

Benzetimlerle teorik hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen örneklerin teorik ve deneysel hidrojen depolama ve yüzey alanı hesaplama sonuçları Çizelge 7.19’da verilmiştir.

Çizelge 7.19. ZOMOF-3, ZOMOF-6 ve ZOMOF-14 kodlu örneklerin teorik ve deneysel yüzey alanı ve hidrojen depolama sonuçları (77 K, 1 bar)

Örnek Kodu	BET Yüzey A. (m ² /g)		Hidrojen Dep. Kap. (kütlece %)	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
ZOMOF-3	72,27	49,70	0,60	0,51
ZC1	23,26	27,57	0,47	0,43
ZC2	14,85	19,02	0,43	0,25
ZOMOF-6	313,41	305,69	2,65	2,43
ZC13	6,87	57,13	0,19	0,16
ZC14	4,25	8,51	0,12	0,12
ZOMOF-14	207,24	188,22	2,58	2,56
ZC19	112,21	113,47	2,03	2,14
ZC20	91,27	100,19	1,72	1,80

ZOMOF-14 ile hazırlanan kompozitlerin teorik hidrojen depolama izotermi ve deneysel ölçüm sonucu elde edilen izotermi kıyaslandığında ZOMOF-6 ve ZOMOF-3 ile elde edilen teorik/deneysel izotermi arasındaki uyumdan belirgin şekilde daha uyumlu sonuçlar elde edildiği Şekil 7.116, 7.118 ve 7.120'den anlaşılmaktadır. Relatif basıncın 1 olduğu yerdeki hidrojen adsorpsiyonlarının yumu yanında, özellikle farklılıkların görüldüğü 0,2-0,8 relatif basınç aralıkları üç seri için kıyaslandığında da ZOMOF-14 serisi diğerlerine oranla daha uyumlu izotermi vererek hidrojen adsorpladığı görülmüştür. Bunun sebebi daha önce de belirtildiği gibi yüksek yüzey alanına sahip örnekler için izotermi benzerliğinin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Bunun yanında matris malzeme olarak kullanılan ZOMOF-3, ZOMOF-6 ve ZOMOF-14 kodlu örneklerin tahmini yapılarının kristal yapıyı (gerçek örneği) temsil etme oranları (Rwp değerleri) kıyaslandığında, en düşük Rwp değeri ZOMOF-3 (% 16,76), ikinci sırada ZOMOF-6 (% 11,46) ve en iyi uyuma sahip örneğin ZOMOF-14 (%10,30) olduğu belirlenmiştir. Rwp değerleriyle bağlantılı olarak tahmini moleküler yapılar kullanılarak hazırlanan teorik modellerin hidrojen depolama benzetim sonuçları da benzer oranlarda farklılıklar gösterdiği anlaşılmıştır. Kristal yapının deneysel toz-XRD verileriyle teorik olarak aydınlatılması çalışmasında % 10 değerlerine kadar kabul edilen benzetim çalışmaları neticesinde, hidrojen depolama benzetimleri için de kabul edilebilir mertebede sonuçlar elde edildiği düşünülmüştür.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada hidrojen enerjisi sisteminin yaygın kullanımının önündeki engellerden biri olan, hidrojenin etkin depolanması için alternatif depolayıcılar geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı kimyasal bileşime sahip organik ligantlarla Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(II) metal bileşiklerinden maddeler sentezlenmiş ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Bunlardan gözenekliliği uygun bulunanlardan Zn-Phen-TFA (ZOMOF-3), Cu-Phen-TMA (ZOMOF-6) ve Cu-Dena-TMA (ZOMOF-14) bileşikleri seçilerek platin yüklü aktif karbon, y-zeolit ve çok duvarlı karbon nanotüp kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin aktivasyon ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen depolayıcıların hidrojen depolama performansları belirlenmiştir. Ayrıca depolayıcıların hidrojen depolama süreci ve karakteristiği moleküler benzetimlerle belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Diğer deyişle, fiziksel adsorpsiyonla hidrojen depolama mekanizmasının aydınlatılmasında deneysel ve teorik benzetimlerin birlikte kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirilmiş ve başarılı olarak uygulanmıştır.

Çalışmanın birinci aşamada, sentezlenen bileşiklerin içeriğine karar verilirken literatürde olmamasına dikkat edilmiştir. Karışık ligandlı bileşiklerin literatürde hidrojen depolama amacıyla çok kullanılmadığı görülmüştür. Bunun sebebi oluşacak boşlukların nispeten daha az olmaları ve/veya termal kararlılıklarının düşük olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ancak içerdikleri fazladan elektron sunucu gruplar ve hidrojeni çekecek şarj özellikleriyle kullanılabilecek iyi alternatifler olduğu düşünülmüştür. Bileşikler kullanılan sentez yöntemine göre toz formunda elde edilmişlerdir. Karakterizasyon amacıyla spektroskopik analizler yapılmıştır. Bu analizlerin kullanımı ile tahmini moleküler yapılar belirlenmiştir. Ayrıca deneysel yüzey alanı ve hidrojen depolama çalışmalarıyla tahmini moleküler yapıların uygunluğu belirlenmiştir.

Bileşiklerin kristal formundaki yapıların aydınlatılması amacıyla teorik indeksleme ve arıtma işlemleri Materials Studio, Reflex modülü yardımıyla deneysel toz-XRD verileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin başarısı özellikle toz-XRD verileri çözünürlüğüne ve örneğin kristalinitesinin yüksekliğine bağlıdır. Yüksek oranda amorf içeriğe sahip örneklerin toz-XRD verilerinden yola çıkılarak yapılan indeksleme ve arıtma işlemleri her durumda düşük Rwp değerine sahip kristal yapılar verdiği de örneklerden birinde görülmüştür. Bu yöntemle toz-XRD verisi yardımıyla kristal yapı aydınlatılması söz

konusudur ve özellikle tek kristal elde edilemeyen bileşiklerin karakterizasyonu için oldukça önemlidir [215, 216, 217]. Bu çalışma neticesinde farklı uyumluluk seviyelerinde (Rwp) kristal yapı aydınlatması işlemleri başarılı olarak tamamlanmıştır.

Sentezlenen örneklerden azot adsorpsiyon izotermi, BET yüzey alanı ve kimyasal bileşimi göz önünde bulundurularak ZOMOF-3, 6 ve 14 kodlu örneklerin kompozit uygulamaları yapılmıştır. Gözenek büyüklükleri bakımından Tip-I izoterm sahip örneklerin daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu [218] yaklaşımına göre ZOMOF-6 ve ZOMOF-14'ün Tip-I izoterm veren mikro gözenekliliğe sahip örnekler olduğu belirlenerek (Bkz. Şekil 7.60 ve 7.90) kompozit uygulaması için seçilmiştir. ZOMOF-3 kodlu örnek ise Tip-II izoterm veren mikro ve mezo gözenekli malzeme olduğu belirlenmiştir (Bkz. Şekil 7.30). Mikro gözenekli ZOMOF-6 ve ZOMOF-14'ün yanında ZOMOF-3'ün kompozit çalışmaları için seçilmesinin sebebi katkılama işleminin mikro ve mezo gözeneklerden oluşan örnekler üzerindeki etkisinin araştırılması olmuştur. Bu sayede gözenek dağılımının katkılama işlemi ile ilişkisi incelenmiştir. Neticede sadece mikro gözeneklerden oluşan yapıların hidrojen depolama amacıyla katkılanmasının daha uygun olduğu bu araştırmada da belirlenmiştir.

Kompozit çalışmalarında katkı maddelerinin yapıya dahil olduğu, FT-IR piklerindeki kaymalarla belirlenmiş ve toz-XRD, SEM gibi tekniklerle de desteklenmiştir. Teorik modellerin yapısını oluşturan matriks yapının bileşeni olan ZOMOF kodlu örneklerin HOMO (yüksek doluluktaki moleküler orbitaller) ve LUMO (en boş moleküler orbitaller) belirlenmiştir. Özellikle şarj gruplarının önemli olduğu hidrojen depolama sürecinde metal içeren bileşikler için HOMO ve LUMO hesapları daha da önemli olduğu görülmüştür. Hidrojenin adsorbanlara fiziksel adsorpsiyonla depolandığı durumlarda çok önemli hale gelen Lennard-Jonnes parametreleri temelde hidrojen moleküllerin adsorban tarafından itilip çekilmelerini irdelemektedir. Moleküler itme ve çekme kuvvetleri ise depolanacak molekülün polarlığı ve adsorbanın elektronik şarjıyla ilişkilendirilmiştir. Karışık ligandlı ve elektron sunucu gruba sahip bileşiklerin metal içeriğiyle ve kristal yapısıyla da alakalı olarak şarj değerleri belirlenebilmekte ve bu sonuçlar hidrojen depolama kapasitesini etkilendiği görülmüştür [221].

Katkı maddelerinin şarj özelliklerinden yararlanılarak depolayıcıların hidrojen depolama performanslarını artırma çalışmaları literatürde fazlaca görülmektedir. Stergiannakos ve diğerleri [183] şarj değeri oldukça düşük olan simetrik yapı sıralı CNT içerisine lityum metali yerleştirerek hidrojen depolama performansını artırmışlardır. Zeynali ve diğerleri platin katkısının matriks malzemenin hidrojen depolama performansını artırdığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, ZOMOF-6 kodlu örneğin kütlece % 2 ve % 4 Pt yüklü aktif karbon içeren kompozitleri ZC9 ve ZC10 için artan katkı oranında yüzey alanlarının azaldığı (ZOMOF-6; 313 m²/g, ZC9;17m²/g ve ZC10;16m²/g) halde hidrojen depolama performansının arttığı (ZOMOF-6; kütlece % 2,65, ZC9; kütlece % 0,42 ve ZC10; kütlece % 0,58) belirlenmiştir. ZOMOF-3 ve ZOMOF-14 kompozitlerinde görülmeyen bu değişim platin yüklü aktif karbon katkısının ZOMOF-6'nın elektriksel şarjını diğerlerine göre daha fazla etkilediği neticesine dayandırılmıştır. Diğer deyişle, metal katkısının tüm matriks malzemeler için şarj özelliğini artırıcı özellik sergilemediği belirlenmiştir.

Örneklere uygulanan aktivasyon işleminin küçük gözeneklerin boşaltılması ve hidrojen depolama kapasitesini artırması yönüyle elzem olduğu sonucu elde edilmiştir [222]. Bu durum ZOMOF-6 kodlu örneğin Şekil 7.110'da gösterilen aktivasyondan önce ve sonraki hidrojen depolama kapasitesinin 77 K sıcaklıkta kütlece % 2,40'dan kütlece % 2,65'e artmasıyla ispatlanmıştır. Aktivasyondan önce gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde görülen ayrışma (hysteresis)'nin aktivasyondan sonra ortadan kalktığı belirlenmiştir (Bkz. Şekil 7.110). ZOMOF-6 için aktivasyonla ayrışmanın giderilmesi örnek içerisinde meydana gelebilecek yoğunlaşmaların önlenmesi anlamına gelmektedir. Benzer şekilde aktivasyon işlemi uygulanmış ZOMOF-3 ve kompozitlerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine göre (Bkz. Şekil 7.111) ayrışmalar önlenememiştir. Bunun sebebi ise ZOMOF-6 için ayrışmanın sebebi adsorban içerisindeki safsızlık ve çözücü kalıntılarıyken, ZOMOF-3'ün kendi gözenekliliğinin ayrışmaya sebep olmasıdır. Benzer durum ZOMOF-14 ve kompozitleri için de söz konusudur. ZOMOF-14 ve kompozitleri için aktivasyona rağmen ayrışmanın ortadan kalkmadığı görülmektedir (Bkz. Şekil 7.114).

Hidrojen depolama kapasitesi gösterim şekli, diğer deyişle adsorplanan hidrojen miktarının birim kütle veya birim hacim adsorban başına verilişte yapılan benzetim çalışmalarında yanıltıcı olabileceği anlaşılmıştır. Depolayıcının birim hacminde depolanan hidrojen miktarının gösterildiği g/L cinsinden depolama miktarı gösterilmiştir (Bkz. Şekil 7.112). Buna göre kütleli gösterime göre depolanan hidrojen miktarı azalırken, birim hacimde depolanan hidrojen miktarının adsorbana eklenen katkı miktarı artışıyla arttığı belirlenmiştir.

Hidrojen depolama çalışmalarından önce ticari olarak bulunabilen demir ve trimesik asitten oluşan MOF yapılı bileşik Basolite F-300'ün deneysel ve teorik olarak hidrojen depolama değerleri belirlenerek deneysel ve teorik yöntemlerin doğrulanması yapılmıştır. Literatürde Basolit F-300'ün farklı sentez ve aktivasyon işlemleriyle elde edilmiş örneklerinin hidrojen depolama değerleri 77 K ve 1 bar basınçta yaklaşık olarak kütlece % 3 civarında olduğu bildirilmiştir [219]. CCDC (Cambridge Crystal Data Center) numarası 665195 [220] olan Basolite F-300'ün hidrojen depolama değeri Bölüm 6.3'te anlatılan yöntemlerle deneysel olarak kütlece % 3,151, benzetimlerle teorik olarak kütlece % 3,34 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre deneysel ve teorik modeller arasında yaklaşık olarak % 5 farklılık olduğu diğer deyişle deneysel ölçümler ve benzetim yöntemlerinin % 95 oranında uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan üç seri (ZOMOF-3 serisi, ZOMOF-6 serisi ve ZOMOF-14 serisi) adsorban için katkılama miktarı artışıyla depolanan hidrojen miktarının kütleli olarak azaldığı belirlenmiştir (Bkz. Şekil 7.111, 7.113 ve 7.114). Katkı maddesi eklendikten sonra hidrojen depolama kapasitesinde en fazla düşüş görülen örneğin ZOMOF-6, en az ise ZOMOF-14 olduğu anlaşılmıştır. Aynı katkı maddesi eklenmesiyle benzer yüzey alanlarına sahip örneklerin hidrojen depolama kapasitelerindeki düşüşün sebebi olarak, farklı gözeneklilikler ve farklı kimyasal bileşimler gösterilebilir.

Çalışma kapsamında teorik ve deneysel çalışmaların uyumluluğunun kıyaslanabileceği sonuçlar elde edilmiştir. Bunlara göre relatif basıncın 0,2 ve 0,8 aralığındaki hidrojen depolama ölçüm ve benzetim değerleri arasında diğer relatif basınç bölgelerine göre daha fazla farklılıkların olduğu ve bu farklılıkların düşük yüzey alanına sahip örneklerde daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Farklılıkların temel sebebi düşük yüzey alanındaki benzetimler için GCMC hesaplamalarındaki sapmaların artması olduğu söylenebilir. Ayrıca Rwp değeri yüksek olan yapılar için gerçekleştirilen benzetimlerde yine hatanın daha fazla olduğu

anlaşılmıştır. Dolayısı ile teorik olarak kristal yapı aydınlatılması çalışmaları için yüksek saflıktaki örnekler kullanılarak yüksek çözünürlükte deneysel toz-XRD verileri toplanması gerektiği anlaşılmıştır.

Çalışmalarda gerçekleştirilen benzetimlerle gerçekte tespit edilemeyecek bazı bilgilere ulaşılmıştır. Özellikle örneklerin sahip olduğu gözeneklerin erişilebilir olmayan kısımlarının tespiti ancak teorik benzetimlerle mümkündür. Deneysel olarak gözenekliliğin tespiti pratik olarak azot veya helyum gibi gazların (bazı durumlar için hidrojen gibi küçük molekül çapına sahip gazlar kullanılabilir) maddelerin erişilebilir yüzeylere tutunması ve tutunan miktarın numerik olarak hesaplanmasıyla mümkündür. Ancak gazların difüze olamadığı boşluklar örneklerin yoğunluklarını düşürdüğü halde tespit edilememektedir. İçerisinde yerleşmiş hidrojen bulunmayan mavi yüzeyler, maddelerin içerisinde yer alan ancak deneysel olarak tespit edilemeyecek olan boşlukları temsil etmektedir (Bkz. Şekil 7.117.c). Benzer şekilde deneysel olarak hidrojenin adsorplandığı bölgenin deneysel olarak tespiti periyodik sistemler için X-Ray Photoelectron Spectroskopisi (XPS) alanlarıyla mümkünken, periyodik olmayan amorf yapılar için mümkün değildir. Çalışmalarımızda gerçekleştirilen benzetimlerle oluşturulan amorf yapının daha içerisinde hidrojenin daha yoğun olarak bulunabileceği yerler benzetimlerle belirlenmiştir. Mavi boşluklar içerisinde HOMO (Bkz. Şekil 7.119.b) bölgelerine yakın kısımlarda daha az, LUMO (Bkz. Şekil 7.119.a) bölgelerine yakın kısımlarda ise daha fazla hidrojen depolanabileceği gösterilmiştir.

Çalışmada, ZOMOF-6 kodlu örneğin 77 K ve 1 bar basınçta kütlece % 2,65 kapasiteyle en iyi hidrojen depolama performansına sahip olduğu belirlenmiştir. Kompozit uygulamaları için diğer örneklerin kompozitleriyle kıyaslandığında ZOMOF-14 kodlu örneğin kütlece % 4 y-zeolit içeren kompoziti ZC21'in hidrojen depolama kapasitesi yine 77 K ve 1 bar basınçta kütlece % 2,14 olduğu belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen en iyi performansa sahip depolayıcı ZOMOF-6'nın hidrojen depolama kapasitesi ile aynı şartlarda yaklaşık olarak kütlece % 3 hidrojen depolayabilen Basolite F-300 arasında çok fazla fark olmadığı belirlenmiştir. Dolayısı ile literatürde kabul görmüş ve ticari ürüne dönüştürülmüş MOF yapılı bir bileşikle kıyaslanabilecek performansa sahip depolayıcılar geliştirilmiştir.

- Alternatif hidrojen depolayıcı malzemeler, literatürde bulunmayan yeni metal-organik bileşikler kullanılarak geliştirilmiştir.
- Hidrojen depolama malzemelerinin temel özellikleri ve hidrojen depolama karakteristikleri deneysel ve teorik yöntemlerle belirlenmiştir.
- Depolayıcı malzeme için aktivasyonun önemli olduğu anlaşılmıştır.
- Hidrojen depolama performansı iyileştirilmesi için katkı maddesi ile matriks malzemenin uygun özelliklerde olması gerektiği belirlenmiştir.
- Yüzey alanının hidrojen depolama üzerinde etkin olduğu ancak tek parametre olmadığı anlaşılmıştır.
- Benzetimlerle gerçekte elde edilemeyecek bilgilere ulaşılabildiği ve mekanizmanın daha fazla aydınlatılabildiği anlaşılmıştır.

9. ÖNERİLER

Bu tez kapsamında farklı katkı maddeleri ve yeni sentezlenen bileşiklerin oluşturdukları kompozitlerin hidrojen depolama kapasiteleri ve karakteristikleri belirlenerek hidrojenin depolanması sorunu, depolayıcıların katkılanarak kompozitlerinin hazırlanması yaklaşımıyla çözülmeye çalışılmıştır. Benzetimlerle elde edilen teorik sonuçlar hidrojenin nasıl bir süreçle depolandığının aydınlatılmasında faydalı olmuştur.

Elde edilen kompozitlerin tek başına hidrojen depolama performansına bakılarak büyük ölçekli kullanılabilirliklerine karar verilmemelidir. Aynı zamanda nerelerde ve ne amaçla kullanıldığına da bakılmalıdır. Örneğin depolama alanının problem olduğu uzay araştırmaları için en küçük depolama alanında en fazla hidrojen depolanmak istenmektedir ve böyle bir uygulama için depolanan hidrojen miktarı/depolayıcı hacmi göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer yandan alan ve hacimin problem olmadığı hidrojen depolama uygulamalarında kütlece yüzde hidrojen depolama değerlerine göre kıyas yapmak daha doğru olacağı ZOMOF-3 ve platin yüklü aktif karbon kompozitlerinin birim litre depolayıcı için depolanan hidrojen miktarlarının kıyasından anlaşılmaktadır.

Elde edilen sonuçlar neticesinde ticari hidrojen depolayıcı tüp tasarımı imalatı ve MOF yapılı adsorban ve kompozitlerinin dolgu maddesi olarak kullanılması sonucu kapasite üzerindeki etkisinin incelenmesi çalışması alternatif enerji sisteminin yol almasında faydalı olacaktır.

Hidrojen adsorpsiyonu için gözenekli malzemelerle hazırlanacak olan kompozitlerin matriks malzemesinin hangi gözenek dağılımında olacağının belirleneceği bir çalışma gelecekte yapılması muhtemel çalışmalardandır. Gelecekte yapılması muhtemel bu çalışma ile matriks malzemesi ile hangi tür katkı maddelerinin uygun olabileceği incelenerek uygun boşluklu yapıya sahip matriks malzemesi kullanılarak gözeneklerde tıkanma, diğer deyişle hidrojen depolama kapasitesinde düşüş görülmeden çalışmalar yol alabilecektir.

Daha önce bahsedilen polarlık ve moleküllerin sahip oldukları şarjın katkı maddeleri ile nasıl değiştiği ve hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki etkisinin inceleneceği bir çalışma önerilebileceği gibi kompozit çalışmalarında katkı maddesinin seçimi için kriterlerin belirlenmesi ve aydınlatılması konusunda önerilecek çalışma için tezdeki bulgular faydalı olabileceği anlaşılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyonla hidrojenin yaygın olarak depolanabilmesi için adsorban ve depolama sisteminin seri üretime uygun hale getirilmesi, büyük ölçekli uygulamalar için çıkmazların çözümlenmesi gerekmektedir. Büyük ölçekli adsorban hazırlanması tekniği, büyük ölçek tüp tasarımı ve adsorbanın doldurulması gibiproblemler detaylıca irdelenmelidir.

Hidrojen depolama sistemi için düşük sıcaklıklarda daha yüksek depolama performansı gösteren fiziksel adsorpsiyon sisteminin en büyük sorunlarından biri olan ısı aktarımı problemidir. Isı aktarımının yavaş olduğu fiziksel adsorplayıcıların, ısısal olarak dengeye gelmesinin yavaş olmasından dolayı depolama sisteminin dolum/boşaltım süreleri ve kinetiği olumsuz etkilenmektedir. Dolayısı ile bu problem değişik tasarımlarla giderilmelidir.

- Maddeler içerisindeki katkı maddelerinin (spillover) şarj özellikleri ile gözeneklilik arasındaki ilişkinin aydınlatılması gerekmektedir.
- Farklı bileşimdeki yeni bileşiklerle uygun katkı maddeleri kullanılarak gözenek dağılımı ve katkı maddesi arasında ki ilişki aydınlatılmalıdır.
- Büyük ölçekli uygulamalar için kullanılacak olan depolayıcıların seri üretim problemleri çözümlenmelidir.
- Fiziksel adsorpsiyonla hidrojenin depolandığı sistemler için ticari uygulamalardaki en büyük problem olan ısı transferi problemi çözümlenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Goltsov, V. A. and Veziroglu, T. N. (2001). From hydrogen economy to hydrogen civilization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(9), 909-915.
2. Veziroglu, T. N. (2005). *Dünya Barışı İçin Türkiye Dünya Barışı İçin Hidrojen* (İkinci Baskı). Türkiye: Kaynak Yayınları, 0-503.
3. İnternet: ESDH. ESDH-Çalışmalarımız Economy and Strategy Consultancy Services. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.esdh.com.tr%2Fc%2Falismalarimiz.html&date=2015-12-08>, Son Erişim Tarihi: 08.12.2015.
4. United Nations. (2011). Promotion of New and Renewable Sources of Energy. *Sixty-Sixth Session Provisional Agenda*, Brussel, 1-24.
5. Directorate-General for Energy. (2009). EU energy trends to 2030. *European Commission*, Brussel, 1-124.
6. European Commission. (2011). EU Transport in Figures, Statical Pocketbook. *European Commission*, Brussel, 1-77.
7. Tmmob makina mühendisleri odası, (2012). *Dünyada ve Türkiye'de Enerji Verimliliği* (MMO/589). Türkiye:MMO, 1-141.
8. Yaghi, O. M., and Li, Q. (2009). Reticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy. *MRS Bulletin*, 34, 682-690.
9. Berger, B. J. and Swisher, J. H. (1980). Division of energy storage systems. *U.S. Department of Energy, ACS Symposium Series*, 116.
10. Wiberg, E., Wiberg, N., and Holleman, A. F. (2001). *Inorganic Chemistry* (First edition), California: Academic Press, 1-1884.
11. Lide, D. R. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Eightysixth edition). Florida: CRC Press, 315-330.
12. Zock, P. L. and Katan, M. B. (1992). Hydrogenation alternatives: effects of trans fatty acids and stearic acid versus linoleic acid on serum lipids and lipoproteins in humans. *The Journal of Lipid Research*, 33, 399-410.
13. El-Kaddah, N. and Ezz, N. Y. (1973). Thermal desulphurization of ultra-high-sulphur petroleum coke. *Fuel*, 52(2), 128-129.
14. Beachem, C. D. (1972). A new model for hydrogen-assisted cracking. *Metallurgical Transactions*, 3(2), 441-455.

15. Masuhara, N., Doyle, J. M., Sandberg, J. C., Klappner, D., Greytak, T., Hess, H. F. and Kochansski, G. P. (1988). Evaporative cooling of spin-polarized atomic hydrogen. *Physical Review Letters*, 61, 935-938.
16. Ozturk, Z., Kose, D. A., Asan, A. and Sekizkardes, A. K. (2010, May). *As an energy carrier hydrogen and hydrogen carrier metal organic frameworks*. Paper presented at International Conference on Clean Energy (ICCI-2010), N. Cyprus.
17. Raissi, T. and Block, D. L. (2004). Hydrogen: automotive fuel of the future. *IEEE Power & Energy Magazine*, 2(6), 40-45.
18. Lee, S. J., Mukerjee, E. A., Ticianelli, E. A. and McBreen, J. (1999). Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 44(19), 3283-3293.
19. Açıkgöz, V. (2009). Geleceğin enerjisi: hidrojen. *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 173, 34-36.
20. İnternet: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. Hydrogen Production: Natural Gas Reforming. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fenergy.gov%2Ffeed%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-natural-gas-reforming&date=2015-12-08>, Son Erişim Tarihi: 08.12.2015.
21. Li, Y., Fu, Q. and Flytzani-Stephanopoulos, M. (2000). Low temperature water gas shift reaction over Cu- and Ni- loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(3), 179-191.
22. York, A. P., Xiao, T. and Green, M. L. (2003). Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22(3-4), 345-358.
23. Corbo, P. and Migliardini, F. (2007). Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(1), 55-66.
24. Wendt, H. and Plazak, V. (1991). Hydrogen production by water electrolysis. *Kerntechnik*, 56(1), 22-28.
25. Ulusoy, I., Uzunoglu, A., Ata, A., Ozturk, O. and Ider, M. (2009). Hydrogen generation from alkaline solutions of methanol and ethanol by electrolysis. *ECS Transactions*, 19(10), 77-94.
26. Mueller-Langer, F., Tzimas, E., Kaltschmitt, M. and Peteves, S. (2007). Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16), 3797-3810.
27. Lee, K. K., Han, G. Y., Yoon, K. J. and Lee, B. K. (2004). Thermocatalytic hydrogen production from the methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, 1(93-95), 81-86.

28. Ashik, U. P., Daud, W. W. and Abbas, H. F. (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 221-256.
29. Das, D. and Veziroğlu, T. N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(1), 13-28.
30. Melis, A. and Happe, T. (2001). Hydrogen production, green algae as a source of energy. *Plant Physiology*, 127, 740-748.
31. Hallenbeck, P. C. and Benemann, J. R. (2002). Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11-12), 1185-1193.
32. Baykara, S. Z. (2004). Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(14), 1451-1458.
33. Roeb, M., Stattler, C., Klüser, R., Monnerie, N., Oliveira, L., Konstandopoulos, A. G., Agrafiotis, C., Zaspalis, V. T., Nalbandian, L., Steele, A. and Stobbe, P. (2006). Solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides. *Journal of Solar Energy Engineering*, 128, 125-133.
34. White, C. M., Steeper, R. R. and Lutz, A. E. (2006). The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(10), 1292-1305.
35. Steele, B. H., and Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414, 345-352.
36. Larminie, J. and Dicks, A. (2003). *Fuel Cell Systems Explained* (Second edition). Chichester: Wiley, 1-428.
37. Huang, Z. M., Su, A., Hsu, C. J. and Liu, Y. C. (2014). A high-efficiency, compact design of open-cathode type PEMFCs with a hydrogen generation system. *Fuel*, 122, 76-81.
38. Delhomme, B., Lanzini, A., Ortigoza-Villalba, G. A., Nachev, S., Rango, P., Santralli, M., Marty, P. and Leone, P. (2013). Coupling and thermal integration of a solid oxide fuel cell with a magnesium hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4740-4747.
39. Terayama, T., Nagata, S., Tanaka, Y., Momma, A., Kato, T. and Yamamoto, A. (2013). Improvement of SOFC system efficiency by incorporating thermoelectric power generation heat exchanger. *ECS Transactions*, 57(1), 2627-2636.
40. Basu, S. (2007). *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology* (First edition). New Delhi: Springer, 1-266.

41. Blomen, L. J. and Mugerwa, M. N. (1993). *Fuel Cell Systems* (First edition). New York: Springer, 1-463.
42. Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook* (First edition). Florida: CRC Press, 1-360.
43. Kreuer, K. D. (2013). *Fuel Cells* (First edition). Stutgard: Springer, 1-790.
44. Graetz, J. (2008). New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38, 73-82.
45. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121-1140.
46. Compressed Gas Association, (2003). *Handbook of Compressed Gases* (Fourth edition). Virginia: Kluwer Academic Publishers, 395-407.
47. İnternet: Wong J. Compressed Hydrogen Infrastructure Program ("CH2IP"). URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fenergy.gov%2Fenergy%2Ffuelcells%2Fhydrogen-production-natural-gas-refining&date=2015-12-08>, Son Erişim Tarihi: 08.12.2015.
48. Yadav, M. and Xu, Q. (2012). Liquid-phase chemical hydrogen storage materials. *Energy & Environmental Science*, 5(12), 9698-9725.
49. Sakintuna, B., Darkrim, F. L. and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121-1140.
50. Soloveichik, G. L. (2007). Metal borohydrides as hydrogen storage materials. *Materials Matters*, 2(2), 11-17.
51. Weitkamp, J., Fritz, M. and Ernst, S. (1995). Zeolites as media for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(12), 967-970.
52. Musyoka, N. M., Ren, J., Langmi, H. W., Rogers, D. E., North, B. C., Mathe, M. and Bessarabov, D. (2015). Synthesis of templated carbons starting from clay and clay-derived zeolites for hydrogen storage applications. *International Journal of Energy Research*, 39(4), 494-503.
53. Ijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
54. Lee, D. J., Li, Q., Kim, H. and Lee, K. (2012). RepARATION of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 169-177.

55. Nguyen, L. T., Nguyen, T. T., Nguyen, K. D. and Phan, N. T. (2012). Metal–organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction. *Applied Catalysis A: General*, 1(425-426), 44-52.
56. Mishra, P., Edubilli, S., Mandal, B. and Gumma, S. (2013). Adsorption of CO₂, CO, CH₄ and N₂ on DABCO based metal organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 75-80.
57. Batten, S., Champness, N. R., Chen, X. M., Martinez, J. G., Kitagawa, S., Ohrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P. and Reedijk, J. (2012). Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *Crystal Engineering Communications*, 14, 3001-3004.
58. Yaghi, O. M. and Li, H. (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of American Chemical Society*, 117, 10401-10402.
59. Wei, W., Xia, Z., Wei, Q., Xie, G., Chen, S., Qiao, C., Zhang, G. and Zhou, C. (2013). A heterometallic microporous MOF exhibiting high hydrogen uptake. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 20-26.
60. Carballo, R., Covelo, B., Ezequiel, M., Vazquez-Lopez, E. M., Garcia-Martinez, E., Castineiras, A. and Niclos, J. (2005). Mixed-ligand complexes of zinc(II) with α -hydroxycarboxylates and aromatic N-N donor ligands: synthesis, crystal structures and effect of weak interactions on their crystal packing. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631, 785-792.
61. Wang, X. L., Chen, Y. Q., Liu, G. C., Zhang, J. X., Lin, H. Y. and Chen, B. K. (2010). Extended structures of three new coordination polymers based on 1,10-phenanthroline derivatives and 1,4-benzenedicarboxylate mixed ligands: preparation, structural characterization and properties. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 773-778.
62. Louis, B., Detoni, C., Carvalho, N. M., Duarte, C. D. and Antunes, O. A. (2009). Cu(II) bipyridine and phenantroline complexes: tailor-made catalysts for the selective oxidation of tetralin. *Applied Catalysis A: General*, 360, 218-225.
63. Varga, M. D., Costa, R., Reina, R., Nunez, A., Maestro, M. A. and Mahia, J. (2003). Iron carbonyl complexes of heterocyclic α -diimines: systematic synthesis, crystal structures of [Fe(CO)₃(L)] and [Fe₂(CO)₇(L)](L=2,2'-bipyridine and 1,10-phenantroline), and their AIM analysis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 677, 101-117.
64. Melnik, M., Potocnak, I., Macaskova, L., Miklos, D. and Holloway, C. E. (1996). Spectral study of copper(II) flufenamates: crystal and molecular structure of bis(flufenamato)di(N,N-diethylnicotinamide)di(aqua)copper(II). *Polyhedron*, 15(13), 2159-2164.

65. Hokelek, T. and Necefoglu, H. (1996). Bis(-4-hydroxybenzoato-O:O')bis[(N,N-diethylnicotinamide-N1)(4-hydroxybenzoato-O)zinc(II)] dihydrate. *Acta Crystallographica*, 52(5), 1128-1131.
66. Icbudak, H., Heren, Z., Kose, D. A. and Necefoglu, H. (2004). bis (nicotinamide) and bis (N,N-diethyl nicotinamide) p -hydroxybenzoate complexes of Ni(II), Cu(II) And Zn(II). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 837-851.
67. Koman, M., Melnik, M. and Glowiak, T. (2006). Structure, spectral and magnetic behaviour of copper(niflumato)₂(N,N-diethylnicotinamide)₂. *Journal of Coordination Chemistry*, 44(1-2), 133-139.
68. Zheng, C., Ren, H., Cui, Z., Chen, F. and Hong, G. (2009). Synthesis and characterization of nano-scale terbium (III)-trimesic acid (TMA) - 1,10 phenanthroline (phen) luminescent complex. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 333-336.
69. Qin, C., Wang, X. L. and Wang, E. B. (2008). catena-Poly[[[(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid)(1,10-phenanthroline)cadmium(II)]--oxalato] 1H-benzotriazole solvate monohydrate]. *Acta Crystallographica Section C*, 64(2), 73-75.
70. Che, G. B., Wang, S. S., Zha, X. L., Li, X. Y., Liu, C. B., Zhang, X. J., Xu, Z. L. and Wang, Q. W. (2013). Syntheses, structures, and photoluminescence of a series of d(10) coordination complexes from N,N '-bidentate imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid. *Inorganica Chimica Acta*, 394, 481-487.
71. Wang, L., Ni, L. and Yao, J. (2012). Synthesis, structures and fluorescent properties of two novel lanthanide [Ln=Ce(III), Pr(III)] coordination polymers based on 1,3-benzenedicarboxylate and 2-(4-methoxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline ligands. *Solid State Sciences*, 14, 1361-1366.
72. Derikvand, Z., Talei, G. R., Aghabozorg, H., Olmstead, M. M., Azadbakht, A., Nemati, A. and Gharamaleki, J. A. (2010). Synthesis, crystal structure, spectroscopic, electrochemical and antimicrobial properties of Cu(II) complex with the mixed ligands of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Chinese Journal of Chemistry*, 28(11), 2167-2173.
73. Wang, Y., Wang, Z., Yan, C. and Jin, L. (2004). Hydrothermal synthesis and structure of new lanthanide coordination polymers with dicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, 692, 177-186.
74. Chen, B. L., Mok, K. F., Ng, S. C., Feng, Y. L. and Liu, S. X. (1998). Synthesis, characterization and crystal structures of three diverse copper (II) complexes with thiophene-2,5-dicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline. *Polyhedron*, 17(23-24), 4237-4247.
75. Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R. and Yaghi, O. M. (2007). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64(36), 8553-8557.

76. Maurya, R. C., Patel, P. and Rajput, S. (2006). Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Sm(III), and U(VI)O₂, with a schiff base derived from the sulfa drug sulfamerazine and 2,2'-bipyridine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(5), 801-816.
77. Zhuang, J. L., Ceglarek, D., Pethuraj, S. and Andreas, T. (2011). Rapid room-temperature synthesis of metal-organic framework HKUST-1 crystals in bulk and as oriented and patterned thin films. *Advanced Functional Materials*, 21(8), 1442-1447.
78. Patil, A. R., Donde, K. J., Raut, S. S., Patil, V. R. and Lokhande, R. S. (2012). Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligand Co(II) complexes of schiff base 2-amino-4-nitrophenol-n-salicylidene with some amino acids. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(2), 1413-1425.
79. Anacona, J. R. and Lopez, M. (2012). Mixed-ligand nickel(II) complexes containing sulfathiazole and cephalosporin antibiotics: synthesis, characterization, and antibacterial activity. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 1-8.
80. Patel, R. N., Singh, A., Shukla, K. K., Patel, D. K. and Sondhiya, V. P. (2010). Synthesis and characterization of a new nickel (II) mixed ligand complex with 2-(2'-pyridil) benzotiazol. *Indian journal of Chemistry*, 49, 1601-1606.
81. Pachfule, P., Das, R., Poddar, P. and Banerjee, R. (2011). Solvothermal synthesis, structure, and properties of metal organic framework isomers derived from a partially fluorinated link. *Crystal Growth and Design*, 11, 1215-1222.
82. Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P. and Dong, J. (2009). Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1377-1382.
83. Saha, D., Wei, Z. and Deng, S. (2008). Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7479-7488.
84. Yang, J., Zhao, Q., Li, J. and 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*, 130(1-3), 174-179.
85. Blanita, G., Lupu, D., Lazar, M., Biris, A. R., Pascalau, V., Ardelean, O., Coldea, I., Misan, I., Popenececu, G., and Vlassa, M. (2009). The effect of solution/free volume ratio on the MOF-5 characteristics. *Journal of Physics: Conference Series*, 182(1), 1-2.
86. Vakiti, R. K. (2012). *Hydro/Solvothermal Synthesis, Structures and Properties of Metal-Organic Frameworks Based on S-Block Metals* (Master dissertation, Western Kentucky University, 2012). Master Theses & Reports, 1-91.
87. Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. and Chen, B. (2012). Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, ACS, 112, 1126-1162.

88. Lee, S. Y. and Park, S. J. (2011). Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-organic frameworks-5. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8381-8387.
89. Ardelean, O., Blanita, G., Borodi, G., Mihet, M., Coros, M. and Lupu, D. (2012). On the enhancement of hydrogen uptake by IRMOF-8 composites with Pt/carbon catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 7378-7384.
90. Cakan, R. D., Morcrette, M., Nouar, F., Davoisne, C., Devic, T., Gonbeau, D., Dominiko, R., Serre, C., Ferey, G. and Tasacon, J. M. (2011). Cathode composites for Li-S batteries via the use of oxygenated porous architectures. *Journal of American Chemical Society*, 133, 16154-16160.
91. Prosanth, K. P., Rallapalli, P., Raj, M. C., Bajaj, H. C. and Jarsa, R. V. (2011). Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metalorganic framework. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), 7594-7601.
92. Yang, S. J., Cho, J. H., Nahm, K. S. and Park, C. R. (2010). Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT@MOF-5 hybrid composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 13062-13067.
93. Xiang, Z., Hu, Z., Yang, W. and Cao, D. (2011). Lithium doping on metal-organic frameworks for enhancing H₂ Storage. *International journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 946-950.
94. Wang, C. Y., Tsao, C. S., Yu, M. S., Liao, P. Y., Chung, T. Y., Wu, H. C., Miller, M. A. and Tzeng, Y. R. (2010). Hydrogen storage measurement, synthesis and characterization of metal-organic frameworks via bridged spillover. *Journal of Alloys and Compounds*, 492, 88-94.
95. Fahra, O. K., Yazaydin, A. O., Eryazici, I., Malliakas, C. D., Hauser, B. G., Kanatzidis, M. G., Nguyen, S. T., Snurr, R. Q. and Hupp, J. T. (2010). De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nature Chemistry* 2, 834, 944-948.
96. Sumida, K., Her, J. H., Dinca, M., Murray, L. J., Schloss, J. M., Pierce, C. J., Thompson, B. A., Fitzgerald, S. A., Brown, C. M. and Long, J. R. (2011). Neutron scattering and spectroscopic studies of hydrogen adsorption in Cr₃(BTC)₂—A metal-organic framework with exposed Cr²⁺ sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 8414-8421.
97. Ma, L., Mihalcik, D. J. and Lin, W. (2009). Highly porous and robust 4,8-connected metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Journal of American Chemical Society*, 131(13), 4610-4612.
98. Zhang, S. M., Chang, Z., Hu, T. L., and Bu, Z. H. (2010). New three-dimensional porous metal organic framework with tetrazole functionalized aromatic carboxylic acid:

- synthesis, structure, and gas adsorption properties. *Inorganic Chemistry*, 49(24), 11581-11586.
99. Lee, Y. G., Moon, H. R., Cheon, Y. E. and Suh, M. P. (2008). A Comparison of the H₂ sorption capacities of isostructural metal–organic frameworks with and without accessible metal sites: [$\{Zn_2(abtc)(dmf)_2\}_3$] and [$\{Cu_2(abtc)(dmf)_2\}_3$] versus [$\{Cu_2(abtc)\}_3$]. *Angewandte*, 47(40), 7741-7745.
 100. Rowsell, J. L. C. and Yaghi, O. M. (2006). Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal–organic frameworks. *Journal of American Chemical Society*, 128(4), 1304-1315.
 101. Chen, B., Ockwig, N. E., Millward, A. R., Contreras, D. S. and Yaghi, O. M. (2005). High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites. *Angewandte*, 44(30), 4745-4749.
 102. Yan, Y., Lin, X., Yang, S., Blake, A. J., Dailly, A., Champness, N. R., Hubberstey, P. and Schröder, M. (2009). Exceptionally high H₂ storage by a metal–organic polyhedral framework. *Chemical Communications*, 9, 1025-1027.
 103. Sun, D., Ma, S., Ke, Y., Collins, D. J. and Zhou, H. C. (2006). An interweaving MOF with high hydrogen uptake. *Journal of American Chemical Society*, 128(12), 3896-3897.
 104. Yuan, D., Zhao, D., Sun, D. and Zhou, H. C. (2010). An isorecticular series of metal–organic frameworks with dendritic hexacarboxylate ligands and exceptionally high gas-uptake capacity. *Angewandte*, 49(31), 5357-5361.
 105. Prasad, T. K., Hong, D. H. and Suh, M. P. (2010). High gas sorption and metal-ion exchange of microporous metal–organic frameworks with incorporated imide groups. *Chemistry - A European Journal*, 16(47), 14043-14050.
 106. Wong-Foy, A. G., Lebel, O. and Matzger, A. J. (2007). Porous crystal derived from a tricarboxylate linker with two distinct binding motifs. *Journal of American Chemical Society*, 129(51), 15740-15741.
 107. Lee, J. Y., Pan, L., Kelly, S. P., Jagiello, J., Emge, T. J. and Li, J. (2005). Achieving high density of adsorbed hydrogen in microporous metal organic frameworks. *Advanced Materials*, 17(22), 2703-2706.
 108. Lee, J. Y., Olson, D. H., Pan, L., Emge, T. J. and Li, J. (2007). Microporous metal–organic frameworks with high gas sorption and separation capacity. *Advanced Functional Materials*, 17(8), 1255-1262.
 109. Jia, J., Lin, X., Wilson, C., Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Walker, G., Cussen, E. J. and Schröder, M. (2007). Twelve-connected porous metal–organic frameworks with high H₂ adsorption. *Chemical Communications*, 8, 840-842.

110. Xue, M., Ma, S., Jin, Z., Schaffino, R. M., Zhu, G. S., Lobkovsky, E. B., Qui, S. L. and Chen, B. (2008). Robust metal–organic framework enforced by triple-framework interpenetration exhibiting high H₂ storage density. *Inorganic Chemistry*, 47(15), 6825-6828.
111. Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H. and Kim, K. (2005). Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials. *Chemistry - A European Journal*, 11(12), 3521-3529.
112. Farha, O. K., Spokoyny, A. M., Mulfort, K. L., Hawthorne, M. F., Mirkin, C. A. and Hupp, J. T. (2007). Synthesis and hydrogen sorption properties of carborane based metal–organic framework materials. *Journal of American Chemical Society*, 129(42), 12680-12681.
113. Ohta, H., Kobayashi, H., Hara, K. and Fukuoka, A. (2011). Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts. *Chemical Communications*, 47(44), 12209-12211.
114. Kim, J., McNamara, N. D., Her, T. H. and Hicks, C. J. (2013). Carbothermal reduction of Ti-modified IRMOF-3: an adaptable synthetic method to support catalytic nanoparticles on carbon. *ACS Applied Materials Interfaces*, 5, 11479-11487.
115. Luzan, S. M. and Talyzin, A. V. (2010). Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 201-205.
116. Zhou, H., Liu, X., Zhang, J., Yan, X., Liu, Y. and Yuan, A. (2014). Enhanced room-temperature hydrogen storage capacity in Pt-loaded graphene oxide/HKUST-1 composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(5), 2160-2167.
117. Yang, S. J., Choi, J. Y., Chae, H. K., Cho, J. H., Nahm, K. S. and Park, R. C. (2009). Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite. *Chemistry of Materials*, 21(9), 1893-1897.
118. Guo, Z., Cheng, K. J., Hu, Z., Zhang, M., Xu, Q., Kang, Z. and Zhao, D. (2014). Metal-organic frameworks (MOFs) as precursors towards TiO_x/C composites for photodegradation of organic dye. *RSC Advances*, 4, 34221-34225.
119. Ozturk, Z., Ozkan, G., Asan, A. and Kose, D. A. (2015). Combined experimental and theoretical investigation of characterization and hydrogen storage properties of Zn(II) based complex and composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(17), 5907-5915.
120. Wang, L. and Yang, R. T. (2008). New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover – a review. *RSC, Energy and Environmental Science*, 1, 268-279.
121. Rallapalli, P. B., Raj, M. C., Patil, D. V., Prasanth, K. P., Somani, R. S. and Bajaj, H. C. (2011). Activated carbon @ MIL-101(Cr): a potential metal-organic framework

- composite material for hydrogen storage. *International Journal of Energy Research*, 37(7), 746-753.
122. Yang, S. J., Cho, J. H., Nahm, K. S. and Park, C. R. (2010). Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT@MOF-5 hybrid composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(23), 13062-13067.
 123. Rao, D., Lu, R., Xiao, C., Kan, E. and Deng, K. (2011). Lithium-doped MOF impregnated with lithium-coated fullerenes: a hydrogen storage route for high gravimetric and volumetric uptakes at ambient temperatures. *Chemical Communications*, 47, 7698-7700.
 124. McNaught, A. D. and Wilkinson, A. (1997). *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology* (Second edition). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1-464.
 125. Choy, K. K., McKay, G. and Porter, J. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71.
 126. Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V. and Katayama M. (2003). *Surface Science, An Introduction* (First edition). Berlin: Springer, 1-194.
 127. Luth, H. (1993). *Surfaces and interfaces of solids* (Second edition). Berlin; New York: Springer Verlag, 1-489.
 128. Jones, J. E. L. (1924). On the Determination of molecular fields. II. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738), 463-477.
 129. Donohue, M. D. and Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1(276-77), 137-152.
 130. von Helmholtz, R. (1886). Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen. *Annalen der Physik*, 263(4), 508-543.
 131. Thompson, W. (1871). On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Philosophical Magazine*, 42(282), 448-452.
 132. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
 133. Lippens, B. C. and de Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319-323.
 134. Orio, M., Pantazis, D. A. and Neese, F. (2009). Density Functional Theory. *Photosynthesis Research*, 102(2), 443-453.
 135. Nguyen, C. and Do, D. D. (2001). The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39, 1327-1336.

136. Levine, I. N. (1991). *Quantum Chemistry* (Fourth edition). New Jersey: Englewood Cliffs, 439-441.
137. Parr, R. G. (1990). On the genesis of a theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 37(4), 327-347.
138. Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rendiconti Lincei*, 6, 602-607.
139. Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548.
140. Parr, R. G. (1983). Density Functional Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 34, 631-656.
141. Fischer, F. C. (1987). General Hartree-Fock program. *Computer Physics Communication*, 43(3), 355-365.
142. Anderson, H. L. (1986). Metropolis, Monte Carlo and the MANIAC. *Los Alamos Science*, 14, 96-108.
143. Binder, K. (1995). *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics* (Second edition). New York: Springer, 1-420.
144. Israelachvili, J. N. (1992). *Intermolecular and Surface Forces* (Third edition). San Diego: Academic Press, 1-704.
145. Ozturk, Z., Baykasoglu, C., Celebi, A. T., Kirca, M., Mugan, A. and To, A. (2015). Hydrogen storage in heat welded random cnt network structures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 403-411.
146. Thompson, D., Hermes, J. P., Quinn, A. J. and Mayor, M. (2012). Scanning the Potential energy surface for synthesis of dendrimer-wrapped gold clusters: design rules for true single-molecule nanostructures. *ACS Nano*, 6(4), 3007-3017.
147. Homeyer, N. and Gohlke, H. (2012). Free Energy calculations by the molecular mechanics Poisson–Boltzmann Surface area method. *Molecular Informatics*, 31(2), 114-122.
148. Hehre, W., Stewart, J. R. and Pople, J. A. (1969). Self-consistent molecular-orbital methods. 1. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 51(6), 2657-2664.
149. Dunning, Jr, T. H. and Hay, P. J. (1977). *Modern Theoretical Chemistry* (Third edition). New York: Plenum, 1-315.

150. Dunning, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90(2), 1007-1023.
151. Rappe, A. K., Smedley, T. A. and Goddard, III W. A. (1981). The shape and Hamiltonian consistent (SHC) effective potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 85(12), 1662-1666.
152. Stevens, W. J., Basch, H. and Krauss, M. (1984). Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis-sets for the 1st-row and 2nd-row atoms. *Journal of Physical Chemistry*, 81, 6026-6033.
153. Stevens, W. J., Krauss, M., Basch, H. and Jasien, P. G. (1992). Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis-sets for the 3rd-row, 4th-row, and 5th-row atoms. *Canadian Journal of Chemistry*, 70, 612-630.
154. Cundari, T. R. and Stevens, W. J. (1993). Effective core potential methods for the lanthanides. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5555-5565.
155. Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics*, 82, 270-283.
156. Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 82, 299-310.
157. Wadt, W. R. and Hay, P. J. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements Na to Bi. *Journal of Chemical Physics*, 82, 284-298.
158. Fuentealba, P., Preuss, H., Stoll, H. and Szentpaly, L. V. (1982). A proper account of core-polarization with pseudopotentials - single valence-electron alkali compounds. *Chemical Physics Letters*, 89, 418-422.
159. Stoll, H., Fuentealba, P., Schwerdtfeger, P., Flad, J., Szentpaly, L. V. and Preuss, H. (1984). Cu and Ag as one-valence-electron atoms - CI results and quadrupole corrections of Cu₂, Ag₂, CuH, and AgH. *Journal of Chemical Physics*, 81, 2732-2736.
160. Bauschlicher, C. W. and Partridge, H. (1995). The sensitivity of B3LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD(T) and B3LYP. *Chemical Physics Letters*, 240(5-6), 533-540.
161. Perdew, J. P., Burke, K. and Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533-16539.
162. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865.

163. Hammer, B., Hansen, L. B. and Norskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59, 7413.
164. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244.
165. Shalaby, E. M., Girgis, A. S., Moustafa, A. M., ElShaabiny, A. M., El-Gendy, B. E. M., Mabied, F. A. and Farag, I. S. A. (2014). Regioselective synthesis, stereochemical structure, spectroscopic characterization and geometry optimization of dispiro[3H-indole-3, 20. *Journal of Molecular Structure*, 1075, 327-334.
166. Choi, J. H., Choi, Y. J., Lee, J. W., Shin, W. H. and Kang, J. K. (2009). Tunability of electronic band gaps from semiconducting to metallic states via tailoring Zn ions in MOFs with Co ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 628-637.
167. Civalleri, B., Napoli, F., Noel, Y., Roetti, C. and Dovesi, R. (2006). Ab-initio prediction of materials properties with Crystal: MOF-5 as a case study. *Crystal Engineering Communications*, 8, 364-371.
168. Harris, K. D., Tremayne, M., Lightfoot, P. and Bruce, P. G. (1994). Crystal Structure determination from powder diffraction data. *Journal of American Chemical Society*, 116, 3543-3547.
169. Harris, K. D. (1996). Crystal Structure determination from powder diffraction data. *Chemistry of Materials*, 8, 2554-2570.
170. Pawley, G. S. (1981). Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, 14, 357-361.
171. Rietveld, H. M. (1969). A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
172. Jiang, J. G., Jia, L., Yang, B., Xu, H. and Wu, P. (2013). Preparation of interlayer-expanded zeolite from lamellar precursor Nu-6(1) by silylation. *Chemistry of Materials*, 25, 4710-4718.
173. Zeng, C., Lin, G., Zeng, W. and He, W. (2015). Crystal structure and powder X-ray diffraction data for new $\text{Tb}_3\text{CuAl}_3\text{Ge}_2$ compound. *Powder Diffraction*, 30(1), 1-4.
174. Surble, S., Millange, F., Serre, C., Düren, T., Latroche, M., Bourrelly, S., Lienwellyn, P. L. and Ferey, G. (2006). Synthesis of MIL-102, a chromium carboxylate metal-organic framework, with gas sorption analysis. *Journal of American Chemical Society*, 128, 14889-14896.
175. Vlachy, V., Ichiye, T. and Haymet, A. D. (1991). Symmetric associating electrolytes: GCMC simulations and integral equation theory. *Journal of American Chemical Society*, 113(4), 1077-1082.

176. Hastings, W. K. (1970). Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1), 97-109.
177. Sun, H. (1998). COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(38), 7338-7364.
178. Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A. and Skiff, W. M. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of American Chemical Society*, 114(25), 10024-10035.
179. Hill, J. R. and Sauer, J. (1995). Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 2. Aluminosilicates. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(23), 9536-9550.
180. Mayo, S. L., Olafson, B. D. and Goddard, W. A. (1990). DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(26), 8897-8909.
181. Hagler, A. T., Huler, E. and Lifson, S. (1974). Energy Functions for peptides and proteins. I. derivation of a consistent force field including the hydrogen bond from the amide crystals. *Journal of American Chemical Society*, 96, 5319-5327.
182. Grajciar, L., Wiersum, D., Llewellyn, P. L., Chang, J. S. and Nachtigall, P. (2011). Understanding CO₂ adsorption in CuBTC MOF: comparing combined DFT–ab initio calculations with microcalorimetry experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 17925-17933.
183. Stergiannakos, T., Tylianakis, E., Klontzas, E., Trikalitis, P. N. and Froudakis, G. E. (2012). Hydrogen storage in novel Li-doped corrole metal-organic frameworks. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 8359-8363.
184. Yang, Q. and Zhong, C. (2005). Molecular simulation of adsorption and diffusion of hydrogen in metal-organic frameworks. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 11862-11864.
185. Yang, Q. and Zhong, C. (2006). Molecular simulation of carbon dioxide/methane /hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 17776-17783.
186. Martin, M. G. and Siepmann, J. I. (1998). Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 2569-2577.
187. McDaniel, J. G., Li, S., Tylianakis, E., Snurr, R. Q. and Schmidt, J. R. (2015). Evaluation of force field performance for high-throughput screening of gas uptake in metal–organic frameworks. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 3143-3152.

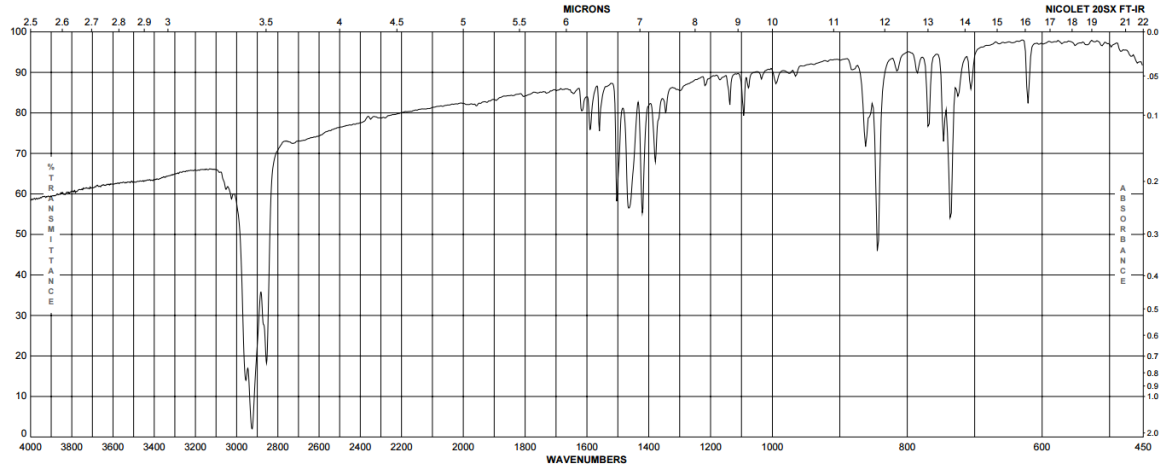
188. Harris, J. G. and Yung, K. H. (1995). Carbon Dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 12021-12024.
189. Pham, T., Forrest, K. A., Hogan, A., Tudor, B., McLaughlin, K., Belof, J. L., Eckert, J. and Space, B. (2014). Understanding Hydrogen sorption in in-soc-MOF: a charged metalorganic framework with open-metal sites, narrow channels, and counterions. *Crystal Growth & Design*, 15, 1460-1471.
190. Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S. and Tirado-Rives, J. (1996). Development and Testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of American Chemical Society*, 118(5), 11225-11236.
191. Belof, J. L., Stern, A. C., Eddaoudi, M. and Space, B. (2007). On the mechanism of hydrogen storage in a metal-organic framework material. *Journal of American Chemical Society*, 129, 15202-15210.
192. Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M. and Montgomery, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11), 1347-1363.
193. Foresman, J. B. and Frisch, A. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, (Second edition). Pittsburgh: Gaussian Inc, 1-274.
194. Ehrenreich, H. and Cohen, M. H. (1959). Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Physical Reviews*, 115(4), 786.
195. Izumi, F. and Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method* (First edition), Oxford: Oxford University Press, 1-308.
196. David, W. I. (1986). Powder diffraction peak shapes. Parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function. *Journal of Applied Crystallography*, 19, 63-64.
197. Yang, S. J., Choi, J. Y., Chae, H. K., Cho, J. H., Nahm, K. S. and Park, C. R. (2009). Preparation and Enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite. *Chemistry of Materials*, 21(9), 1893-1897.
198. Akkermans, R. L., Spenley, N. A. and Robertson, S. H. (2013). Monte Carlo methods in Materials Studio. *Molecular Simulation*, 39(14-15), 1153-1164.
199. Liu, J., Gulp, J. T., Natesakhawat, S., Bockrath, B. C., Zande, B., Sankar, S. G., Garberoglio, G. and Johnson, J. K. (2007). Experimental and Theoretical studies of gas adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: an effective activation procedure. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9305-9313.
200. Fischer, M., Hoffmann, F. and Fröba, M. (2009). Preferred hydrogen adsorption sites in various MOFs-a comparative computational study. *Chemphyschem*, 10(15), 2647-2657.

201. Nakamoto, K. (1997). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B* (First edition). New York: Wiley, 1-328.
202. Kose, D. A., Zumreoglu Karan, B., Sahin, O. and Buyukgungor, O. (2006). Transition metal(II) complexes of vitamin B13 with monodentate orotate(1⁻) ligands. *Journal of Molecular Structure*, 789(1-3), 147-151.
203. Zhao, L., Ren, P., Zhang, Z. J., Fang, M., Shi, W. and Cheng, P. (2009). Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of four mixed-ligands Zn(II) and Cd(II) coordination compounds. *Science in China Series B: Chemistry*, 52(9), 1479-1484.
204. Nishimoto, H., Yoshikuni, T., Uehara, A., Kyuno, E. and Tsuchiya, R. (1978). Preparation of nickel (II) complexes with 2, 3-butanediamines and their thermal octahedral-square planar transformation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(4), 1068-1071.
205. Martins, L. R., Souza, E. T., Fernandez, T. L., de Souza, B., Rachinski, S., Pinheiro, C. B., Faria, R. B., Casellato, A., Machado, S. P., Margrich, A. S. and Scarpellini, M. (2010). Binuclear Cu(II) complexes as catalysts for hydrocarbon and catechol oxidation reactions with hydrogen peroxide and molecular oxygen. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(7), 1218-1229.
206. Ali, M. A., Haroon, C. M., Nazimuddin, M., Majumder, S. M., Tarafder, M. T. and Khair, M. A. (1992). Synthesis, characterization and biological activities of some new nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes of quadridentate SNNS ligands. *Transition Metal Chemistry*, 17(2), 133-136.
207. Naumov, S. (2009). *Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials* (PhD thesis, Leipzig University, 2009). Leipzig, Almany, 1-111.
208. Baerlocher, C., Meier, W. M. and Olson, D. H. (1996). *Atlas of Zeolite Structure Types* (Fifth edition). New York: Elsevier, 1-308.
209. Pedrosa, A. M. G., Souza, M. J. B., Melo, D. M. A. and Araujo, A. S. (2006). Cobalt and nickel supported on HY zeolite: synthesis, characterization and catalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 41, 1105-1111.
210. Inagaki, S., Tekechi, K. and Kubota, Y. (2010). Selective formation of propylene by hexane cracking over MCM-68 zeolite catalyst. *Chemical Communications*, 46, 2662-2664.
211. Petrucci, R. H. (2007). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (Nineth edition). New Jersey: Pearson Prentice Hall, 1-1300.
212. Chen, M. L. and Oh, W. C. (2011). Synthesis and highly visible-induced photocatalytic activity of CNT-CdSe composite for methylene blue solution. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 398.

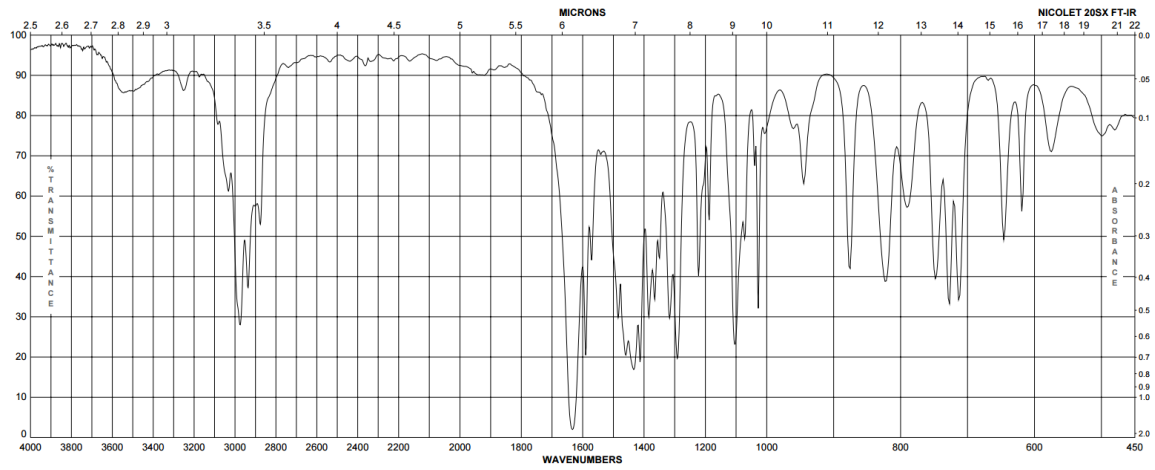
213. Zeynali, S., Ketabi, S. and Aghabozorg, H. R. (2014). Density functional study of hydrogen adsorption on alkali metal doped carbon nanotube. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(5), 1317-1322.
214. Stan, G. and Cole, M. W. (1998). Hydrogen storage in nanotubes. *Journal of low temperature Physics*, 110(1/2), 539-544.
215. Ferrer, P., da Silva, I., Rubio-Zuazo, J. and Castro, G. R. (2014). Synthesis and crystal structure of the novel metal organic framework $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{S})_2$. *Powder Diffraction*, 27(4), 366-370.
216. Tang, Z. T., Bao, J. K., Liu, Y., Sun, Y. L., Ablimit, A., Zhai, H. F., Jiang, H., Feng, C. M., Xu, Z. A. and Cao, G. H. (2015). Unconventional superconductivity in quasi-one-dimensional $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$. (2015). *Physical Review B*, 91(2), 020506(R).
217. Zeng, C., Lin, G., Zeng, W. and He, W. (2015). Crystal structure and powder X-ray diffraction data for new $\text{Tb}_3\text{CuAl}_3\text{Ge}_2$ compound. *Powder Diffraction*, 30(1), 63-66.
218. Frukawa, H. and Yaghi, O. M. (2009). Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for Clean Energy Applications. *Journal of American Chemical Society*, 131, 8875-8883.
219. Latroche, M., Surble, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Llewellyn, P. L. and Lee, J. H. (2006). Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angewandte Chemie*, 45(48), 8227-8231.
220. Xie, L., Liu, S., Gao, C., Cao, R., Cao, J., Sun, C. and Su, Z. (2007). Mixed-Valence Iron(II, III) trimesates with open frameworks modulated by solvents. *Inorganic Chemistry*, 46(19), 7782-7788.
221. Yoon, M., Yang, S., Hicke, C., Wang, E., Geohegan, D. and Zhang, Z. (2007). Calcium as the superior coating metal in functionalization of carbon fullerenes for high-capacity hydrogen storage. *Physical Review Letters*, 100(20), 206806.
222. Li, Y. and Yang, R. T. (2006). Hydrogen Storage in metal-organic frameworks by bridged hydrogen spillover. *Journal of American Chemical Society*, 128(25), 8136-8137.

EKLER

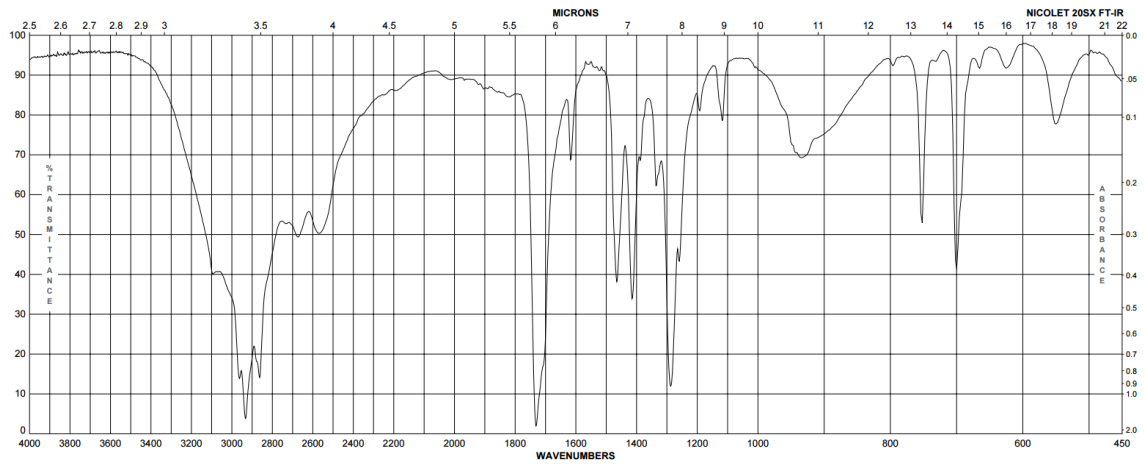
EK-1. Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları



Şekil 1.1. 1,10-fenantrolin örneğinin FT-IR analizi

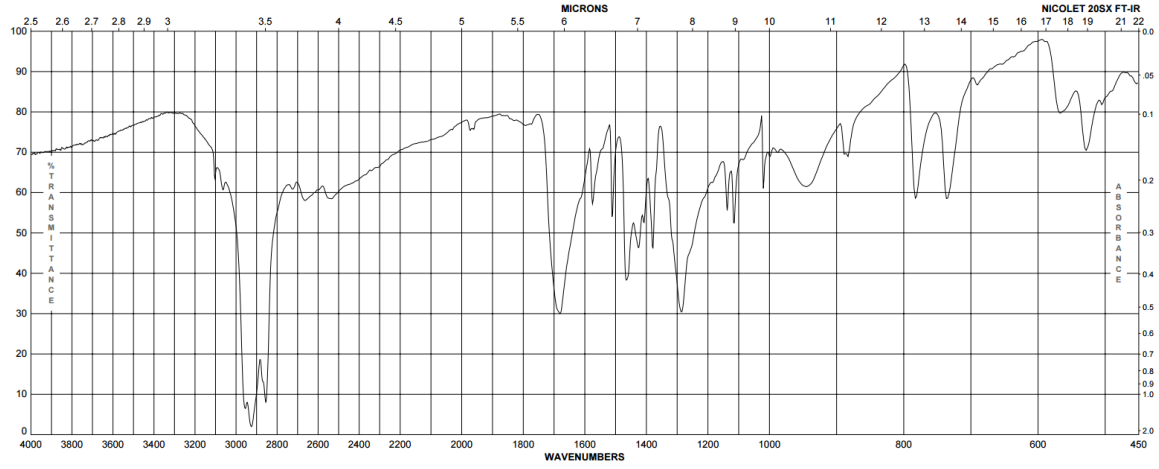


Şekil 1.2. N,N dietil nikotinamid örneğinin FT-IR analizi

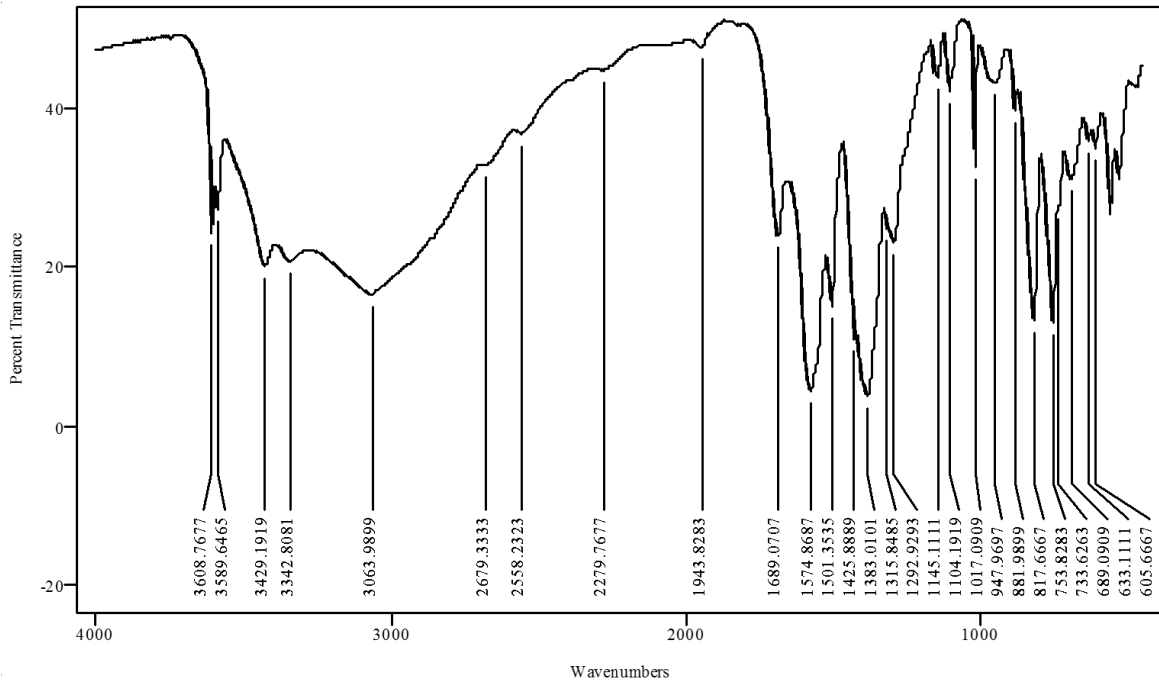


Şekil 1.3. Trimesik asit örneğinin FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

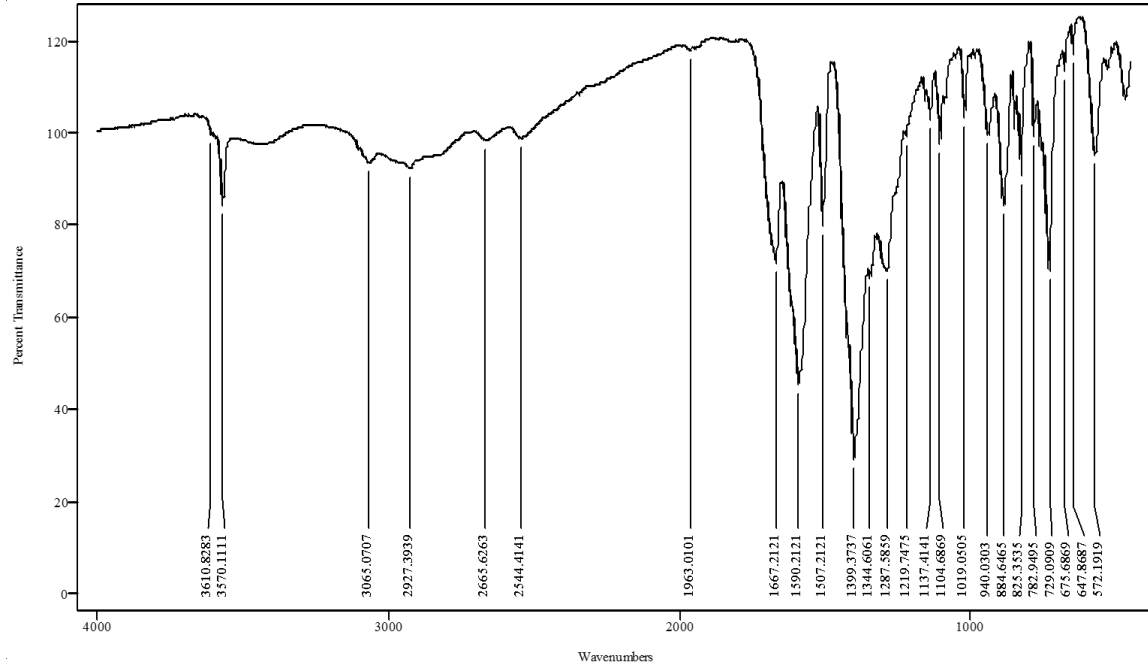


Şekil 1.4. Teraftalik asit örneğinin FT-IR analizi

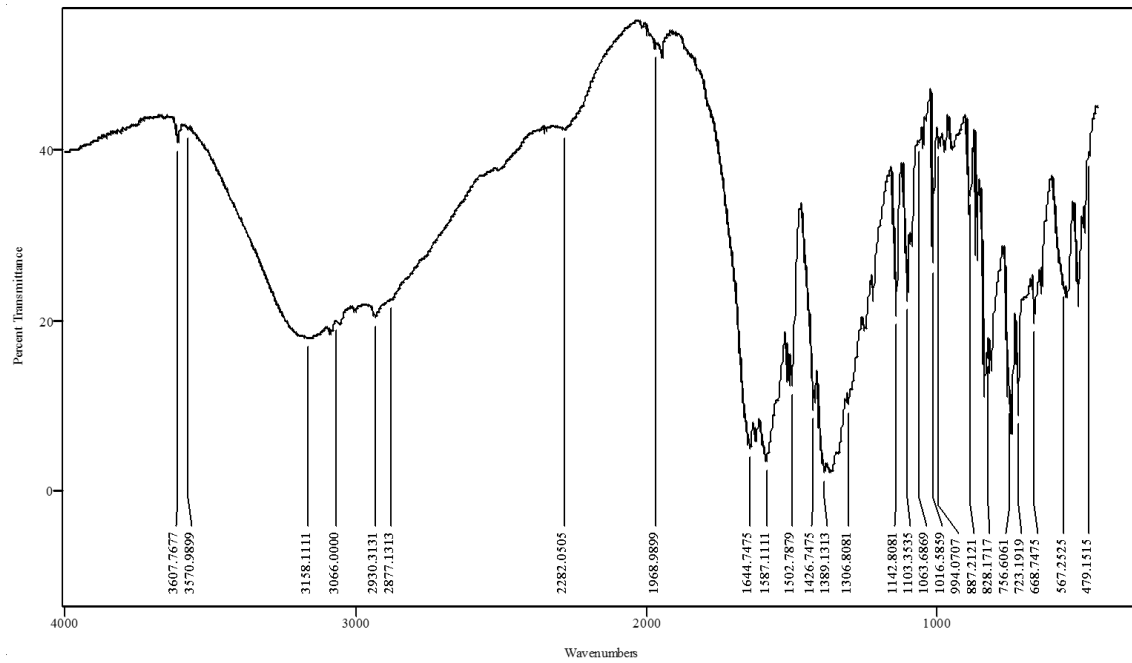


Şekil 1.5. ZOMOF-01 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

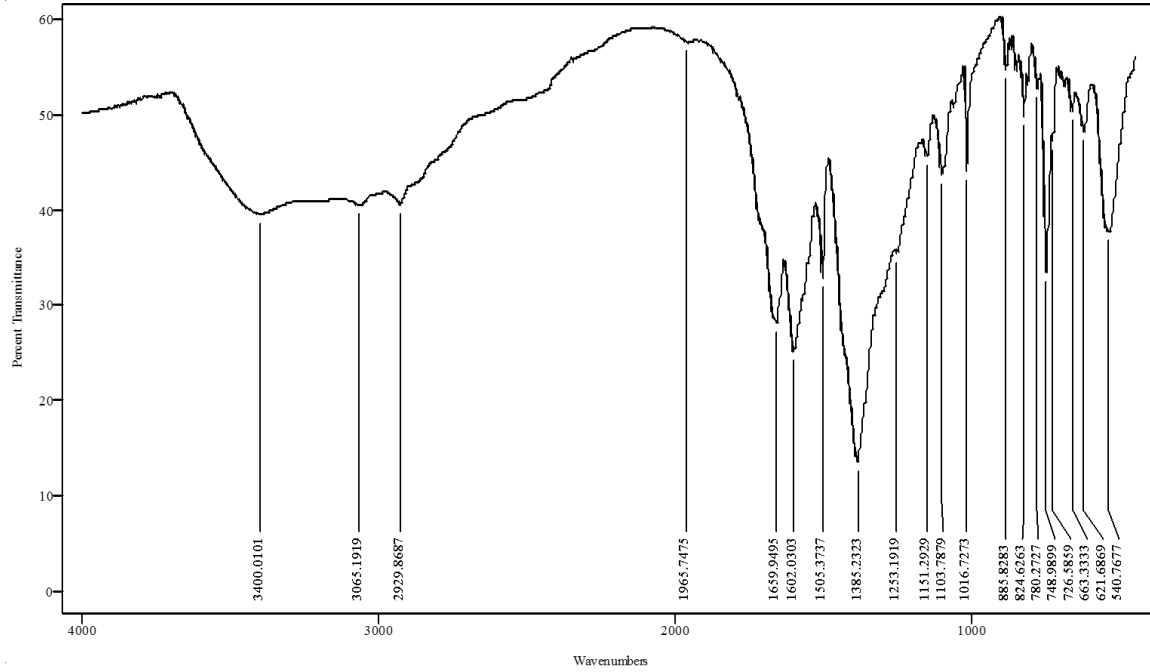


Şekil 1.6. ZOMOF-02 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

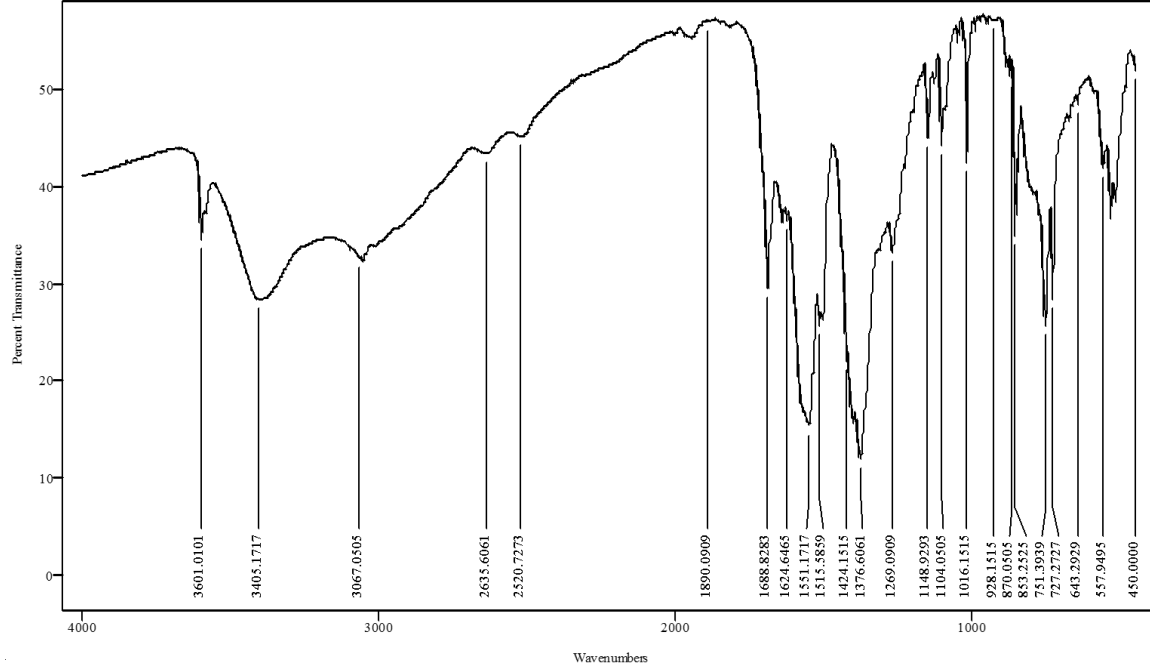


Şekil 1.7. ZOMOF-03 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

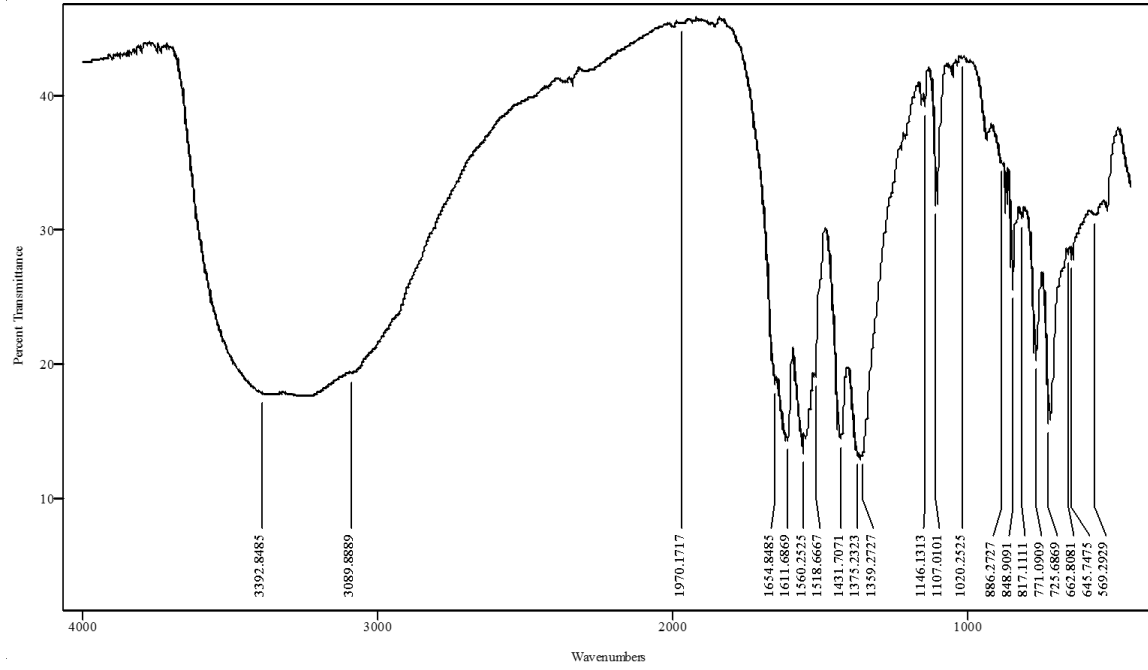


Şekil 1.8. ZOMOF-04 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

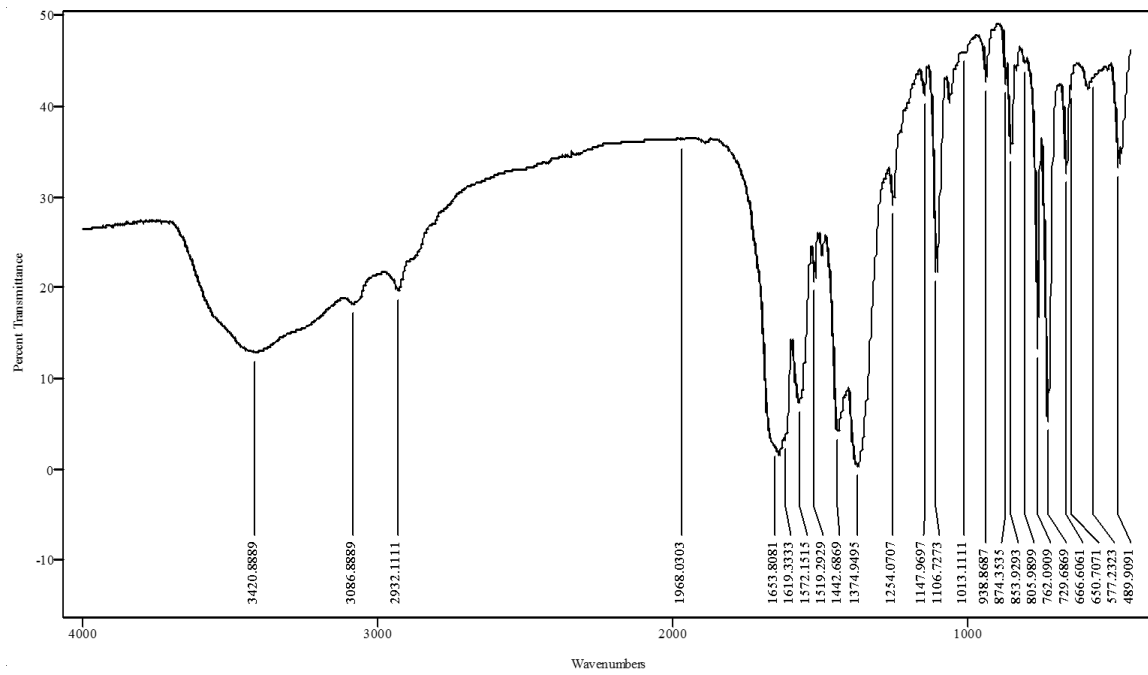


Şekil 1.9. ZOMOF-04A kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

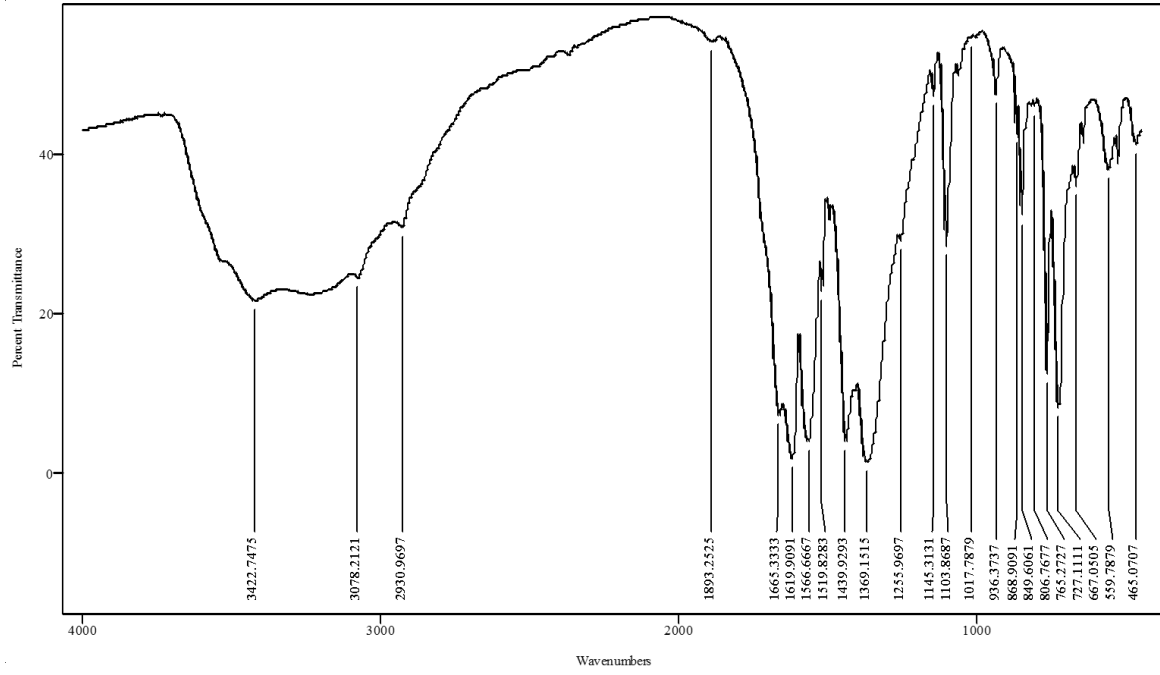


Şekil 1.10. ZOMOF-05 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

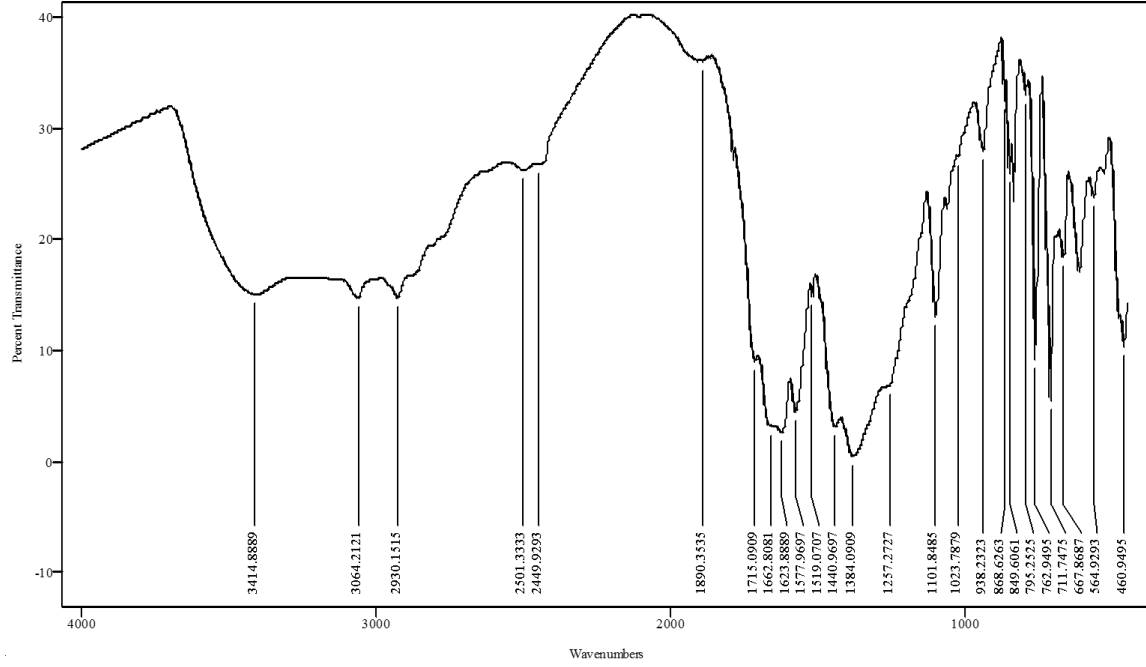


Şekil 1.11. ZOMOF-06 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

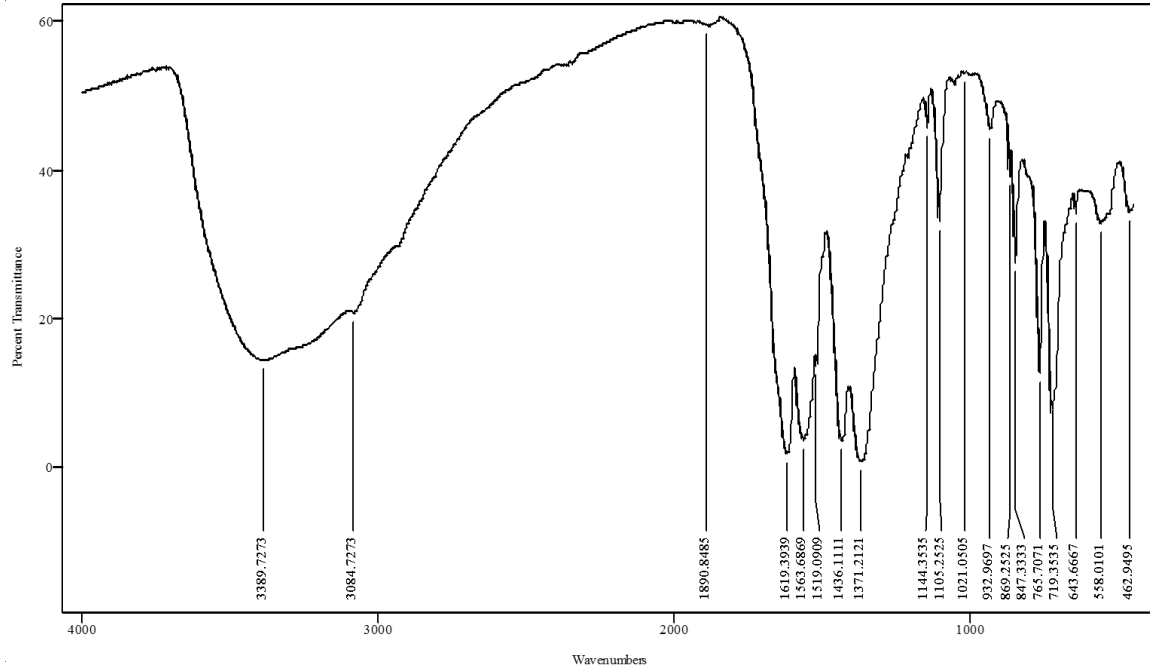


Şekil 1.12. ZOMOF-07 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

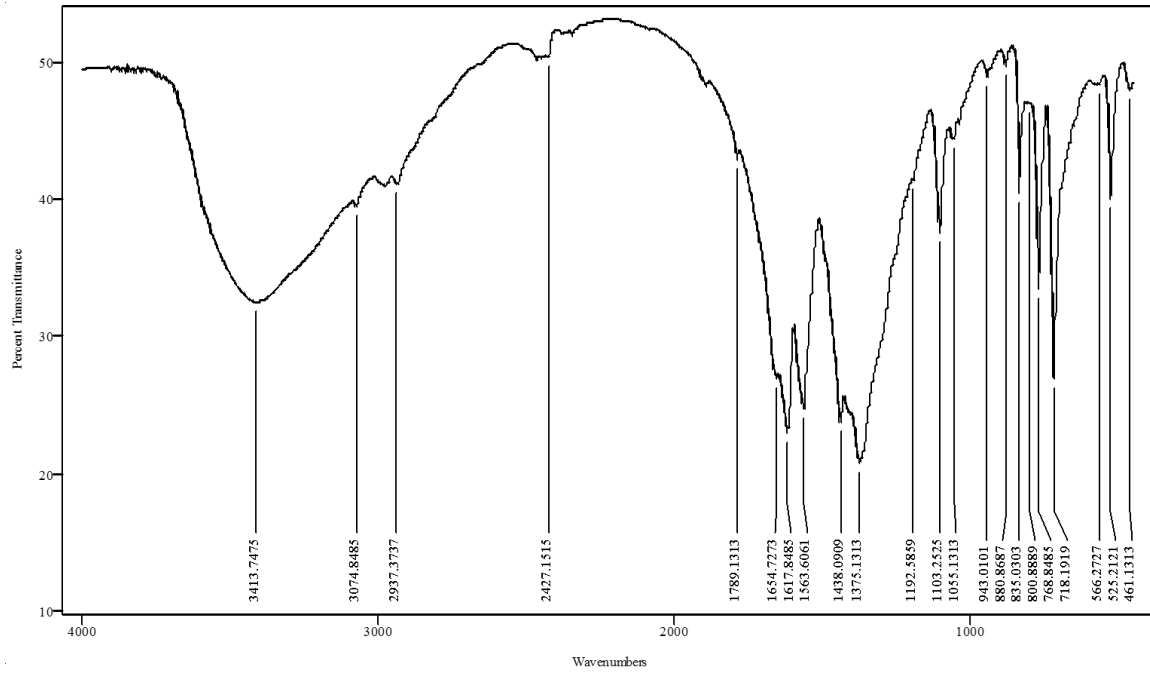


Şekil 1.13. ZOMOF-08 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

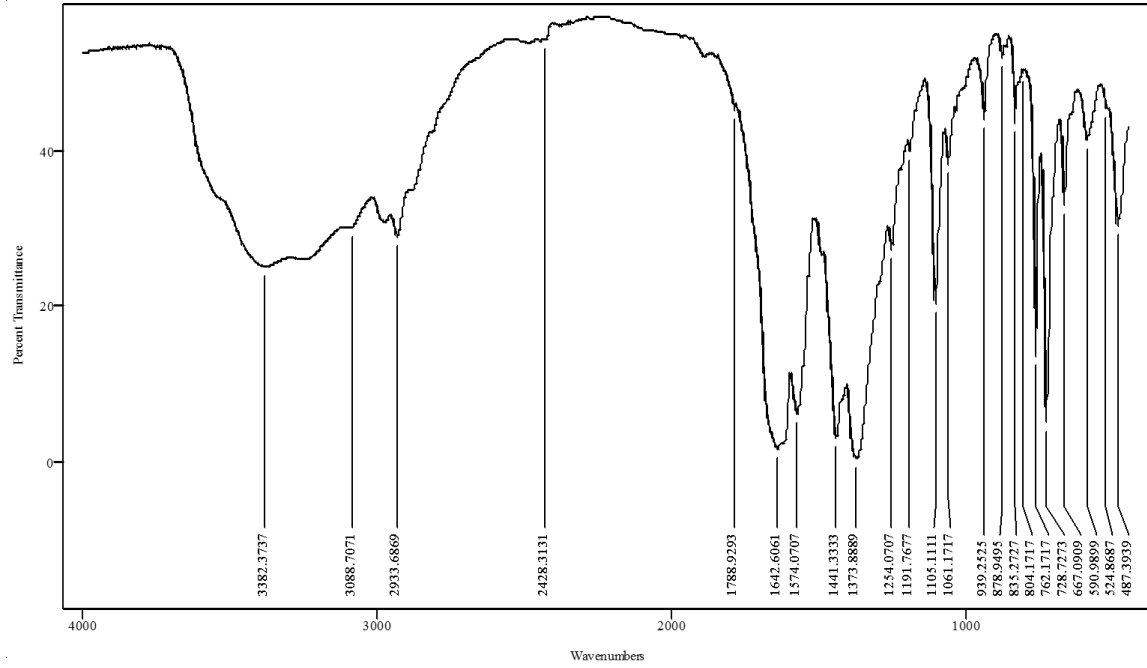


Şekil 1.14. ZOMOF-08A kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

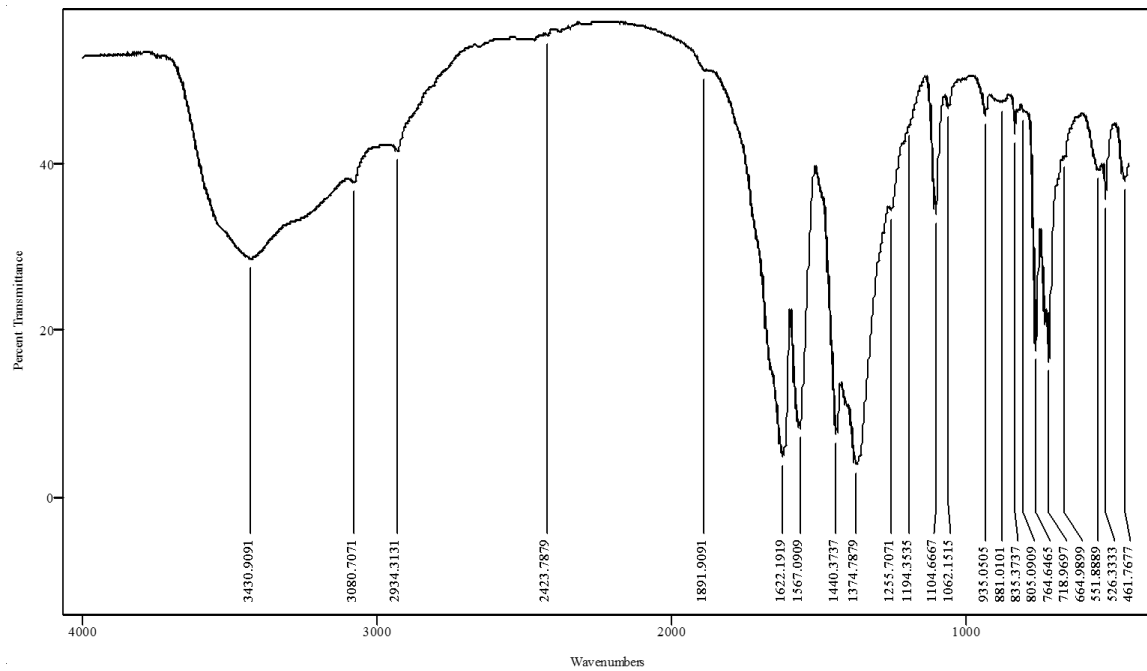


Şekil 1.15. ZOMOF-13 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

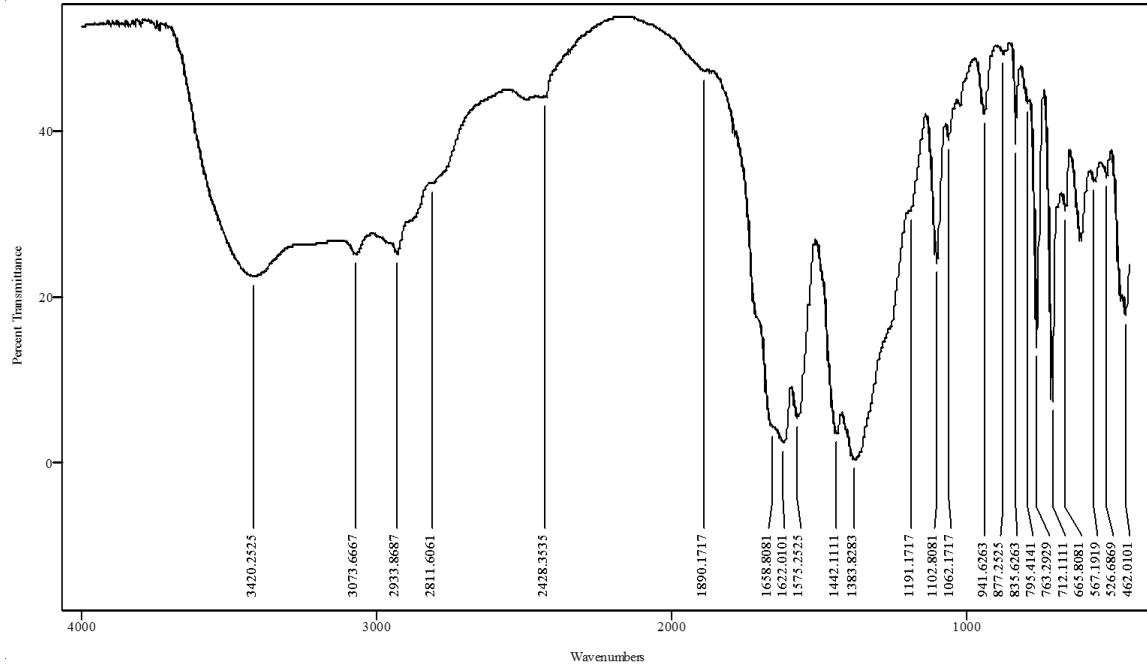


Şekil 1.16. ZOMOF-14 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

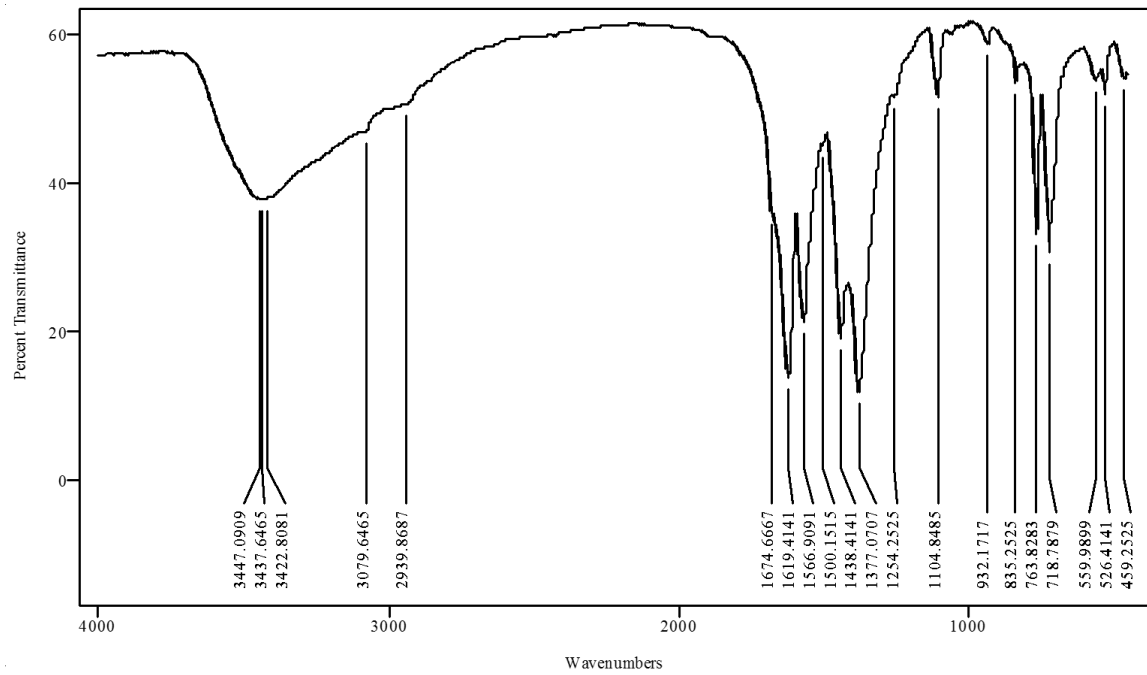


Şekil 1.17. ZOMOF-15 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-1. (devam) Başlangıç maddeleri ve sentezlenen örneklerin detaylı FT-IR spektrumları

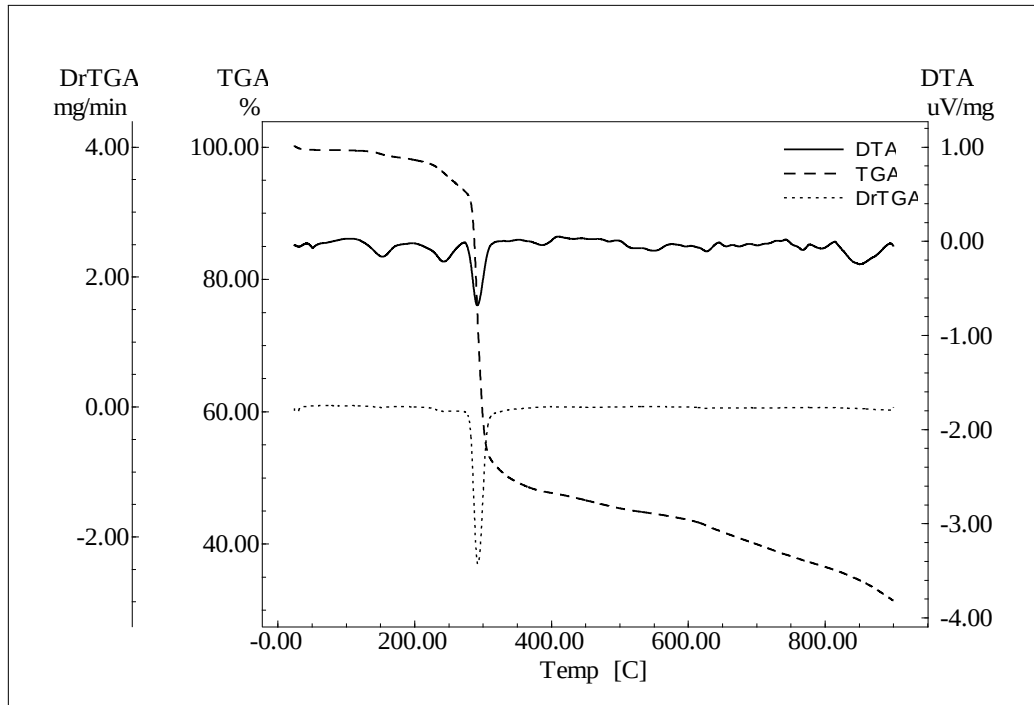


Şekil 1.18. ZOMOF-16 kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

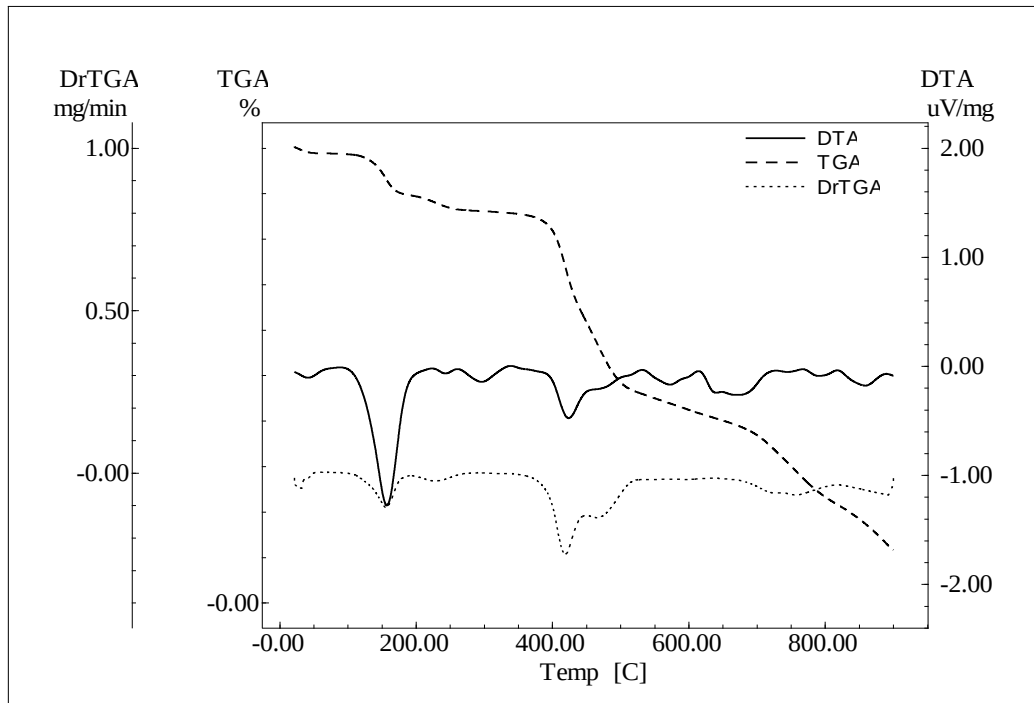


Şekil 1.19. ZOMOF-16A kodlu örnek KBr disk yöntemi FT-IR analizi

EK-2. Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

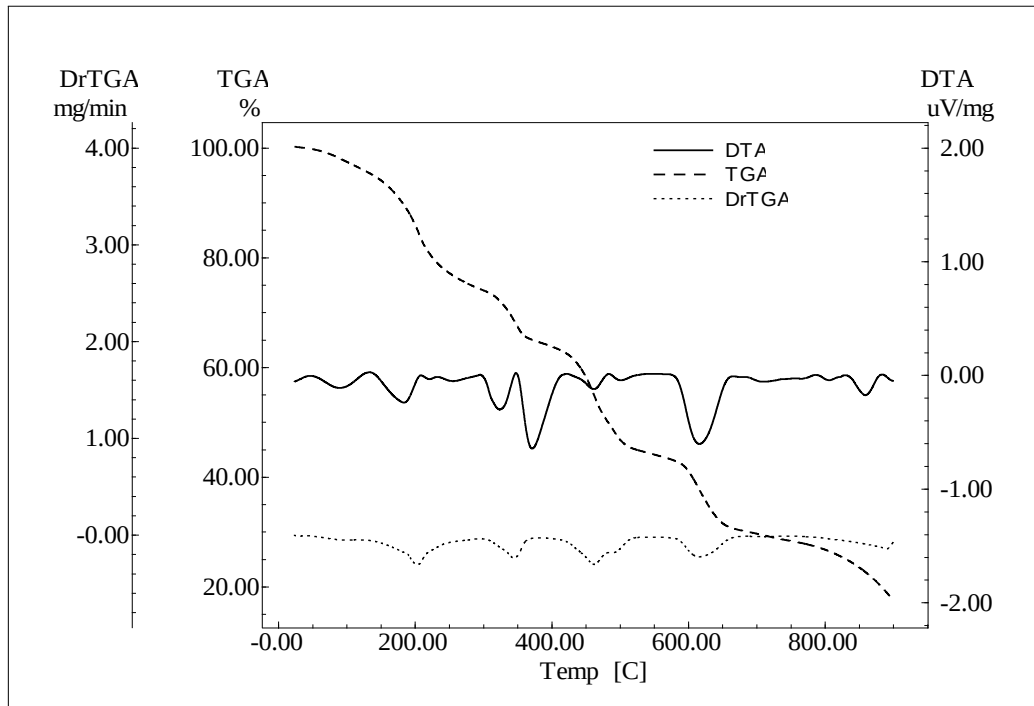


Şekil 2.1. ZOMOF-2 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

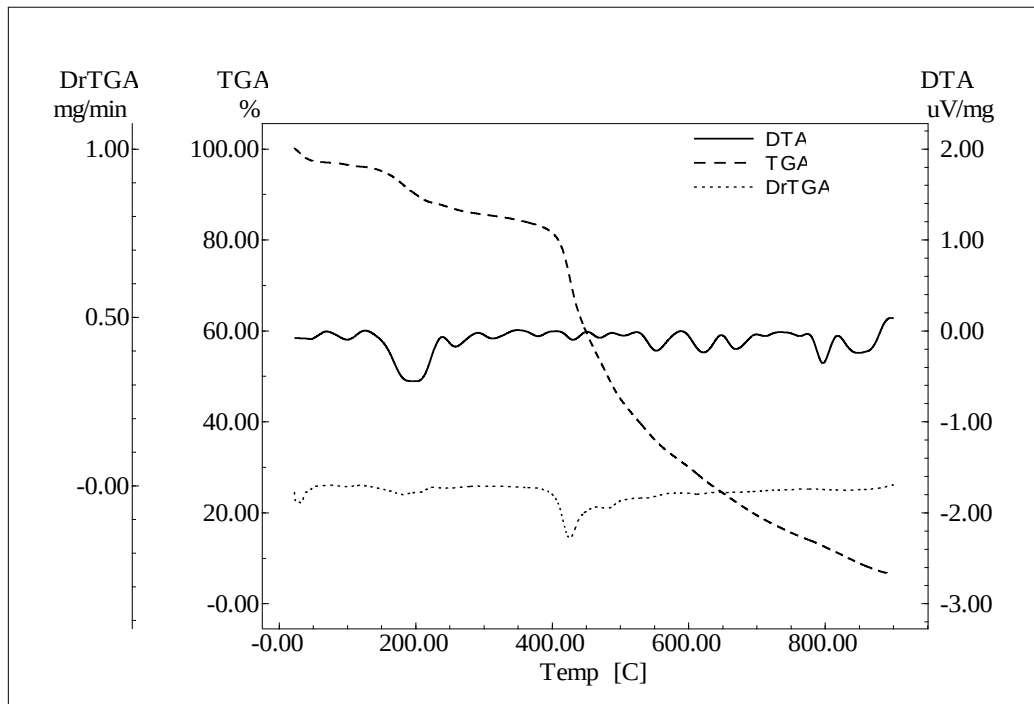


Şekil 2.2. ZOMOF-3 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-2. (devam) Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

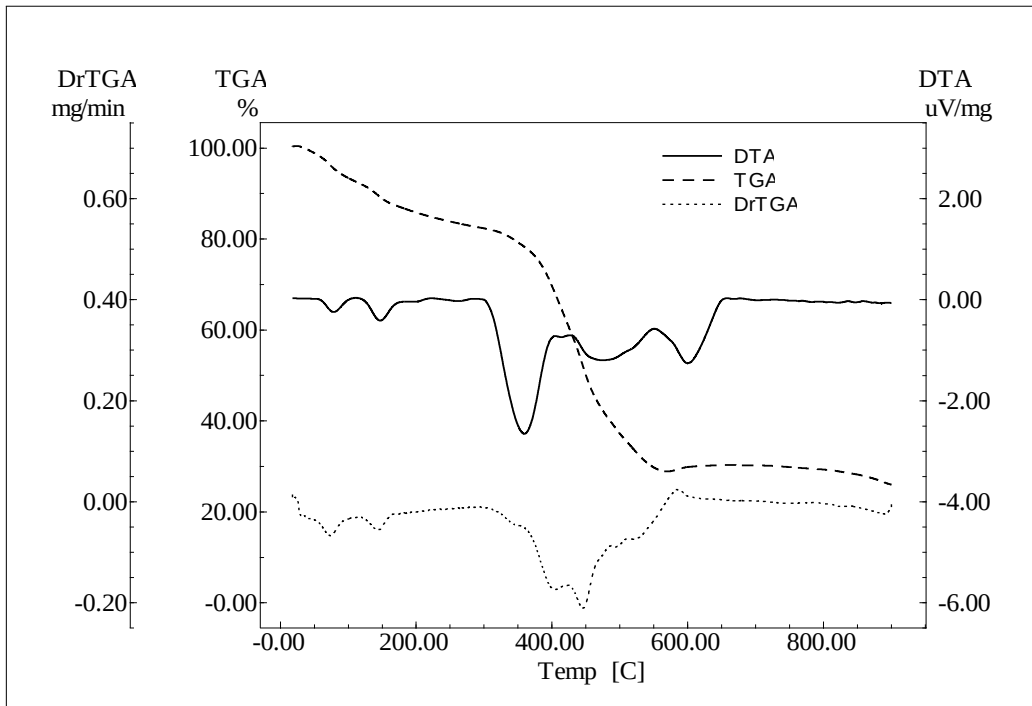


Şekil 2.3. ZOMOF-4 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

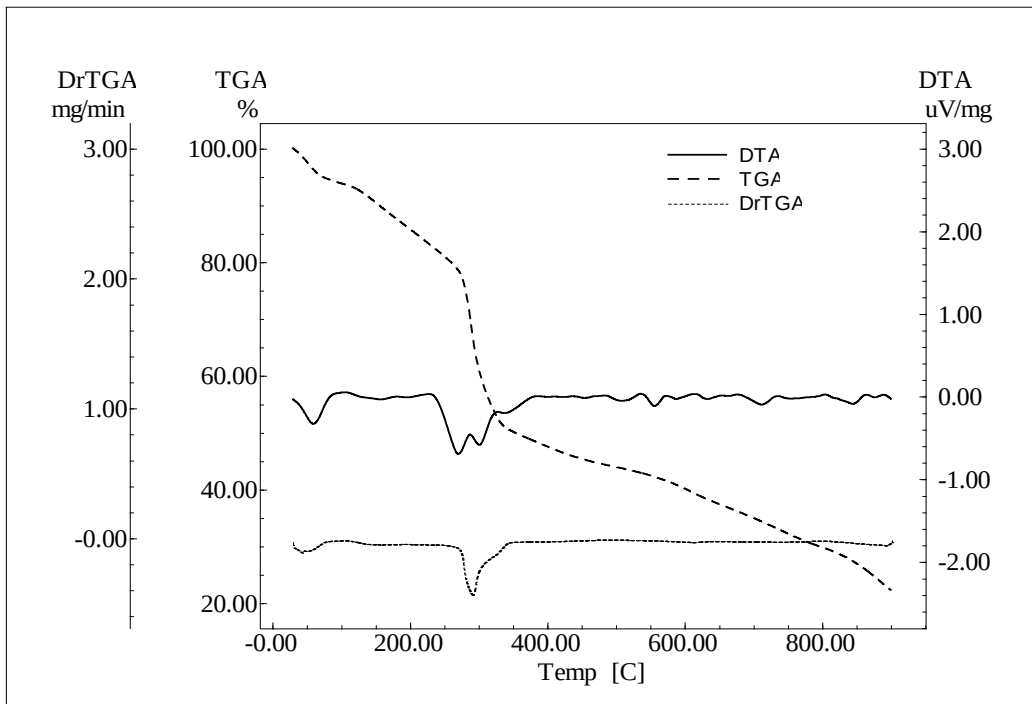


Şekil 2.4. ZOMOF-4A örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-2. (devam) Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

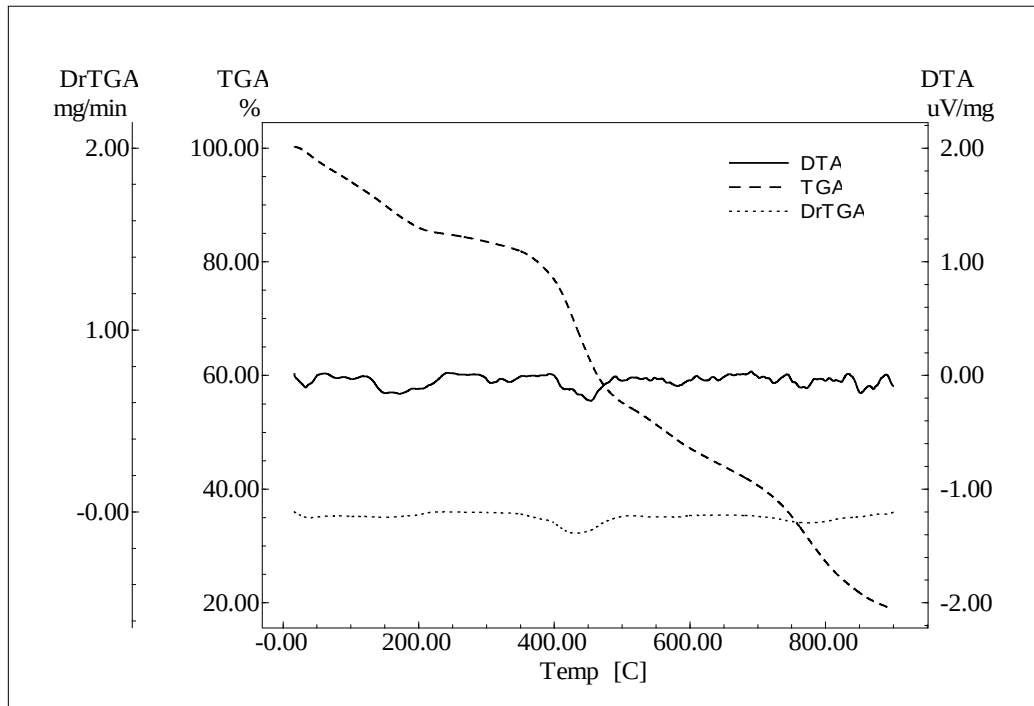


Şekil 2.5. ZOMOF-5 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

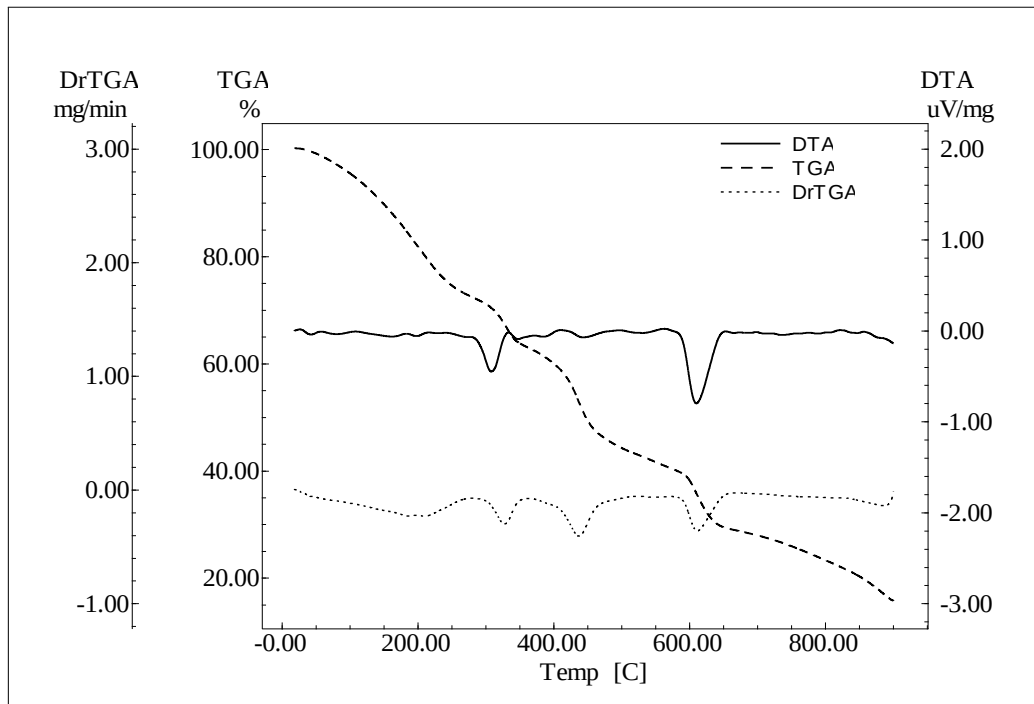


Şekil 2.6. ZOMOF-6 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-2. (devam) Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

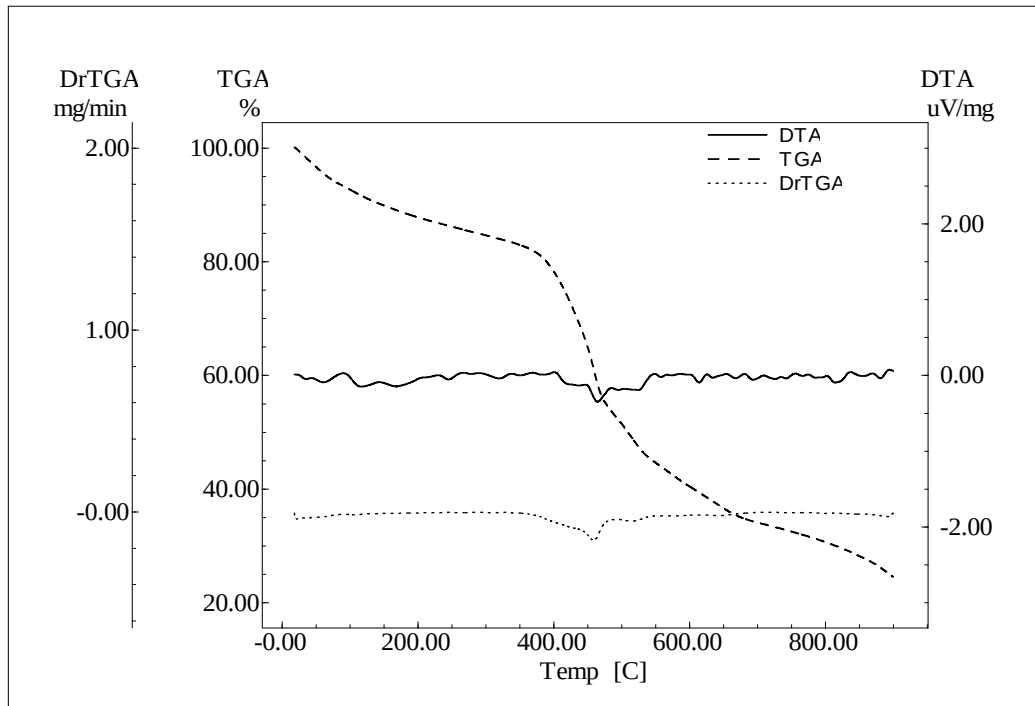


Şekil 2.7. ZOMOF-7 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

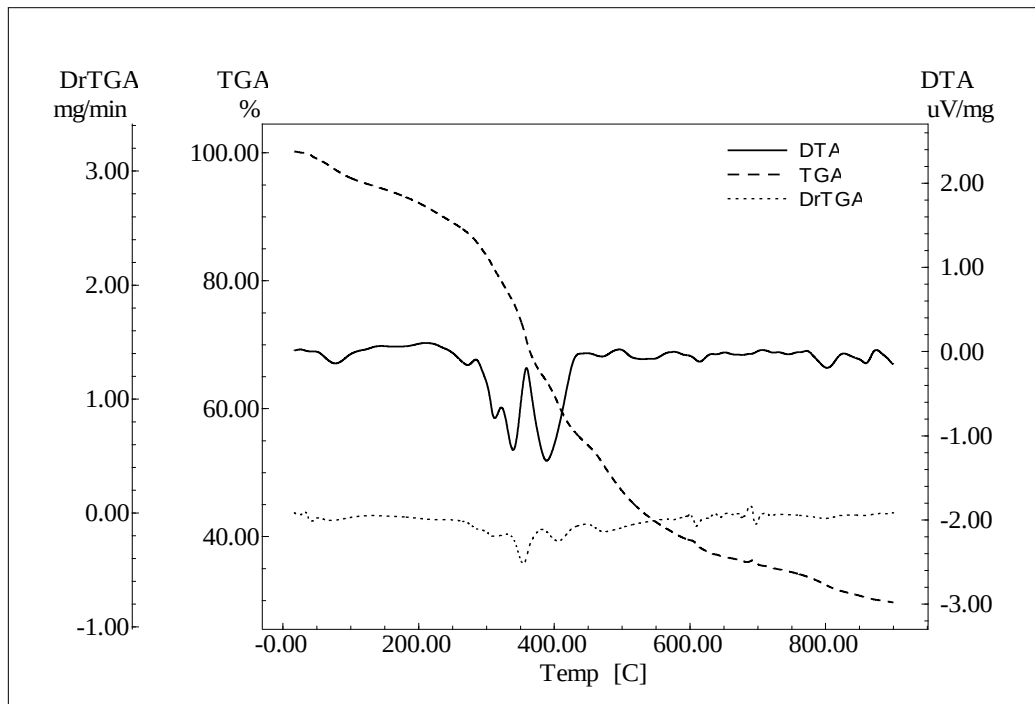


Şekil 2.8. ZOMOF-8 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-2. (devam) Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

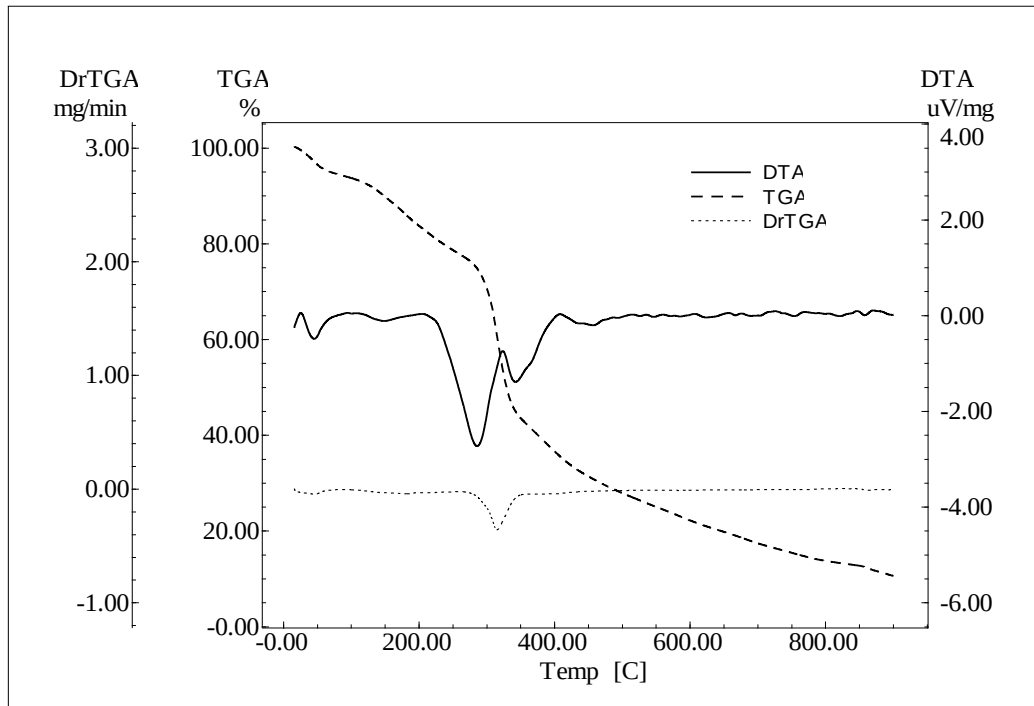


Şekil 2.9. ZOMOF-8A örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

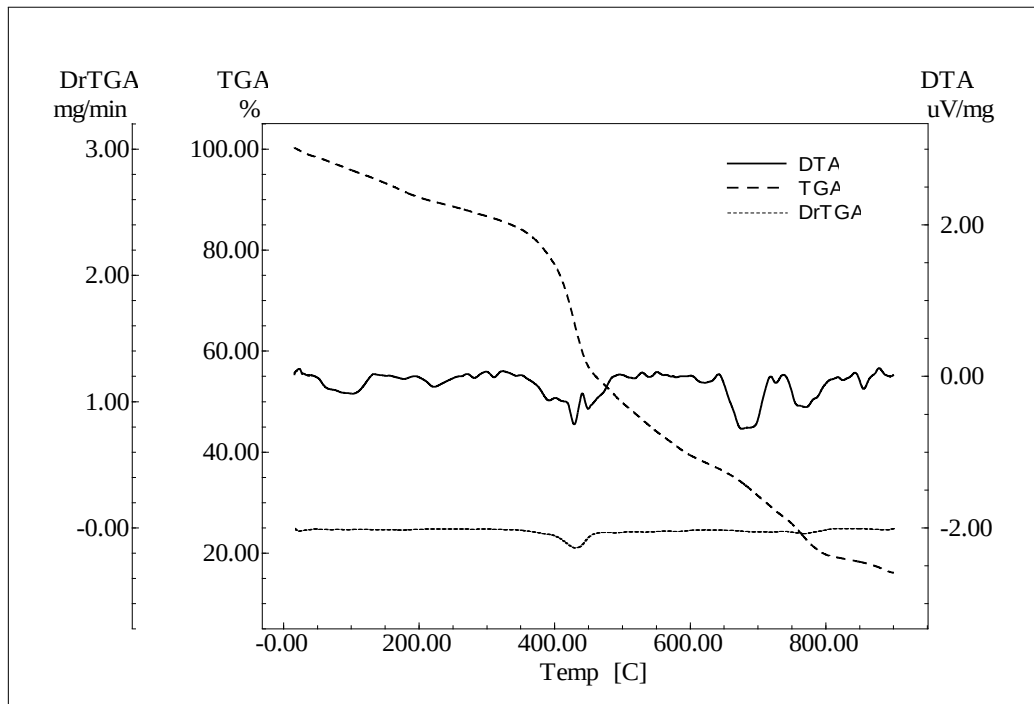


Şekil 2.10. ZOMOF-13 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-2. (devam) Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

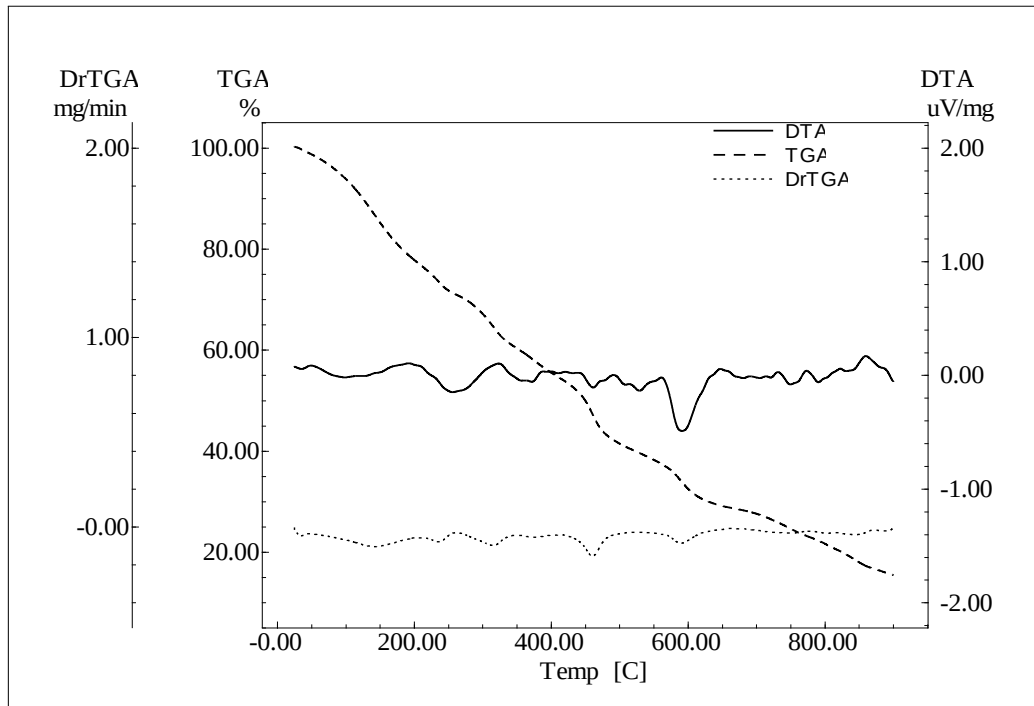


Şekil 2.11. ZOMOF-14 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

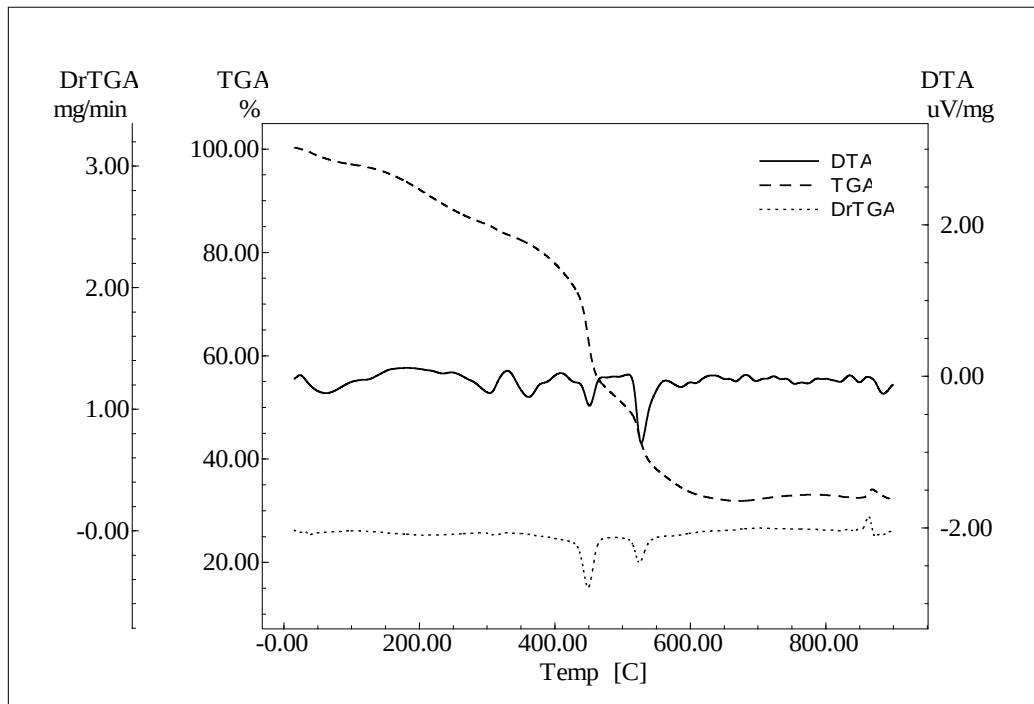


Şekil 2.12. ZOMOF-15 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-2. (devam) Sentezlenen örneklerin ısısal bozunma eğrileri

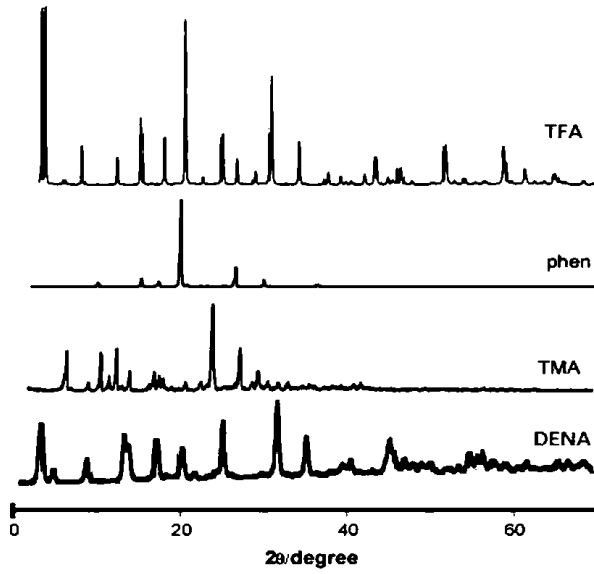


Şekil 2.13. ZOMOF-16 örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri



Şekil 2.14. ZOMOF-16A örneği TGA, DTA, DrTGA eğrileri ve kütle kayıpları analizleri

EK-3. Başlangıç maddelerinin toz-XRD spektrumları



Şekil 3.1. TFA, TMA, Dena ve Phen'in toz-XRD spektrumları

EK-4. Sentezlenen örneklerin hesaplanan kristal parametreleri

Çizelge 4.1. ZOMOF-1, 2, 3, 4 ve 4A kodlu örneklerin kristal verileri

	ZOMOF-1	ZOMOF-2	ZOMOF-3	ZOMOF-4	ZOMOF-4A
Birim Hücre Bilgileri					
α	88,4575	79,9016	90	75,76	35,99
β	98,697	104,448	118,104	92,6613	117,701
γ	100,582	106,996	90	94,7157	117,459
a	9,7420	11,3204	19,7894	27,163	20,8387
b	9,56467	9,12691	38,6313	10,8246	49
c	7,53045	4,48531	11,3936	5,87413	16
Bravais Hücresi	Triklinik	Triklinik	C. Monoklinik	Triklinik	Triklinik
Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	681,816	417,025	7683,31	1667,81	2993,23
Grup İsmi	P1	P1	C2	P1	P1
Uzay Grubu					
Kristal sınıfı	1	1	2	1	1
kristal Sistemi	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Schoenflies İsmi	C1-1	C1-1	C2-3	C1-1	C1-1

EK-4. Sentezlenen örneklerin hesaplanan kristal parametreleri

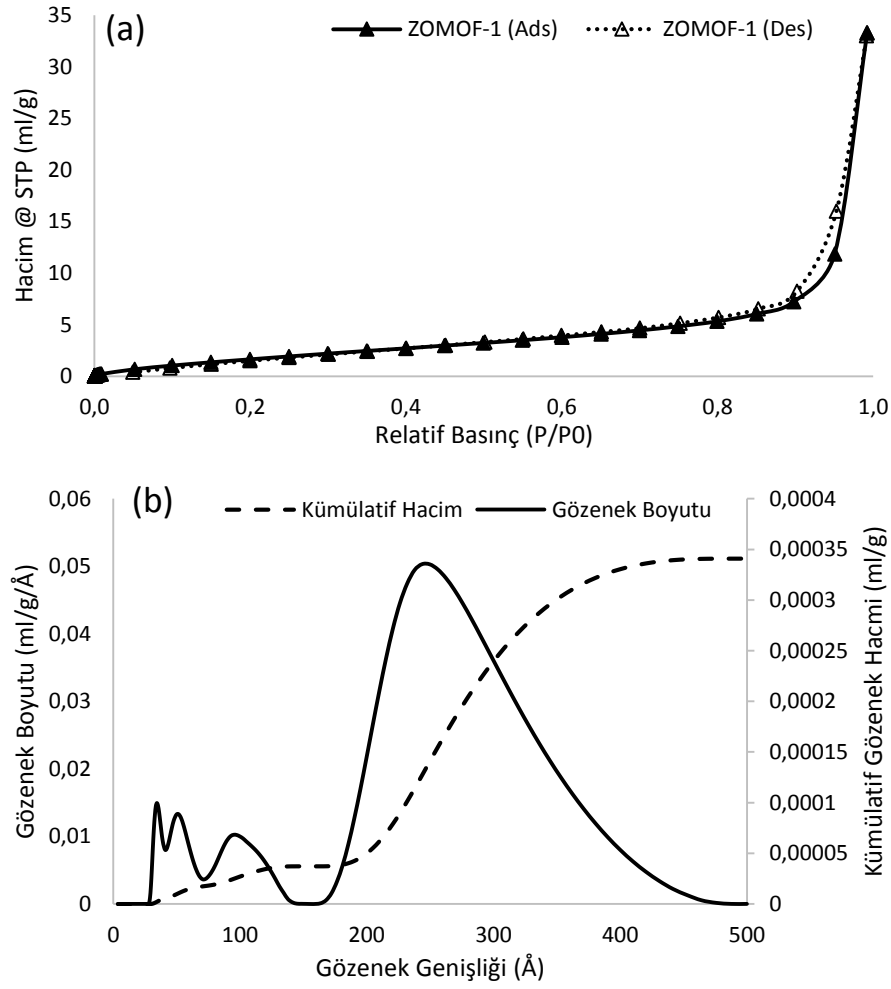
Çizelge 4.2. ZOMOF-5, 6, 7, 8 ve 8A kodlu örneklerin kristal verileri

	ZOMOF-5	ZOMOF-6	ZOMOF-7	ZOMOF-8	ZOMOF-8A
Birim Hücre Bilgileri					
α	89,5393	87,0785	88,3224	114,814	69,8818
β	94,1686	96,0603	95,4888	89,8119	105,788
γ	96,215	108,123	102,528	107,279	98,5911
a	16,4753	21,2209	16,4791	9,61574	17,9185
b	8,8183	14,303	13,1939	9,50709	11,0149
c	5,10045	4,76293	4,61565	883.746	11,0584
Bravais Hücresi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	734,714	681,816	975,125	693,319	1968,35
Grup İsmi	P1	P1	P1	P1	P1
Uzay Grubu					
Kristal sınıfı	1	1	1	1	1
kristal Sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Schoenflies İsmi	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1

Çizelge 4.3. ZOMOF-13, 14, 15, 16 ve 16A kodlu örneklerin kristal verileri

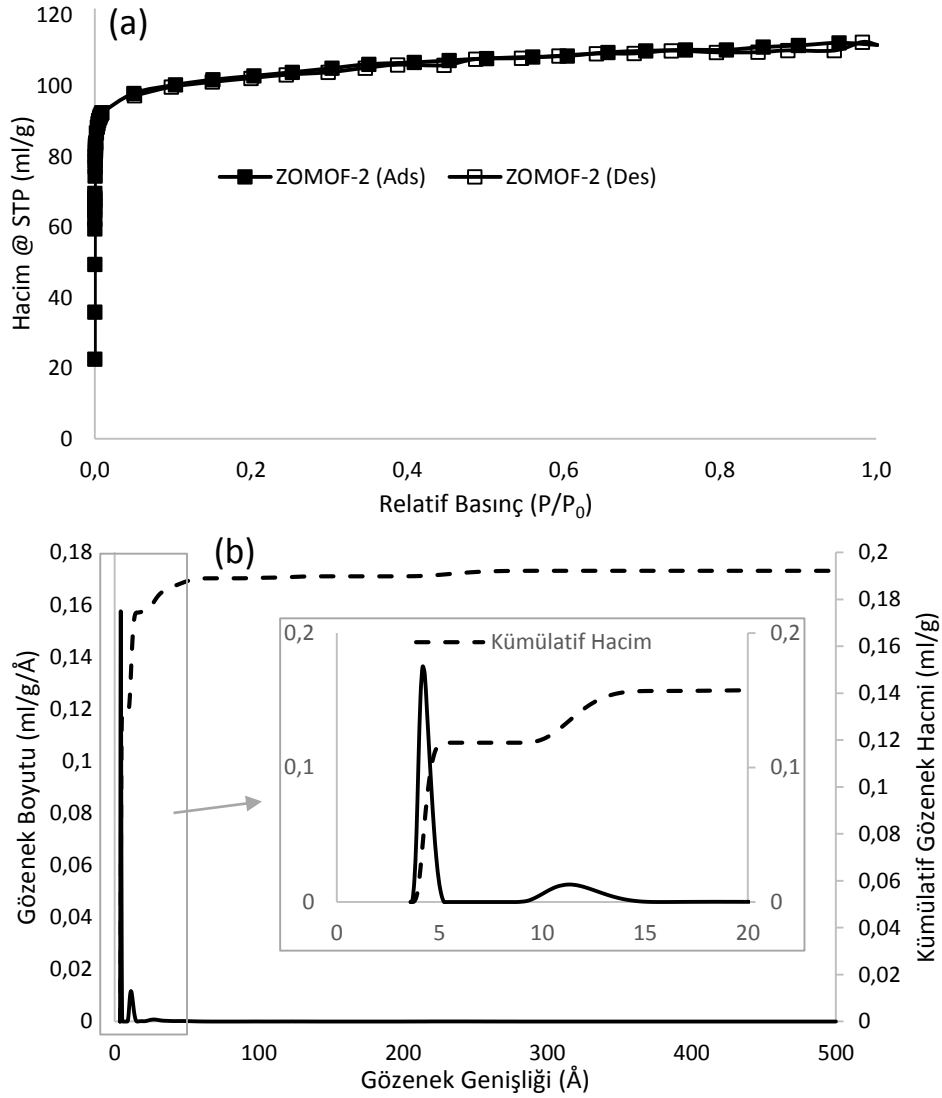
	ZOMOF-13	ZOMOF-14	ZOMOF-15	ZOMOF-16	ZOMOF-16A
Birim Hücre Bilgileri					
α	79,2911	95,3552	67,7651	57,0461	47,2512
β	92,7191	90,9734	96,2173	110,209	116,602
γ	96,2673	101,062	93,3575	131,157	129,235
a	16,2275	19,0089	20,6779	11,3812	11,201
b	11,1133	7,8377	10,2665	11,0381	14,0116
c	3,70704	4,34041	9,9175	9,2686	8,2773
Bravais Hücresi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	652,713	631,472	1937,01	735,482	738,507
Grup İsmi	P1	P1	P1	P1	P1
Uzay Grubu					
Kristal sınıfı	1	1	1	1	1
kristal Sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Schoenflies İsmi	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1

EK-5. Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



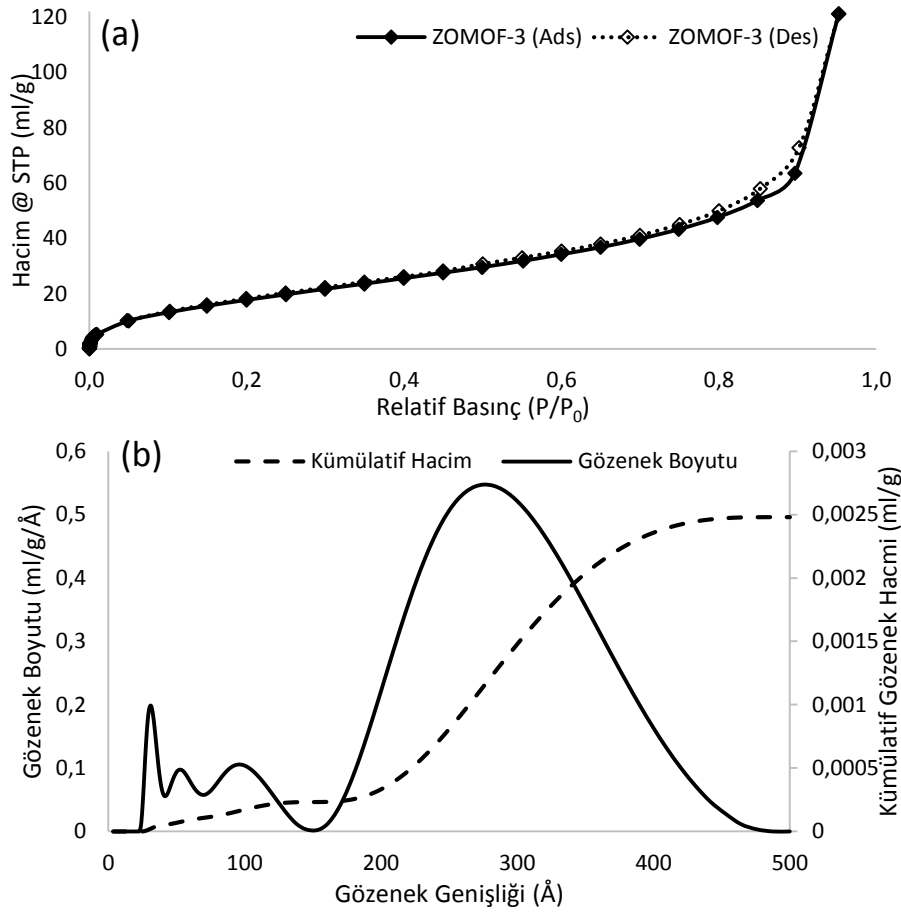
Şekil 5.1. ZOMOF-1 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



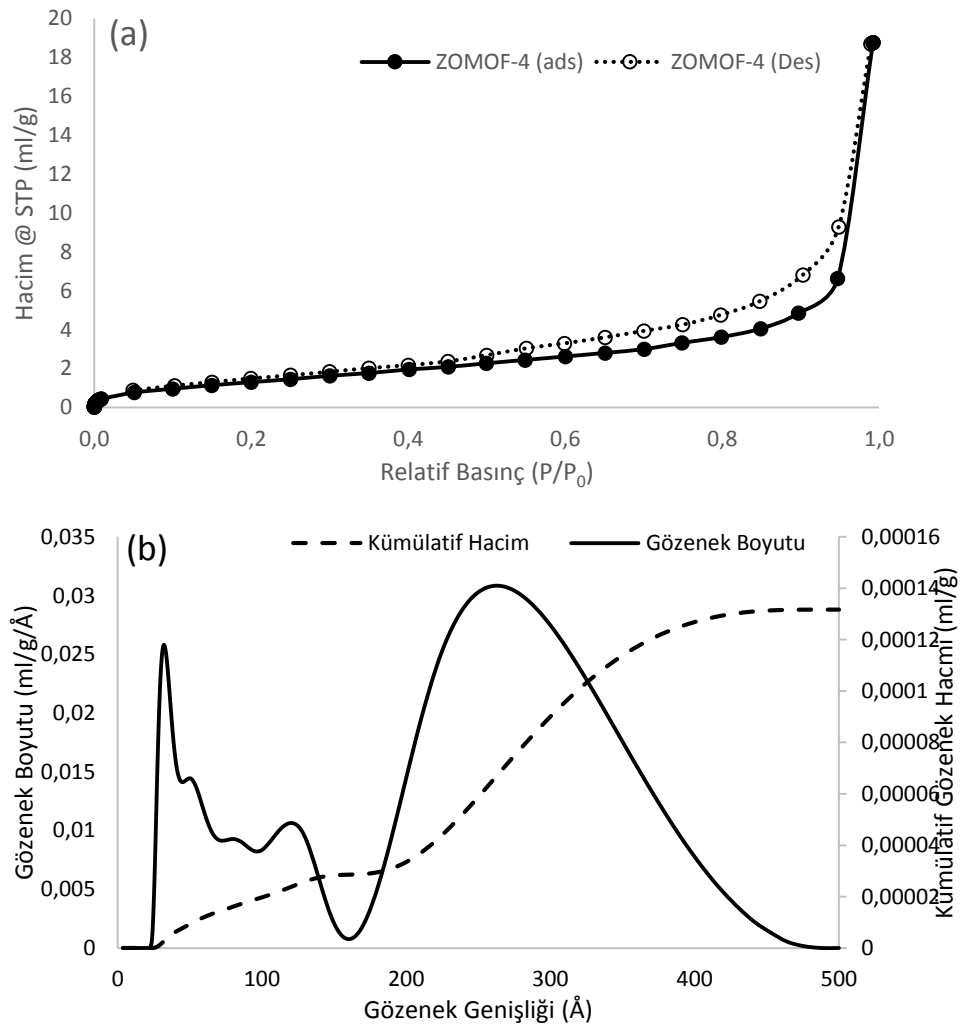
Şekil 5.2. ZOMOF-2 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları

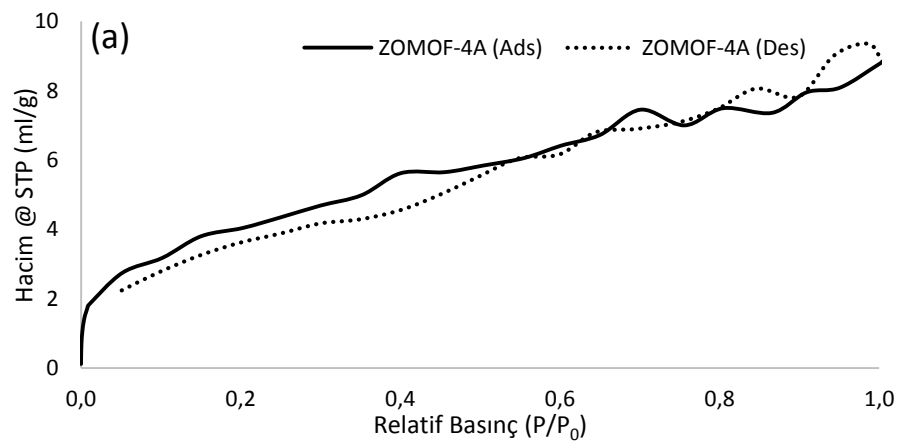


Şekil 5.3. ZOMOF-3 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları

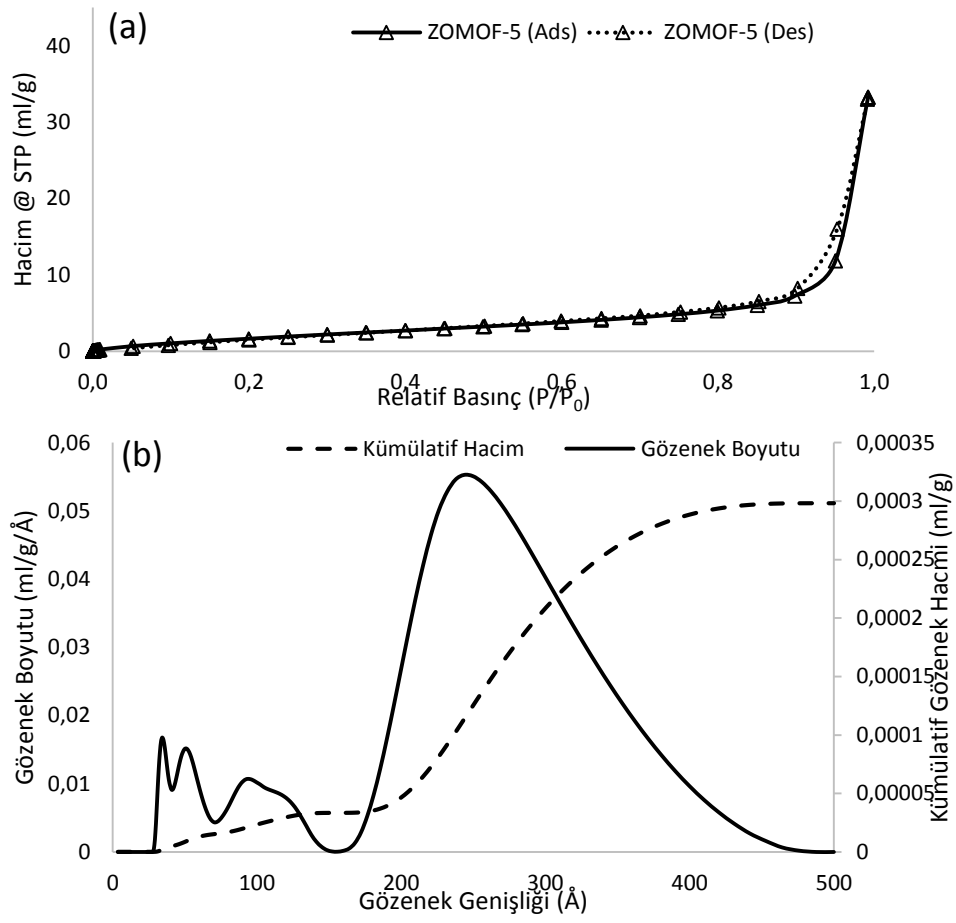


Şekil 5.4. ZOMOF-4 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı



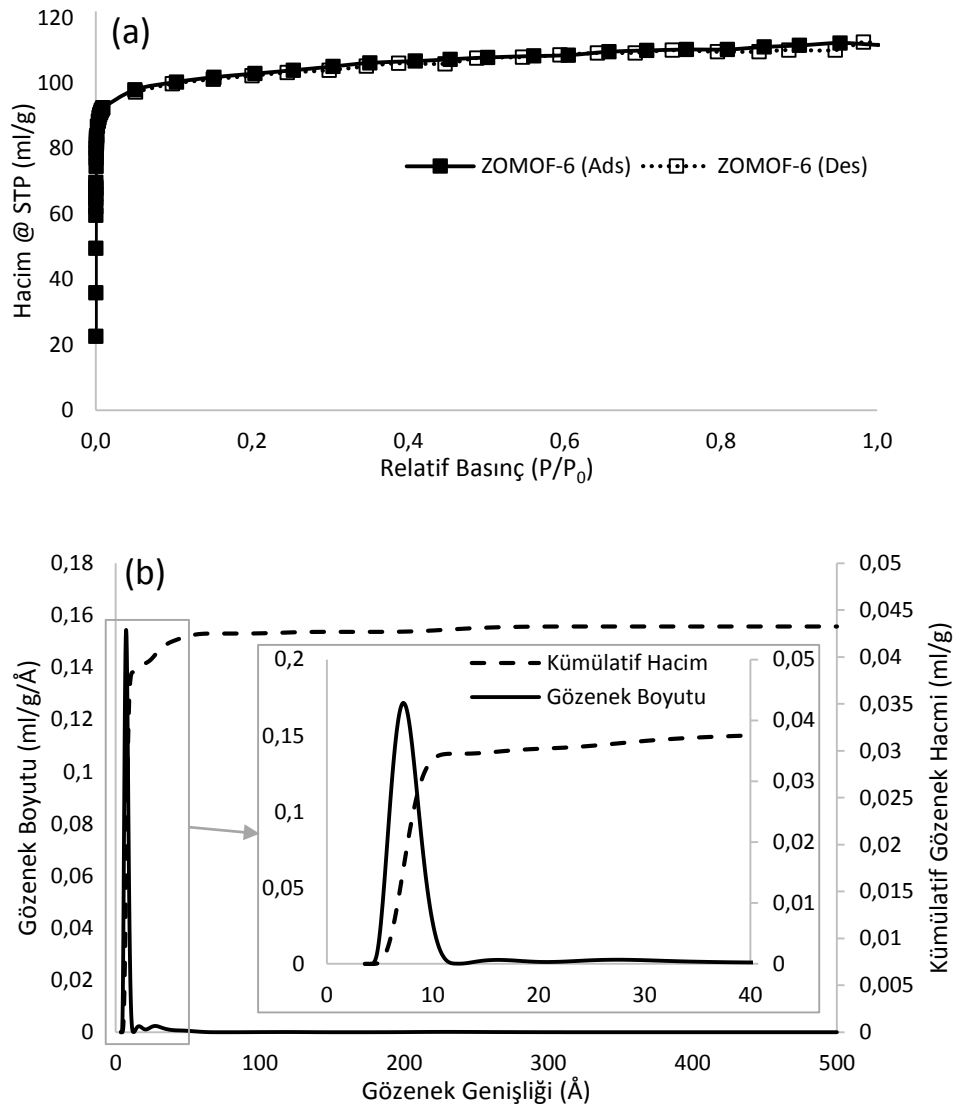
Şekil 5.5. ZOMOF-4A kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



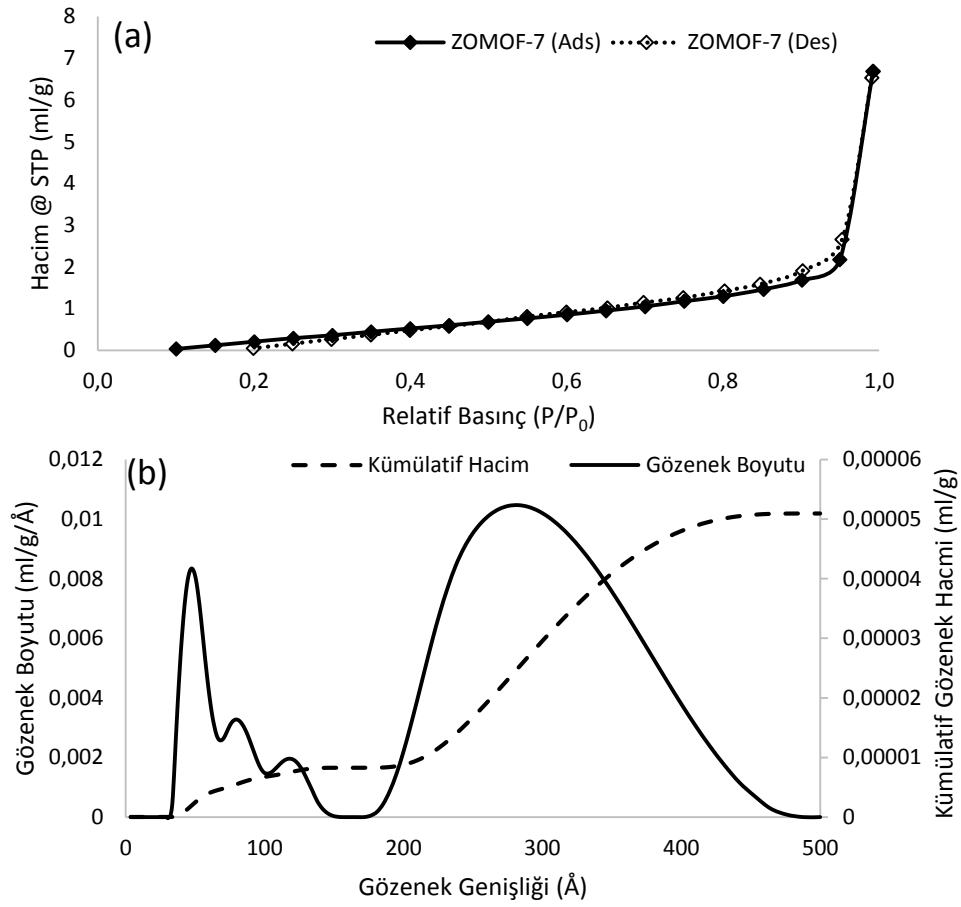
Şekil 5.6. ZOMOF-5 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



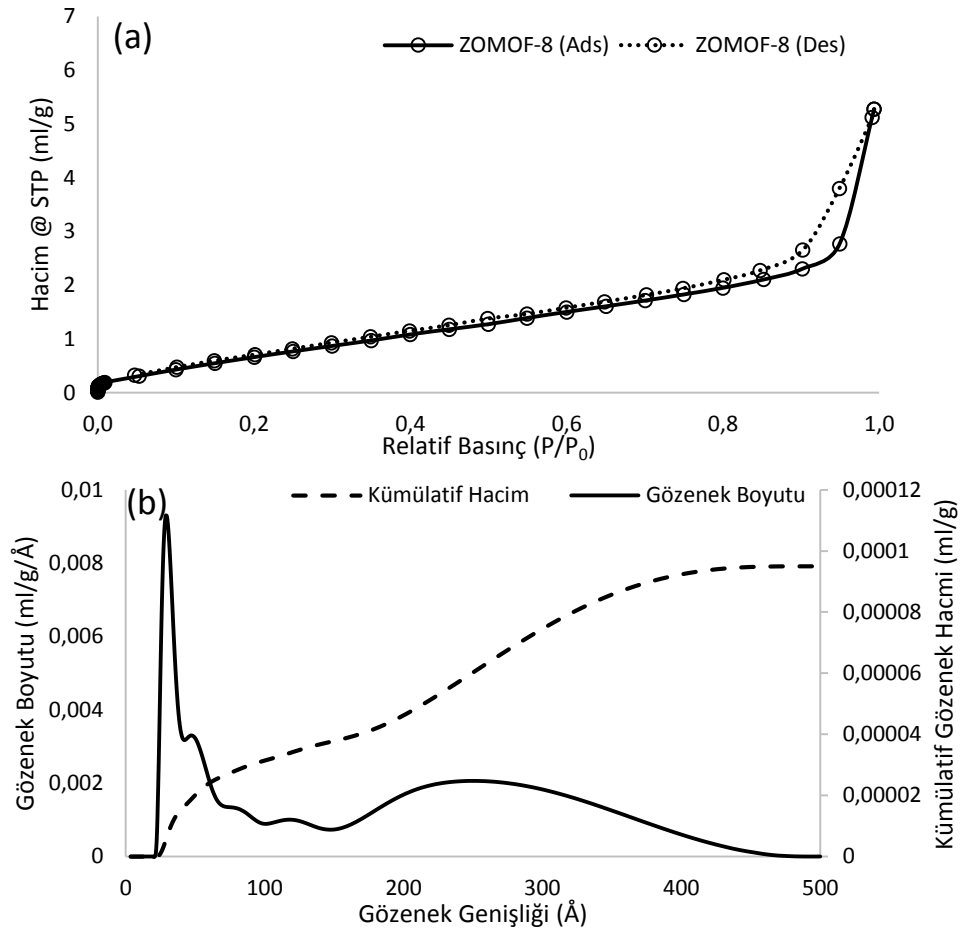
Şekil 5.7. ZOMOF-6 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



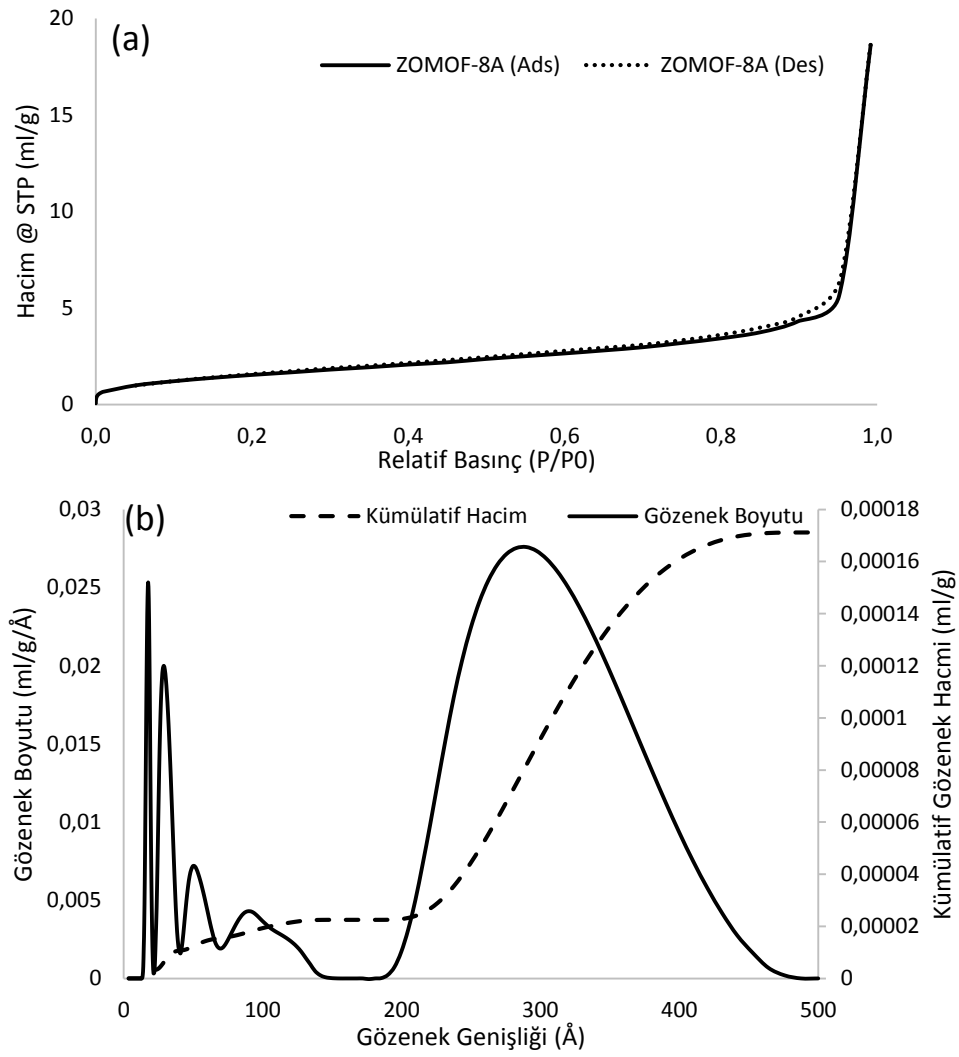
Şekil 5.8. ZOMOF-7 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



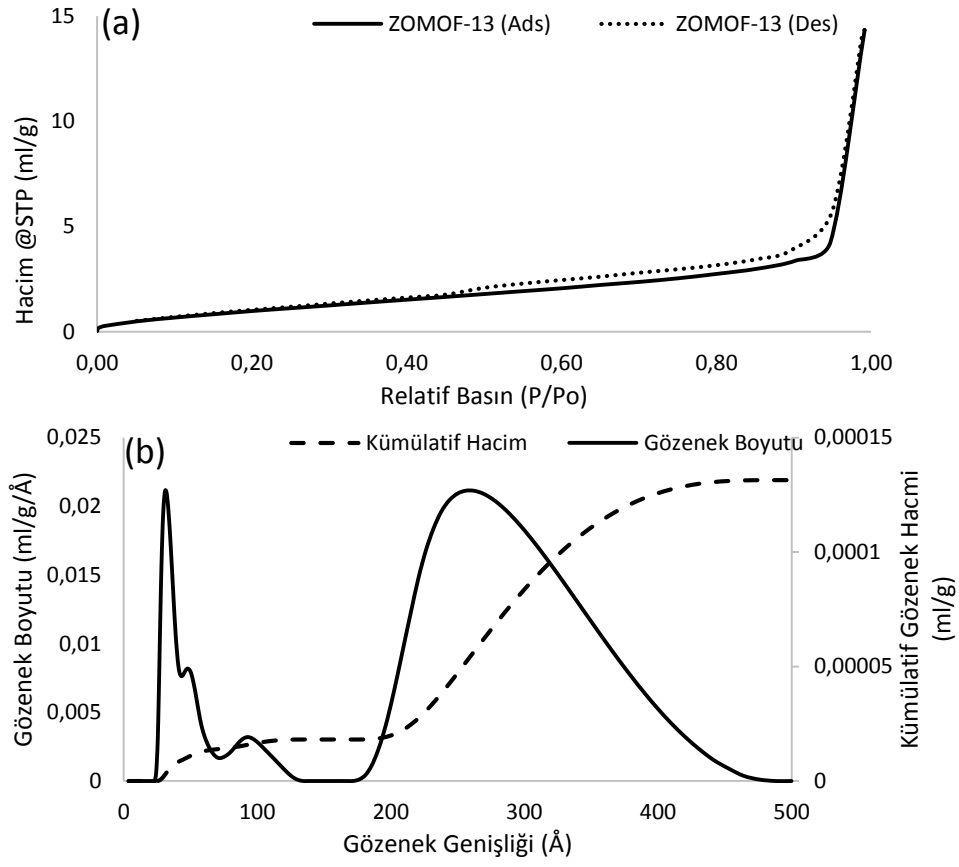
Şekil 5.9. ZOMOF-8 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



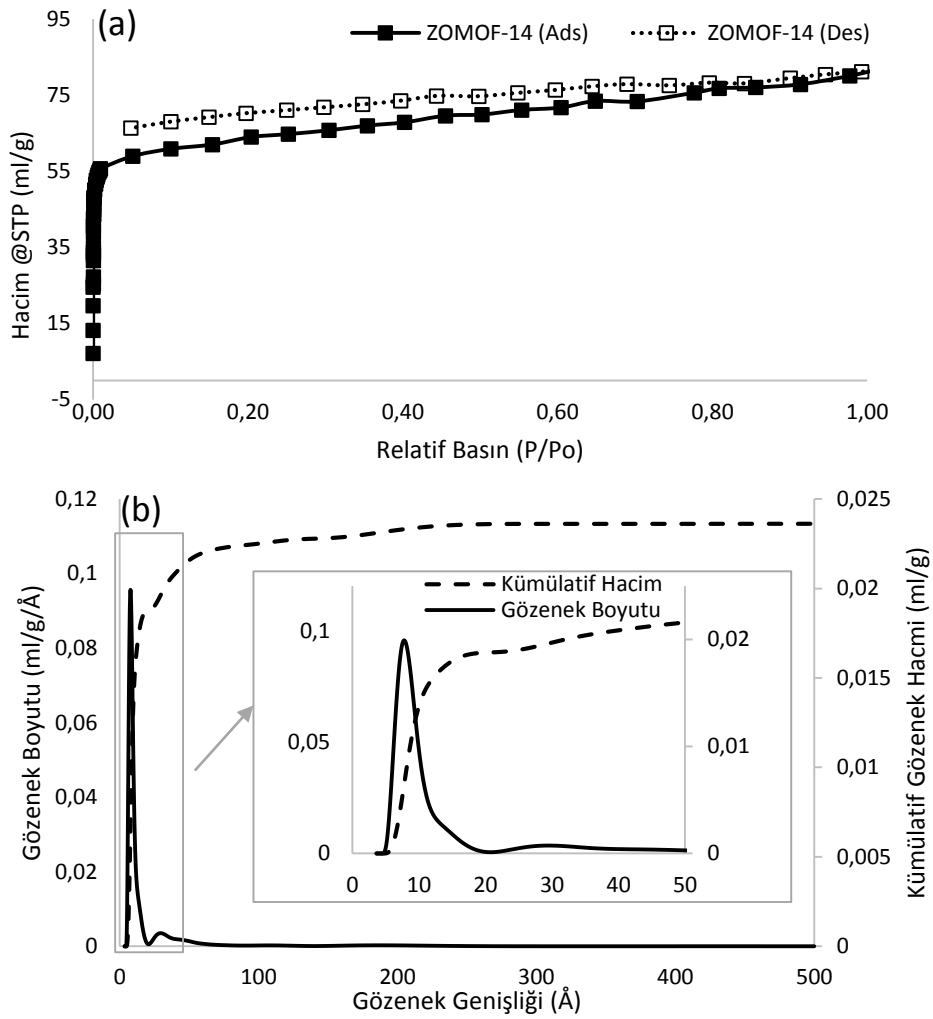
Şekil 5.10. ZOMOF-8A kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



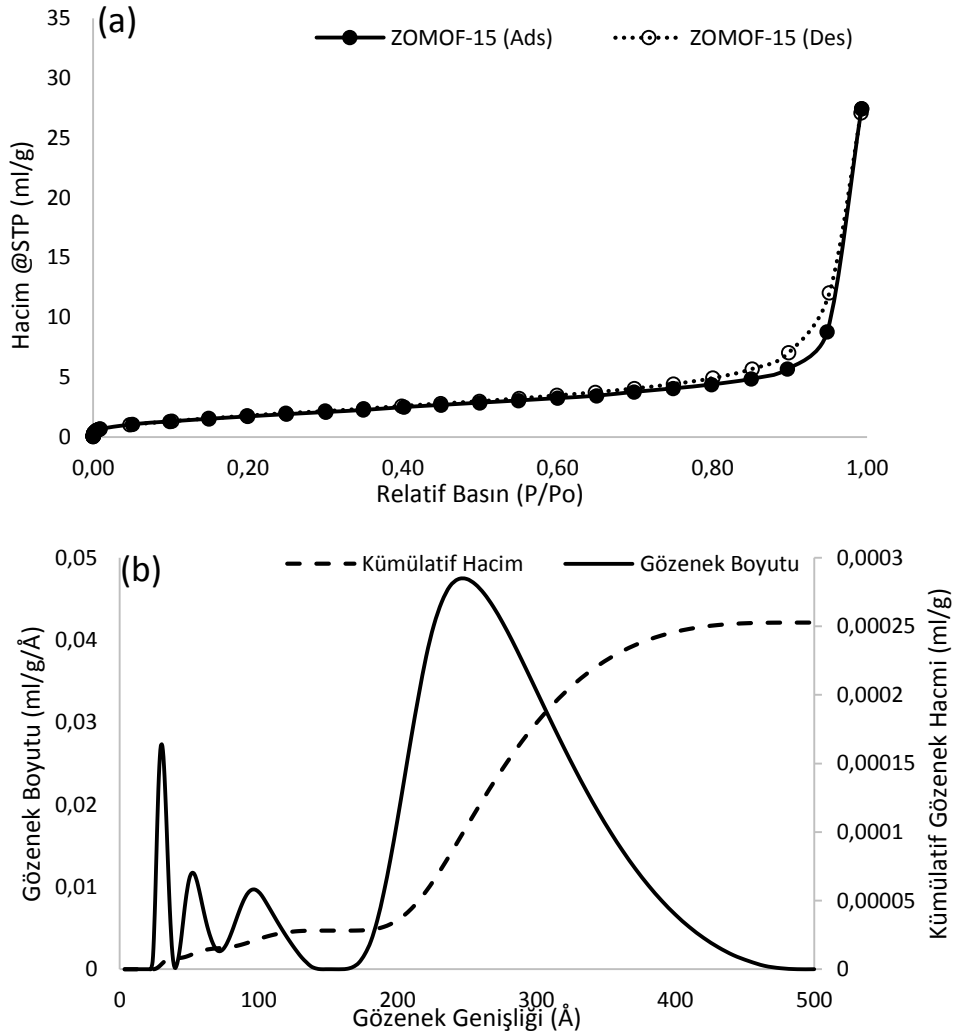
Şekil 5.11. ZOMOF-13 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



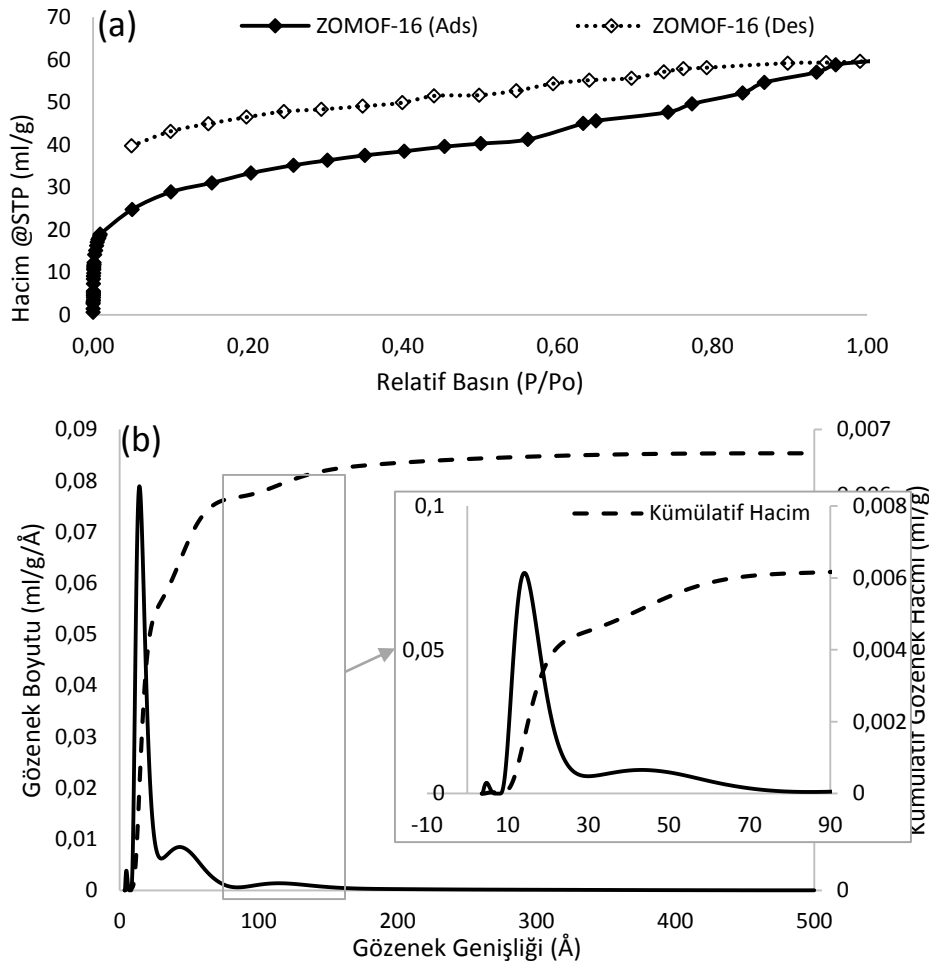
Şekil 5.12. ZOMOF-14 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



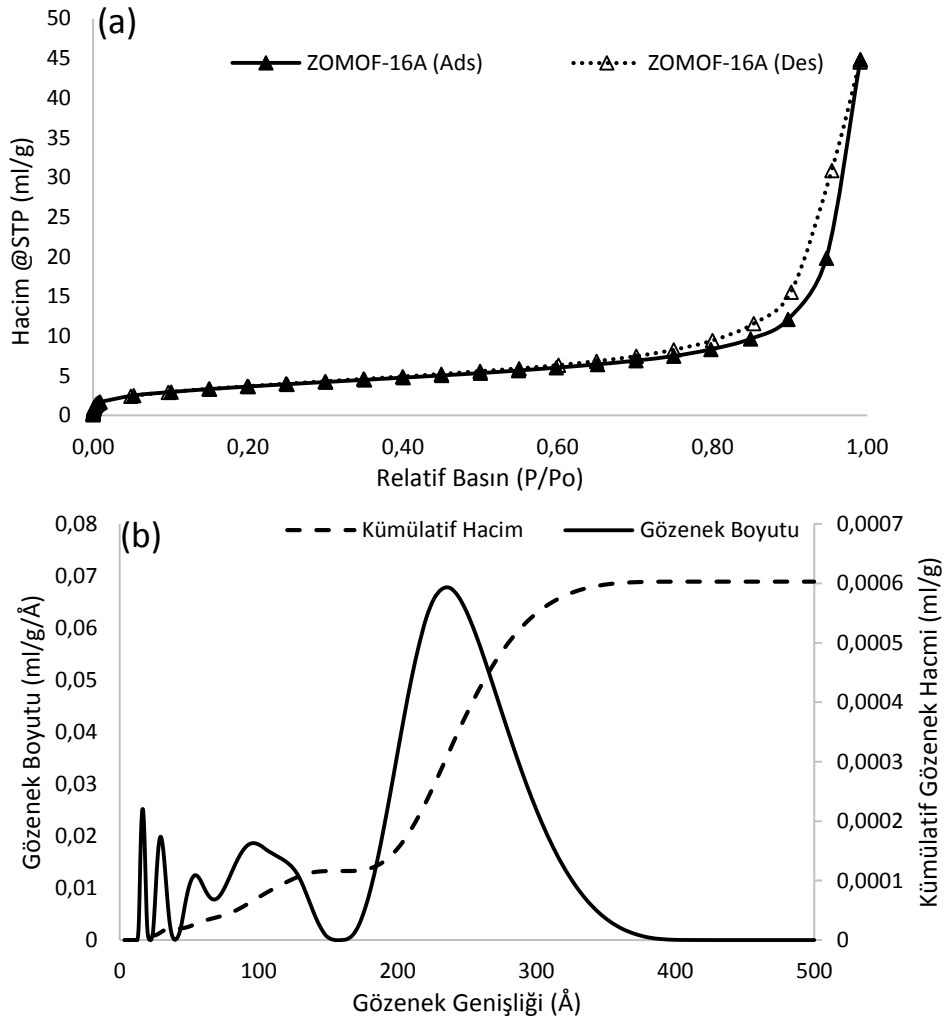
Şekil 5.13. ZOMOF-15 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



Şekil 5.14. ZOMOF-16 kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

EK-5. (devam) Seçilen örnekler ve kompozitlerinin azot adsorpsiyon ve gözenek boyutu dağılımları



Şekil 5.15. ZOMOF-16A kodlu örneğin (a) azot adsorpsiyon izotermi (b) gözenek boyutu dağılımı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Öztürk, Zeynel
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 16.05.1984 Trabzon
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0(532) 653 62 12
 E-posta : zeynelozturk61@yahoo.com



zeynelozturk@hitit.edu.tr

Eğitim Derecesi

Okul/Program

Mezuniyet yılı

Doktora	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2006

İş Deneyimi, Yıl

Çalıştığı Yer

Görev

2009- devam ediyor	Hitit Üniversitesi, Çorum	Uzman
2008-2009	Sebat Medikal, Trabzon	Ürün Satış Sorumlusu
2006-2008	Tüfenk Döküm, Samsun	Üretim ve Kalite Kontrol
2014-devam ediyor	Alternatif Enerji Sistemleri ve Biyomedikal Araştırma Merkezi	Müdür Yardımcısı
2014-2015	Ekare Mühendislik	Mühendis, Danışman

Yabancı Dili

İngilizce

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Ozturk, Z., Ozkan, G., Kose, D.A. and Asan, A. (2015). Combined experimental and molecular simulation study on the hydrogen storage properties of Cu (II) and Ni (II) Metal-Organic compounds. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 43(1), 1-8.
2. Ozturk, Z., Ozkan, G., Asan, A. and Kose, D.A. (2015). Combined experimental and theoretical investigation of characterization and hydrogen storage properties of Zn(II) based complex and composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(17), 5907-5915.
3. Ozturk, Z., Baykasoglu, C., Celebi, A.T., Kirca, M., Mugan, A. and To, A. (2015). Hydrogen storage in heat welded random cnt network structures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 403-411.
4. Ozturk, Z., Kose, D.A., Asan, A., Ozturk, B., Andac, O. and Ozkan, G. (2014). Hydrogen storage properties of mono and bi-dentate MOF structured orotate complexes. *Journal of Materials Research*, 29(2), 215-220.
5. Ozturk, Z., Kose, D.A., Asan, A. and Ozkan, G. (2014). Porous metal-organic Cu(II) complex of L-Arginine; synthesis, characterization, hydrogen storage properties and molecular simulation calculations. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 1(1), 1-4
6. Ozturk, Z., Kose, D.A., Ozturk, B. and Asan, A. (2013). Investigation of hydrogen storage performances of some metal organic framework structured compounds. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 333-338.
7. Ozturk, Z., Kose, D.A., Asan, A. and Ozturk, B. (2012). a kind of energy storage technology: metal organic frameworks. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2(1), 376-378.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. Ozturk, B., Ozturk, Z., Asan, A., Ozkan, G. and Kose, D. A. (September 14 to 18, 2015). *hydrogen storage property of metal-organic Co(II) orotato complex*. Paper presented at E-MRS 2015 Fall Meeting, Warsaw, Poland
2. Baykasoglu, C., Kirca, M. and Ozturk, Z. (September 14 to 18, 2015). *sandwiched fullerene-graphene composite for hydrogen storage*. Paper presented at E-MRS 2015 Fall Meeting, Warsaw, Poland
3. Baykasoglu, C., Ozturk, Z., Kirca, M., Celebi, T. A., Mugan, A. and To, C. A. (May 3-6 2015). *Effect of lithium doping on hydrogen storage capacity of heat welded random CNT network structure*. Paper presented at the 6th International Conference on Hydrogen Production, ICH₂P-2015, UOIT—Oshawa, Ontario, Canada
4. Ozurk, Z., Ozkan, G., Kose, D. A. and Asan, A. (May 3-6, 2015). *Experimental and simulation study on structural characterization and hydrogen storage of metal-organic structured compound*. Paper presented at the 6th International Conference on Hydrogen Production, ICH₂P-2015, UOIT—Oshawa, Ontario, Canada

5. Ozkinali, S. and Ozturk, Z. (24-28 March, 2015). *synthesis, spectroscopic characterization and theoric crystallographic information of novel phenyldiazaline calix[4]arene containing acryloyl moiety*. Paper presented at International Conference on New Trends in Chemistry, Dubai, UAE
6. Silku, P., Ozkinali, S., Ozturk, Z. and Asan, A. (11-16 Ağustos, 2013). *Synthesis new imine compounds and investigation of their spectroscopic and inhibitory properties*. Paper presented at the 44th World Chemistry Congress, İstanbul, Türkiye
7. Sekizkardes, A. K., Ozturk, Z. and Kose, D. A. (September 15-17, 2010). *alternative energy source hydrogen storage material metal organic frameworks*. Paper presented at International Conference on Clean Energy (ICCI-2010), Gazimagusa – N. Cyprus,
8. Ozturk, Z., Kose, D.A. and Sekizkardes, A.K. (June 16-18, 2010). *hydrogen storage and metal organic frameworks*. Paper presented at International Conference on Hydrogen Production (ICH₂P-2010) With Emphasis on Storage and Safety, İstanbul, Türkiye.
9. Kose, D. A., Ozturk, Z. and Sekizkardes, A.K. (June 16-18, 2010). *Hydrogen storage properties of trans-Diaquabis(3-hydroxybenzoato- κO^I)bis-(nicotinamide- κN^I)copper(II)*. Paper presented at International Conference on Hydrogen Production (ICH₂P-2010) With Emphasis on Storage and Safety, İstanbul, Türkiye.
10. Ozturk, Z., Kose, D. A., Asan, A. and Sekizkardes, A. K. (September 15-17, 2010). *As an energy carrier hydrogen and hydrogen carrier metal organic frameworks*. Paper presented at International Conference on Clean Energy (ICCI-2010), Gazimagusa – N. Cyprus
11. Asan, A., Erkus, H., Ozturk, Z., Ozkinali, S. and Demir, M. (6-9 October 2010). *nitro phenol resorcinol as corrosion inhibitor for aluminum*. Paper presented at the XII. International Corrosion Symposium (KORSEM 2010), Eskişehir, Türkiye.
12. Sekizkardes, A.K., Ozturk, Z. and Kose, D. A. (September 13-19, 2010). *Hydrogen storage in metal organic frameworks*. Paper presented at the 6th. European Federation of Catalysis Societies (EFCATS) Catalysis & Surface Science for Renewables & Energy, İzmir, Türkiye.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Öztürk, Z., Özkan, G., Asan, A., Köse, D. A. ve Şahin, O. (23-28 Ağustos 2015). *2D metal-organik yapıları [Cu(TMA)(Phen)H₂O].3H₂O kompleksinin yapısal özellikleri ve hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi*. Ulusal Kimya Kongresinde sunuldu, Çanakkale.
2. Öztürk, B., Öztürk, Z. ve Köse, D. A. (23-28 Ağustos 2015). *orotik asit ile 1,10 fenantrolin içeren karışık ligant komplekslerinin hazırlanması yapılarının tayini ve hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesi*. Ulusal Kimya Kongresinde sunuldu, Çanakkale.
3. Köse, D. A. ve Öztürk, Z. (02-05 Haziran 2015). *Kristal yapısı bilinen bileşikler yardımıyla benzer toz bileşiklerin kristal yapısının aydınlatılması*. 2. Ulusal Hesaplamalı Kimya Kongresinde sunuldu, Kars.
4. Öztürk, Z., Köse, D. A., Özkan, G. ve Asan, A. (02-05 Haziran 2015). *Deneyisel olarak elde edilmiş metal-organik yapıları cu(II) bileşiği teorik hidrojen depolama özellikleri*. 2. Ulusal Hesaplamalı Kimya Kongresinde sunuldu, Kars.
5. Öztürk, Z., Özkan, G., Köse, D. A. ve Asan, A. (2-5 Eylül 2014). *Teraftalik asit ve 1,10 fenantrolin içeren organometalik toz bakır kompleksinin; kristal yapısı, mekanik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak belirlenmesi*. UKMK 11’de sunuldu, Eskişehir.

6. Asan, A., Arslantürk, A. İ. ve Öztürk, Z. (5-8 Haziran 2014). %15 silisyum karbür içeren Al-2011'in korozyonuna polipirrol kaplamanın etkisi. IV. Fiziksel Kimya Kongresinde sunuldu, Denizli.
7. Öztürk Z., Köse D. A., Andaç Ö. ve Özkan G. (2012). *Bazı organometalik komplekslerin teorik ve deneysel hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi*. UKMK-10'da sunuldu, İstanbul.
8. Öztürk, Z., Köse, D. A., Asan, A., Öztürk, B., Andaç, Ö. ve Özkan, G. (2012). *MOF yapılı komplekslerin yakıt pillerinde katalizör tabaka olarak uygulanabilirliklerinin incelenmesi*. UKMK-10'da sunuldu, İstanbul.
9. Öztürk, B., Öztürk, Z., Köse, D. A. ve Andaç, Ö. (2012). *bazı geçiş metalleinin amonyum orotat komplekslerinin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi*. UKMK-10'da sunuldu, İstanbul.
10. Öztürk, B., Köse, D. A. ve Öztürk, Z. (01-06 Ekim 2012). *malonik asit ve 4-iyododoanilin'in bazı geçiş metalleriyle oluşturdıkları komplekslerin sentezlenip karakterizasyonunun yapılması ve hidrojen depolama performansının ölçülmesi*. 26. Ulusal Kimya Kongresinde sunuldu, Muğla.
11. Öztürk, B., Köse, D.A. ve Öztürk, Z. (01-06 Ekim 2012). *Bazı geçiş metallerinin fumarik asit ve 4-iyodo anilin karışık ligant komplekslerinin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi*. 26. Ulusal Kimya Kongresinde sunuldu, Muğla.
12. Karataş G., Öztürk Z. ve Asan A. (3-6 Eylül 2012). *32 mikron boyutunda, %15 oranında SiC partikülleri içeren Al-2011 matris kompozit malzemelerinin iletken polimer olan polipirrolle kaplanması ve bu kaplamanın korozyona karşı direncinin incelenmesi*. UKMK10'da sunuldu, İstanbul.
13. Tabak, N., Köse, D. A., Öztürk, B., Asan, A. ve Öztürk, Z. (3-6 Eylül 2012). *Karışık ligantlı al(III) metali ve 4-vinil piridin içeren koordinasyon bileşiğinin sentezi ve hidrojen depolama performansının belirlenmesi*. UKMK10'da sunuldu, İstanbul.
14. Taşçı, E., Köse, D. A., Öztürk, B., Asan, A. ve Öztürk, Z. (3-6 Eylül 2012). *Metal organik kafes yapılı Cu(II) iyonu ve 4-vinil piridin ligantı içeren komplekslerin hidrojen depolama performansının incelenmesi*. UKMK10'da sunuldu, İstanbul.
15. Öztürk, Z. ve Zeybek, M. S. (22-25 Haziran 2010). *Bor katkılı çimentoların nötron tutma kapasitelerinin yapay sinir ağlarıyla incelenmesi*. UKMK-9'da sunuldu, Ankara.
16. Sekizkardeş, A. K., Köse, D. A. ve Öztürk Z. (22-25 Haziran 2010). *Metal organik kafes yapılı adsorbanların hidrojen depolama uygulamaları*. UKMK-9'da sunuldu, Ankara.
17. Öztürk, Z. ve Andaç, Ö. (22-25 Haziran 2010). *Yenilenebilir enerji kaynağı hidrojen depolayıcısı metal organik kafes yapılı bileşikler ve depolama performanslarının incelenmesi*. UKMK-9'da sunuldu, Ankara.

Projeler

1. Recycle of Electronic Wastes, Avrupa Birliği Leonardo da Vinci, 2010-1-TR1-LEO02-14598, Germany. Avrupa Birliği Mobility, 2010, Katılımcı.
2. 2-Vinipiridin, 4-Vinilpiridin ve 1-Vinilimidazol İçeren Polimerik Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonları, Hidrojen Tutma Kapasiteleri ve Kuantum Mekanigi Teorisi Yaklaşımları, TÜBİTAK1001, 110T131, 2011, Hak Sahibi.
3. Enerji Taşıyıcısı Hidrojenin Depolanması Amacıyla Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Hitit Üniversitesi BAP, MUH01.11.003, 2011, Araştırmacı.

4. Enerji Taşıyıcısı Hidrojen Depolayıcı MOF'ların Farklı Tekniklerle Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Performansları, TUBİTAK1002, 111T 608, 2011, Hak Sahibi.
5. Improving Hydrogen Energy Around Europe Union, Avrupa Birliği, Leonardo daVinci Transfer of Innovation Projesi, 2011, 2011-1-TR1-LEO05-27996, Ortak Kurum Personel, Araştırmacı.
6. New Applications And Course Materials For Prosthetic Dentistry, Implant Dentistry And Biomedical Engineers, (BIO-DENT), Avrupa Birliği, Leonardo daVinci Transfer of Innovation Projesi 2012, Ortak Kurum Personel, Araştırmacı.
7. Knowledge Transfer of Numerical Analysis and 3D Simulation Techniques Applied on Engineering Research Programmes, (KNOWTECH3D),Avrupa Birliği, Leonardo daVinci Transfer of Innovation Projesi, 2012, 2012-1-TR1-LEO05-35147, Ortak Kurum Personel, Araştırmacı.
8. Training for Rehabilitation Doctors Focused on Biomechanical Assesment Methodologies, Avrupa Birliği, Leonardo daVinci Transfer of Innovation Projesi, 2013-1-TR1-LEO05-47549, Ortak Kurum Personel, Araştırmacı.
9. Bazı Schiff Bazların Pirinç Üzerindeki İnhibitör Etkisinin İncelenmesi, Hitit Üniversitesi BAP, 2013, MUH01.13.005, Araştırmacı.
10. MOF yapılı Bileşiklerle Poroz Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi, Hitit Üniversitesi BAP, MUH19001.14.003, 2013, Aratırmacı.
11. Farklı Dental Ve Ortopedik İmplantların Tasarımlarının Yapılması, Üretimi, Mekanik Analizi, Yüzey Kaplaması Ve Bitirme İşlemleri İle Biyouyumluluklarının İncelenmesi Ve Pazara Sunulması, TUBİTAK-TEYDEP-1505, 5130052, 2014, Yardımcı Personel.
12. Felçli Hastalar için Sinirsel İletimi Sağlayan Karbon Temelli MEMS Tasarımı, Analizi, Prototip Üretimi ve Uygunluk Testleri, BSTB, Tekno Girişim Projesi, 2014, Proje Personeli, Araştırmacı.

A

Ab initio · 37, 42
Adsorpsiyon · 12, 31
 Fiziksel adsorpsiyon · 31
 İzotermi · 33
 Kimyasal adsorpsiyon · 31
Aritma, Rietveld · 39, 48

B

BET yüzey alanı · 34
BJH gözeneklilik · 34

D

DFT · 37, 42
Dispersiyon · 31
Dietil nikotinamid · 45, 99

F

Forcefield (ff) · 37, 42, 61

G

GCMC · 42, 43
Geometri optimizasyonu · 38, 41

H

Hatree Fock (HF) · 37, 38, 43
Hidrojen depolama · 11, 26
 Gaz fazda · 12
 Katı fazda · 12, 41
 Sıvı fazda · 12
Hidrojen ekonomisi · 5
Hidrojen üretimi · 7
 Biyokimyasal · 8
 Buharla yapılandırma · 7
 Elektroliz · 8
 Kısmi oksidasyon · 7
 Termal Parçalanma · 9
 Termokatalitik · 8

İ

İndeksleme, toz-XRD · 49

K

Karbon nano-tüp · 14, 55
Kompozit · 25, 55
 Hazırlama · 55, 56
 Köprülenmiş · 25
 Mekanik karıştırma · 25

L

Lennard-Jones · 32, 143
Ligand · 15, 21

M

Metal hidrür · 13
Metal-Organik Kafes (MOF) ·
 15, 45
Moleküler benzetim · 37
Monte Carlo (MC) · 37

N

Nikotinamid · 17

O

Oda sıcaklığı sentez yöntemi · 20

P

Fenantrolin · 17

R

Refinement · 40, 49

S

SCF · 37, 50
Solvotermal sentez yöntemi · 23

T

T-plot gözeneklilik · 35
Teraftalik asit · 19
Trimesik asit · 18

V

van der Waals · 31, 32

Y

Yakıt hücreleri · 10
 Katı oksit · 11
 PEM · 10

Z

Zeolit · 13



GAZİ GELECEKTİR..