

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBOKSİMETİL SELÜLOZ İLE KARARLILAŞTIRILMIŞ NİKEL-
RODYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE
HİDRAZİN BORANIN HİDROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nihat TUNÇ
DANIŞMAN: Doç.Dr. Murat RAKAP

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBOKSİMETİL SELÜLOZ İLE KARARLILAŞTIRILMIŞ NİKEL-
RODYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE
HİDRAZİN BORANIN HİDROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nihat TUNÇ

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2018-7081 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Murat RAKAP danışmanlığında, Nihat TUNÇ tarafından sunulan "**Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümlerinin Sentezi, Tanımlanması ve Hidrazin Boranın Hidrolizinde Katalizör Olarak Kullanılması**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 14/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

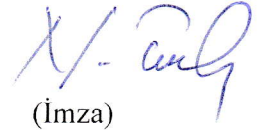
İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24./06/2019 tarih ve 33-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Suat SENSÖY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



(İmza)

Nihat TUNÇ

ÖZET

KARBOKSİMETİL SELÜLOZ İLE KARARLILAŞTIRILMIŞ NİKEL-RODYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE HİDRAZİN BORANIN HİDROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

TUNÇ, Nihat
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat RAKAP
Haziran 2019, 61 Sayfa

Bu tez çalışmasında, günümüzde yenilenebilir enerji ve hidrojen ekonomisi bağlamında son derece önem kazanmış olan hidrazin boran gibi bir bor bileşiğinden hidrojen eldesini katalizleyen karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümleri sentezlendi.

Çalışmanın birinci aşamasını, hidrojen eldesinde kullanılacak olan hidrazin boranın ($N_2H_4BH_3$), dihidrazin sülfat ile sodyum borhidrürün dioksan içerisindeki reaksiyonu sonucu sentezi oluşturmaktadır. Elde edilen ürünün ileri spektroskopik yöntemlerle tanımlanması neticesinde diğer aşamalara geçildi.

İkinci aşamada ise hidrazin boranın hidrolizini katalizleyen nikel-rodyum bimetalik nanokümlerinin sentezi gerçekleştirildi. Ni-Rh nanokümleri sulu çözeltide CMC yardımıyla kararlı hale getirildi.

Üçüncü aşamada, sentezi gerçekleştirilen bimetalik nanokümler, XRD, XPS, (HR)TEM ve UV-görünür bölge spektroskopisi gibi ileri analitik yöntemler kullanılarak tanımlandı.

Dördüncü aşamada ise başarılı bir şekilde sentezlenen ve tanımlanan katalizörler hidrazin boranın hidrolinden hidrojen eldesinde kullanılarak gerekli kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidroliz, Hidrazin Boran, Nanoküme, Nikel, Rodyum.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE-STABILIZED NICKEL-RHODIUM NANOPARTICLES AND THEIR USE AS CATALYST IN THE HYDROLYSIS OF HYDRAZINE BORANE

TUNÇ, Nihat

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat RAKAP
June 2019, 61 Pages

In this thesis study, carboxymethyl cellulose-stabilized nickel-rhodium nanoparticles was synthesized to catalyze the hydrogen generation from a boron compound, such as hydrazine borane, which has gained much importance today in the context of renewable energy and hydrogen economy.

The first step of this study is the synthesis of hydrazine borane ($N_2H_4BH_3$) from the reaction of dihydrazine sulfate with sodium borohydride in dioxane. After identification of the product by advanced spectroscopic methods, other steps were started.

In the second step, bimetallic nickel-rhodium nanoclusters that catalyze the hydrolysis of hydrazine borane were synthesized. Ni-Rh nanoclusters were stabilized by CMC in aqueous solution.

In the third step, the synthesized bimetallic nanoparticles were characterized by advanced analytical methods such as XRD, XPS, (HR)TEM, and UV-visible spectroscopy.

In the fourth step, kinetic studies were carried out to liberate hydrogen from hydrolysis of hydrazine borane by successfully synthesized and characterized catalysts.

Keywords: Hydrazine Borane, Hydrolysis, Nanoclusters, Nickel, Rhodium.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat RAKAP'a teşekkür ederim. Ayrıca Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a; Kimya Bölümü öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN ile Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a; Sayın Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ'ye ve son olarak da Anorganik Kimya araştırma grubunda yer alan tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli arkadaşlarıma ve bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan anne ve babama teşekkür ederim. Bu çalışmayı FYL-2018-7081 no'lu proje ile destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

2019

Nihat TUNÇ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji.....	2
1.1.1. Yenilenemez enerji kaynakları	3
1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları	4
1.1.2.1. Hidrolik enerji.....	4
1.1.2.2. Güneş enerjisi.....	4
1.1.2.3. Rüzgar enerjisi	5
1.1.2.4. Jeotermal enerji.....	5
1.1.2.5. Biyokütle enerjisi	5
1.1.2.6. Okyanus ve dalga enerjisi	6
1.1.2.7. Hidrojen enerjisi.....	6
1.1.2.7.1. Hidrojen üretimi.....	6
1.1.2.7.2. Hidrojenin depolanması	7
1.2. Geçiş Metal Nanopartikülleri.....	8
1.2.1. Geçiş metal nanopartiküllerinin tanımlanması	9
1.3. Katalizörler	10
1.3.1. Homojen katalizörler	10
1.3.2. Heterojen katalizörler	11
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Materyaller.....	15
3.1.1. Kimyasallar.....	15
3.1.2. Cihazlar.....	15
3.1.3. Hidrazin boranın katalitik hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarının ölçülmesi	16

	Sayfa
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1. Hidrazin boranın sentezi	17
3.2.2. Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin sentezi.....	17
3.2.3. Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizindeki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi.....	17
3.2.4. Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizindeki aktivasyon enerjisinin hesaplanması	18
3.2.5. Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizindeki dayanıklılık testleri	18
4. BULGULAR	19
4.1. Hidrazin Boranın Sentezi ve Tanımlanması	19
4.2. Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümelerinin Sentezi ve Tanımlanması	20
4.3. Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümelerinin Hidrazin Boranın Hidrolizindeki Katalitik Etkinliklerinin Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	24
4.4. Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümelerinin Hidrazin Boranın Hidrolizindeki Dayanıklılığı	27
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	29
KAYNAKLAR.....	33
ÖZ GEÇMİŞ.....	39

ÇİZELGELER

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması	3
Çizelge 1.2. Fosil Kaynakların ortalama ömrü büyük rezerv sahibi ülkeler	4
Çizelge 1.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	11
Çizelge 5.1. Hidrazin boranın hidrolizinde kullanılan katalizör sistemlerine ait ortalama TOF değerleri.	30
Çizelge 5.2. Hidrazin boranın hidrolizinde kullanılan bazı katalizörlere ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri.....	31

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi	8
Şekil 1.2. Metal NP lerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler	9
Şekil 1.3. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması ...	10
Şekil 2.1. Sodyum karboksimetil selülozun yapısı	13
Şekil 3.1. Hidrazin boranın hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek	16
Şekil 4.1. Hidrazin boranın FT-IR spektrumu	19
Şekil 4.2. Ni ²⁺ ve Rh ³⁺ + ve iyonları ile NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin UV-görünür bölge spektrumları	20
Şekil 4.3. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin (a) TEM görüntüsü, (b) HRTEM görüntüsü ve (c) XRD deseni	21
Şekil 4.4. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin tam tarama XPS spektrumu.	22
Şekil 4.5. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin Ni 2p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu.	23
Şekil 4.6. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin Rh 3d bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu.	23
Şekil 4.7. Rh@CMC, Ni@CMC ve NiRh@CMC nanokümelerinin TOF değerlerinin karşılaştırılması.	24
Şekil 4.8. Hidrazin boranın (HB, 200.0 mM) farklı NiRh@CMC nanokümelere derişimlerdeki hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H ₂ /mol HB grafikleri.	25
Şekil 4.9. Hidrazin boranın (200.0 mM) NiRh@CMC nanokümelere katalizörlüğünde (0.4 mM) ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H ₂ /mol HB grafikleri	26

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.10. NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki Arrhenius eğrisi.....	27
Şekil 4.11. NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizindeki kararlılık testlerinin farklı katalitik çevrimlerine ait tepkime süresine karşı mol H ₂ /mol HB grafikleri.....	27



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

E_a	Aktivasyon Enerjisi
k	Hız Sabiti
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Santigrat Derece
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Nikel(II) klorür hekza hidrat
$RhCl_3 \cdot xH_2O$	Rodyum(III) klorür hidrat
$NaBH_4$	Sodyum Borhidrür
$N_2H_4BH_3$	Hidrazin Boran
$N_2H_4 \cdot 0.5H_2SO_4$	Hidrazin hemisülfat

Kısaltmalar

Açıklama

kg	Kilogram
mg	Miligram
$mmol$	Milimol
mL	Mililitre
nm	Nanometre
eV	Elektrovolt
kV	Kilovolt
kW	Kilovat

kJ	Kilo Joule
NPs	Nanoparçacık
TOF	Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
UV	Ultraviyole
HB	Hidrazin boran
AR-GE	Araştırma Geliştirme
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
¹¹B-NMR	Bor-11 Nükleer Manyetik Rezonans
XRD	X-ışınları Kırınımı Spektroskopisi
CMC	Karboksimetil Selüloz
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi

1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz yüzyılda toplumların yaşam biçimlerini ve dünyadaki güç merkezlerinin şekillenmesini etkileyecek faktörlerin en başında enerji gelmektedir. Dünyanın ulaşım, elektrik üretimi ve ısınma gibi enerji gereksinimlerinin birçoğu hala fosil yakıtlardan (kömür, petrol, doğalgaz) karşılanmaktadır (Rand ve ark., 2006). Fakat, fosil yakıtlarla ilgili bazı önemli sorunlar (çevre kirliliği, küresel ısınma, rezervlerin azalması, vb.) nedeniyle sürdürülebilir bir enerji geleceği için yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar büyük önem arz etmektedir (Zhang ve ark., 2006). Bununla beraber, fosil yakıtlara oranla çevre üzerinde daha az olumsuz etkilere sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarının süreklilik sorunu, maliyet sorunu ve teknolojilerinin yeni gelişiyor olması gibi nedenler enerji arzı açısından bu kaynaklara bazı kısıtlamalar getirmektedir (Aslan, 2007). Mevcut duruma bir çözüm getirebilmesi bakımından enerjinin depolanması düşünülmektedir. Yüksek bir enerji taşıyıcısı olarak karşımıza çıkan hidrojen ise üretilmiş enerjiyi başka bir yere taşıyabilmekte ve orada yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin yanması sonucu oluşan ürünlerin çevre açısından olumsuz etkileri de bulunmamaktadır. Sahip olduğu bu avantajları ile hidrojen bugün kullanılagelmekte olan yakıtların yerini rahatlıkla alabilecektir (Hussain ve ark., 2007). Bunun için ise global anlamda 'hidrojen ekonomisi' olarak isimlendirilen ve hidrojenin üretim, depolanma, dağıtım ve tüketim basamaklarını içeren yüksek teknoloji sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Schlapbach ve ark., 2001). Hidrojeni depolamak için son yıllarda çok farklı katı depolama malzemeleri kullanılmıştır. Katı hidrojen depolama malzemeleriyle ilgili en önemli hususlar, yüksek gravimetrik ve volumetrik depolama kapasitelerine sahip olmaları ve uygun şartlarda yakıt pillerinde kullanılabilirleridir. Bu bağlamda da düşük molekül ağırlığına sahip bor bileşikleri büyük ilgi çekmektedir (Züttel, 2003).

Son yüzyılın başından itibaren üzerinde yoğun çalışmalar yapılan ilk bor bileşiği ise sodyum borhidrür (NaBH_4)'dür (Amendola ve ark., 2000). Ağırlıkça % 10.7 hidrojen içeren sodyum borhidrürün sulu çözeltilerinin kararsızlığı ve dolayısıyla bir baz ilavesinin gerekliliği gibi sebepler neticesinde daha sonraları ise % 19.7 hidrojen içeren ve sulu çözeltileri kararlı olan amonyak boran (H_3NBH_3) üzerine yapılan

çalışmalar ağırlık kazanmaktadır (Umegaki ve ark., 2009). Üzerinde çalışmalar yapılan son önemli bor bileşiği ise % 15.4 hidrojen içeren ve yine sulu çözeltisi kararlı olan hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$)'dır (Çelik ve ark., 2012).

1.1. Enerji

İş yapabilme yeteneğine, enerji denilmektedir (Montgomery, 2014). Maddelerin hareket etmesine veya değişmesine neden olan iş yapabilme yeteneği, hayati faaliyetlerin sürdürülmesine ve kolaylaştırılmasına katkıda bulunmaktadır (Spurgeon ve ark., 2010).

Kullanıldığında azalmayan, doğal bir çevrim sürecinde aynen kalabilen ve tükenmeyen enerji kaynaklarına yenilenebilir, kullanıldığında kendini yenileyemeyen, tükenir enerji kaynaklarına ise yenilenemez enerji kaynakları denir. Yenilemez enerji kaynakları kendi arasında fosil kaynaklı ve çekirdek kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Kömür, petrol ve doğal gaz fosil kaynaklı yenilenemez enerji kaynağı olarak kabul edilirken, uranyum ve toryum ise çekirdek kaynaklı yenilenemez enerji kaynağı grubunda yer almaktadır. Hidrolik, güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle, dalga gelgit, hidrojen birer yenilenebilir enerji kaynağıdır (Koç, ark., 2013).

Gelecek yıllarda yeryüzünün enerji ihtiyacını karşılamak yetersiz hale gelecektir. Petrol, doğal gaz, kömür gibi yakıtlar, hem tükeniyor hem de çevre ve insan sağlığını olumsuz etkiliyor. Bu durum yeni enerji teknolojileri kapsamında, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması, geliştirilmesi zorunluluğunu açıkça ortaya koymaktadır (Barbir, 2005).

Çizelge 1.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması (Koç ve Ark., 2013).

Kullanımlarına göre	Dönüştürülebilirliklerine göre
A) Yenilenemez (Tükenir)	A) Birincil (Primer)
a) Fosil Kaynaklı	-Kömür
-Doğalgaz	-Doğal gaz
-Perol	-Petrol
-Kömür	-Nükleer
b) Çekirdek Kaynaklı	-Rüzgar
-Uranyum	-Biyokütle
-Toryum	-Güneş
	-Hidrolik
	-Dalga, Gel-Git
B) Yenilenebilir (Tükenmez)	B) İkincil (Seconder)
-Rüzgar	-Benzin, Elektrik, Mazot,
-Hidrolik	-Motorin
-Güneş	-İkincil Kömür
-Biyokütle	-Kok Petrokok
-Hidrojen	-Hava Gazı
-Jeotermal	-Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)
-Dalga, Gel-Git	

1.1.1. Yenilenemez enerji kaynakları

Fosil yakıtlar yaklaşık olarak beş yüz milyon yıl önce dünyada var olan bitki ve hayvanların fosilleşmiş kökenlerinden oluşmuş ve içinde kömür, petrol, doğalgaz, linyit, katran, asfalt gibi yenilenemeyen enerji kaynakları barındırmaktadır (Hubbert, 1956).

Endüstriyel topluma geçiş sürecinde fosil yakıtlar, önemli temel yapı taşı niteliğinde olup, ucuz ve kolaylıkla elde edilmesi, fosil yakıtların geçmişten günümüze kadar yoğun olarak tüketilmesinin altında yatan ana faktörlerin başında gelmektedir (Yılmaz, 2015).

Çizelge 1.2 de görüldüğü gibi fosil yakıt rezervlerinin sınırlılığı ve yenilenememesi yakın zamanda tükeneceğinin ortaya çıkması, nüfusun artması ve sanayileşen dünyada artan enerji talebinin nasıl karşılanacağı vb. sorunlar, bizi acilen yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmıştır.

Çizelge 1.2. Fosil Kaynakların ortalama ömrü büyük rezerv sahibi ülkeler(Akyüz, 2010).

Kaynaklar	İspanlanmış rezerv	Yıllık Üretim	Rezerv Ömrü(yıl)	Rezevr Sahibi Ülke	Ülkeler İçindeki Pay(%)
Petrol (Milyar Ton)	164.50	3.914	42	Suudi Arabistan	22
Doğal Gaz (trilyon Ton)	181.46	2.865	63	Rusya	26.3
Kömür (Milyanton)	909.06	6.195	147	ABD	27.1

1.1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları doğada kendini sürekli olarak yenileyen ve doğal süreçlerden elde edilen enerji kaynaklarıdır (Öztürk, 2008). Bir başka deyişle, doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün eski halini koruyabilen enerji kaynağı olarak açıklanmaktadır (Uysal, 2011). Alternatif (yenilenebilir) enerji kaynakları; hidrolik rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, hidrojen ve deniz kökenli kaynaklar olarak sınıflandırılmaktadır.

1.1.2.1. Hidrolik enerji

Belli bir düşüş düzeyi ile türbine gelen suyun, potansiyel enerjisi türbinde kinetik enerjiye, türbine bağlı jeneratörde ise; elektrik enerjisine dönüşmektedir (Safi, 2007). Hidroelektrik enerjisi elde edilmesine en uygun akarsular; akımı yüksek, rejimi düzenli ve yatağı boyunca çağlayan yapabildiği, yüksek düşme noktaları bulunan akarsulardır (Doğanay, 1998).

1.1.2.2. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi güneşteki hidrojenin helyuma dönüşmesi sonucu ve füzyon süreciyle meydana gelen ışın enerjisidir. Çeşitli dalga boylarında güneşten enerji yayılmakta ve yayılan enerjinin sadece iki milyarda biri dünyaya ulaşmaktadır.

Yayılan güneş ışınımının % 30 u dünya atmosferi tarafından geri yansıtılır, % 50 si atmosferi geçerek dünya üzerine ulaşır, % 20 si ise atmosfer ve bulutlarda tutulur (Ateş ve Ark., 2009). Araştırmalar neticesinde yeryüzüne güneşten gelen enerjinin atmosfer üzerinde metrekareye 1,35 kW olduğu hesaplanmıştır. Bu hespla bir yılda dünyaya gelen güneş enerjisinin bilinen kömür rezervlerinin 50 katı büyüklüğüne sahip olduğu ortaya çıkmaktadır (Alemdaroğlu, 2007).

1.1.2.3. Rüzgar enerjisi

Yerküre ve havaküre farklı sıcaklıklara sahip olduğundan sıcaklık dağılımı, coğrafik ve çevresel koşullara göre değişim gösterir. Denizlerde ve karalarda ortaya çıkan sıcaklık ve buna bağlı olarak gerçekleşen basınç değişimleri, rüzgârın oluşmasına sebep olmaktadır. Yani yüksek basınç alanlarından alçak basınç alanlarına doğru hareket eden hava akımları rüzgâr olarak tanımlanmaktadır (Acaroğlu, 2007). Hava akımlarının sahip olduğu bu hareket bir kinetik enerji oluşmasına sebep olur. Rüzgâr türbinleri bu enerjiyi önce mekanik enerjiye daha sonra da elektrik enerjisine dönüştürmektedir (Ertürk ve ark., 2006).

1.1.2.4. Jeotermal enerji

Jeotermal Enerji: Kısaca yer ısısı olup yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş basınç altındaki sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayaların içerdiği termal enerji olarak adlandırılır. Jeotermal ısıtma sistemleri geleneksel ısıtma sistemlerinden oldukça ucuzdur. Jeotermal ısıtma ve soğutma sistemi 1980'li yıllardan sonra ısı pompalarının kullanılmasıyla bir artış göstermiştir (Yeksem 2009).

1.1.2.5. Biyokütle enerjisi

Canlı organizmaların ve bitkilerin doğrudan yakılması biyokütle enerjisini oluşturmaktadır. Ayrıca fotosentez yoluyla bitkiler güneşten aldıkları enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştürürler. Bu dönüşüm sonucu açığa çıkan enerji biyokütle enerjisi olarak

adlandırılmaktadır (Karabulut, 2000). Brezilya da şeker kamışından, etil alkol üreterek motorlarda kullanılan biyoyakıt elde etmektedir (Parfit, 2005).

1.1.2.6. Okyanus ve dalga enerjisi

Dünyamızın dörtte üçünü kaplayan, geçmişten beri önemli bir yaşam kaynağı olan ve birçok biyoçeşitlilik içeren okyanuslar ve denizler dünyaya yeterli miktarda enerji sağlayacak potansiyele sahiptirler. Günümüzde okyanuslardan ve denizlerden enerji elde etmek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar; dalga, gel-git ve akıntı enerji sistemleri ile okyanusların derin sığ suları arasındaki sıcaklık farkından yararlanarak enerji elde eden okyanus ısısı enerji sistemi (OTEC) dir (Gülsaç, 2009).

1.1.2.7. Hidrojen enerjisi

Doğada hidrojen gazı serbest halde bulunmamaktadır. Bundan dolayı, doğal bir enerji kaynağı kabul edilmez. Hidrojen gazının kullanılabilmesi için, öncelikle bu gazın açığa çıkarılması gerekmektedir (Parfit, 2005). Hidrojen gazı, hem tükenmez (yenilenebilir) enerji kaynaklarından hem de fosil (yenilenemez) yakıtlardan elde edilebilmektedir. Birincil enerji kaynakları kullanarak hidrojen üretilip bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerji sistemi denir (İder, 2003).

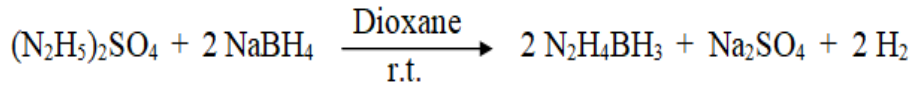
1.1.2.7.1. Hidrojenin üretimi

Çeşitli kaynaklar ve teknolojilerden hidrojen üretimi yapılmaktadır. Bunlar doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretiliyor. Hidrojen üretiminin büyük çoğunluğu fosil (petrol, doğal gaz, kömür) hammaddelerinden yapılmaktadır. Dünya hidrojen üretiminin % 48'i doğal gazdan, % 30'u rafineri ürünlerinden, % 18'i kömürden ve kalan % 4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir (Akyüz, 2010).

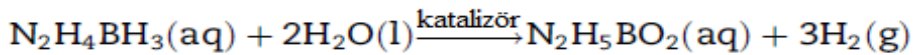
1.1.2.7.2. Hidrojenin depolanması

Hidrojen 4 temel halde depolanabilir. Bunlar; yüksek basınçlı gaz halde, sıvı halde, metal hidrürleri şeklinde ve kimyasal hidrürleri şeklinde depolanabilmektedir (Marrero ve ark., 2009). Katı şekilde hidrojen depolaması için metal hidrürler kullanılmaktadır. Hidrojen gazı metal hidrür tarafından sünger gibi çekilerek gözenekleri içinde depolanır. Ancak metal hidrürler çok ağırdır. On kat daha hafif malzeme olarak karbon nanoyapıları geliştirilmektedir (İder, 2003).

Son yıllarda sodyum borhidrür NaBH_4 (ağırlıkça % 10.8 H) ve lityum borhidrür LiBH_4 (ağırlıkça % 18.5 H) gibi borhidrürler ve amonyak boran NH_3BH_3 (AB; ağırlıkça % 19.6 H) gibi boranlar, hidrojen depolama malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen depolanmasında en umut verici maddelerden biri, amonyak boran (AB) gibi görünmektedir (Stephens ve ark., 2007; Marder., 2007). Bilim adamları, kimyasal hidrojen depolamada büyük potansiyele sahip olabilecek yeni malzemelerin bulunmasına yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bu maksatla hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, HB); 2009'da yeniden keşfedilmiş (Hugle ve ark., 2009; Mebs ve ark., 2010) ve düşük molekül ağırlığı (45.8 g/mol) ile yüksek hidrojen içeriği (ağırlıkça % 15.4) sayesinde son dönemde üzerinde yaygın olarak çalışılan ve gelecek vaad eden kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olmuştur. Hidrazin boran, dihidrazin sülfat ile sodyum borhidrürün dioksan içerisinde oda sıcaklığındaki reaksiyonundan tek basamakta kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Tunç ve ark., 2015):



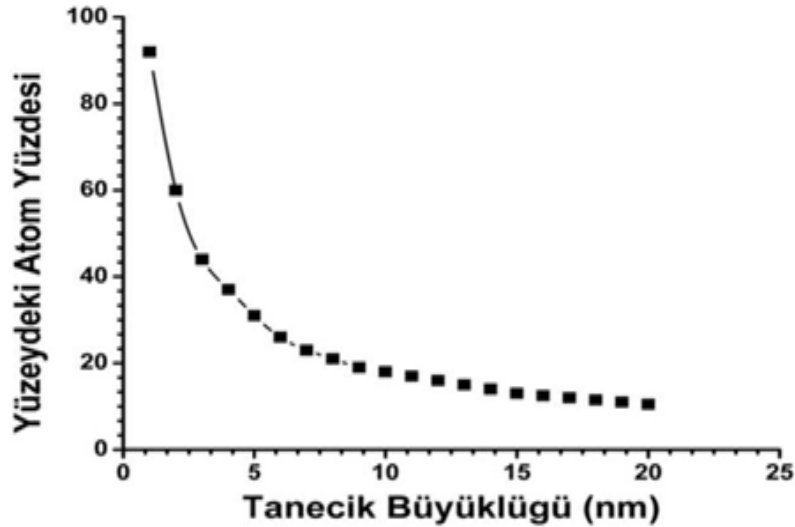
Hidrazin boranın uygun katalizörler eşliğindeki hidroliz tepkimesinden üç mol hidrojen gazı açığa çıkmaktadır:



Literatürde genellikle monometalik veya bimetalik türde değerli geçiş metal nanokümlerinin hidrazin boranın hidrolizinde kullanıldığı görülmektedir (Tunç ve ark., 2015).

1.2. Geçiş Metal Nanopartikülleri

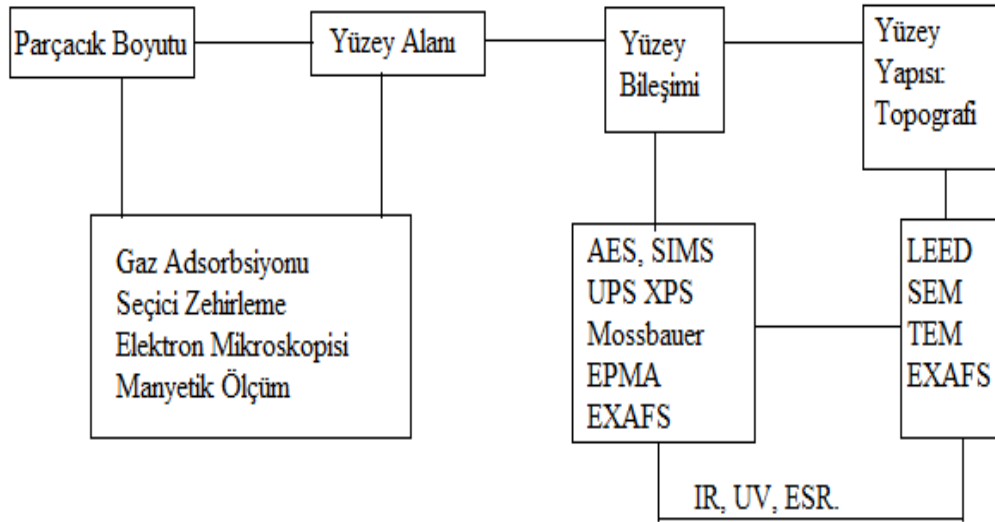
Nanomateriyaller, külçe metallere göre sıradışı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu sebeple son yıllarda, nanoboyutlu malzemeler büyük bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Nanomateriyaller; yarı iletkenler, katalizörler, fotokatalizörler, manyetik malzemeler ve tıbbi uygulamalarda yerlerini almışlardır (Li ve ark., 2014). Geçiş metal NP'ler boyutları 1nm ile 10nm arasında değişen malzemelerdir. Örnek verecek olursak; metal NP'ler, külçe metallerin etkinlik göstermediği katalitik tepkimelerde yüksek etkinlik ve seçicilik gösterebilirler (Schmid 1994). Reaksiyonlarda gösterdikleri yüksek katalitik etkinliğinin sebebi ise parçacık boyutlarının küçülmesi ve bununla birlikte yüzeylerinde bulunan katalitikçe etkin atom sayısının artmasıdır (Aiken ve ark., 1999). Geçiş metal NP'lerin sentez yolları ile heterojen katalizörler için neredeyse imkansız parçacık boyutu ve yüzey bileşiminin kontrolünü temin etmek mümkündür (Zahmakıran ve ark., 2013).



Şekil 1.1. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi (Klabunde ve ark., 1996).

1.2.1. Geçiş metal nanopartiküllerinin tanımlanması

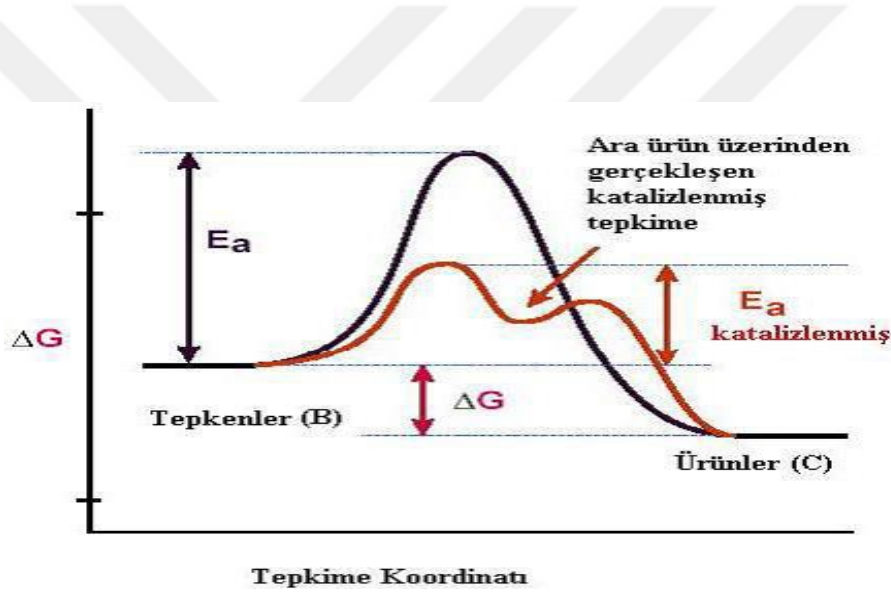
Geçiş metal NP'lerin katalizör olarak kullanılması nedeniyle, tepkimelerin yürütme mekanizmalarını anlayabilmek için, kimyasal ve fiziksel yapılarını, morfolojileri ve boyutları hakkında bilgi sahibi olmak ve ileri analitik tekniklerden yararlanılmak gerekir. Bu tekniklerden en çok kullanılanları; TEM (Geçirimli elektron mikroskobu), HR-TEM (Yüksek çözünürlüklü TEM), XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) ve XRD (X-ışınları kırınımı) teknikleridir. TEM analizi, geçiş metal NP'lerinin morfolojisi, parçacık boyutu ve dağılımı hakkında bilgi verir. HR-TEM ise tek bir NP'nin yüksek enerji altında atomik boyutta analizinin yapılması imkanını verir. Böylece NP alaşım veya çekirdek-kabuk yapısında olduğu ve kristal örgü boşluğu hesaplanabilir. XRD analizi ise NP'lerin kristal yapıları hakkında bilgi verir ve Debye-Scherrer eşitliğinden faydalanılarak kristal parçacık boyutu hesaplanabilir. Daha da önemlisi monometalik ve bimetalik NP'lerin XRD desenlerinin kıyaslanması yolu ile alaşım veya çekirdek-kabuk yapıları aydınlatılabilir. XPS ise metallerin uyarılmalarıyla iç kabuk elektronlarının bir üst enerji seviyesine geçmesiyle oksidasyon basamağının belirlenerek NP'lerin elementel analizi ve yapıda bulunan metallerin değerliği hakkında bilgi verir (Güngörmez 2015).



Şekil 1.2. Metal NP'lerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler (Güngörmez 2015).

1.3. Katalizörler

Berzelius Katalizör terimini, 1836 yılında, Yunanca da ki tümüyle anlamına gelen "kata" ve çözmek anlamına gelen "lyein" sözcüklerinden türetmiştir (Mortimer 2004). Tepkimenin aktivasyon enerjisi yüksekse normal sıcaklıklarda moleküler çarpışmaların sadece küçük bölümü reaksiyonla sonuçlanır. Katalizör, tepkimeyi hızlandıran ancak net kimyasal değişime uğramayan maddedir. Katalizörler, bir tepkimenin katalizlenmemiş halde iken izlediği yavaş hız belirleyici basamağının daha düşük aktivasyon enerjili başka bir yolla ilerlemesini sağlayarak tepkime hızını artıran maddelerdir (Atkins 1998).



Şekil 1.3. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması. (Güngörmez 2015).

1.3.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizör bileşenleri ile reaksiyon karışımındaki substrat tek bir fazda bulunurlar genellikle sıvı faz içinde bir araya getirilirler (Piet ve ark., 2004). Homojen katalizörler, çok hızlı reaksiyona girmekte ve katalizör molekülü başına iyi bir dönüşüm oranı sağlamaktadır. Fakat homojen katalizörler, reaksiyon ortamı içinde karışabilir olduğu için, reaksiyon ortamından geri kazanımı zordur (Hamilton 2003).

1.3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, buldukları çözüldüde ortamında farklı faz oluşturdıkları için çözüldüden ayrılmaları kolay ve tekrar kullanımları mümkündür (Sheldon ve ark.. 1999). Heterojen katalizörlerdeki en büyük zorluk, katalizörün yüzey alanını artırmaktır. Katalizörün etkinliği de doğrudan yüzey alanı ile ilgili olduğu gibi, katalizör parçacık boyutunun azaltılması, katalitik aktiviteyi artırmak için umut verici bir yoldur (Özkar 2009) Geçiş metal NP'ler yüksek yüzey enerjilerine sahip olmalarından dolayı yüzeydeki atomları çok aktif hale getirirler. Bu durum katalizör olarak geçiş metal NP'lerin kullanılmasında avantaj sağlar (Narayanan ve ark.. 2005). Heterojen katalizörlerin reaksiyon karışımından geri kazanımı, tekrar kullanılabilirliği yeşil kimya açısından homojen katalizörlere göre bir avantaj sağlar (Li ve ark., 2012).

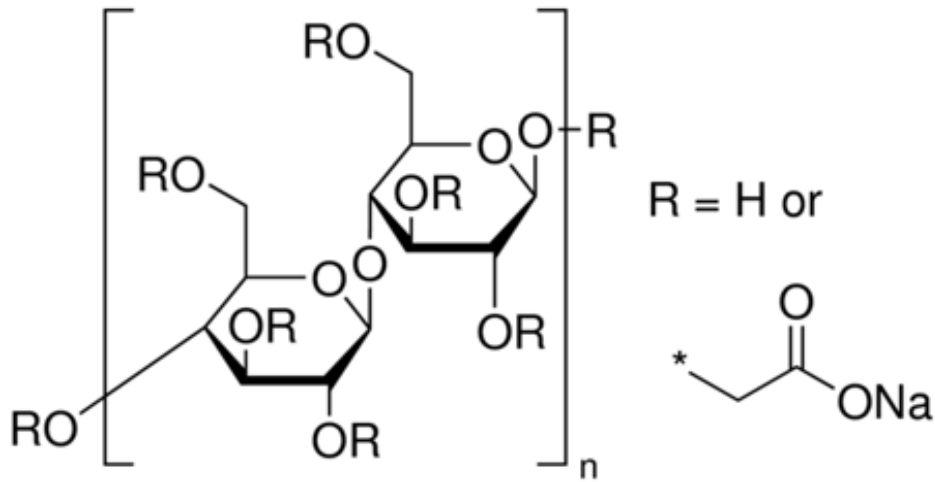
Çizelge 1.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.

Etkinlik	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Derişim	Düşük	Yüksek
Aktif merkezler	Metal atomları	Sadece yüzey atomları
Sıcaklık	Düşük <250°C	Yüksek (250 - 500°C)
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Aktivite	Normal	Yüksek
Faz	Sıvı	Katı, gaz



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Bugüne kadar hidrazin boranın hidrolizinden hidrojen eldesini katalizlemede kullanılan katalizörler ve bunlardan elde edilen katalitik aktivite değerleri aşağıdaki gibidir: Hidrazin boranın hidrolizinde kullanılan ilk katalizörlerden biri zeolit üzerine tutturulmuş rodyum(0) nanokümelidir. Rodyum nanokümelere katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait katalitik aktivite değeri 3 mol H₂/4 dakika olarak hesaplanmıştır (Karahan ve ark., 2011). Daha sonra hidroksiapatit üzerine tutturulmuş rodyum(0) nanokümelere kullanılmış ve bu katalizörlere ait hidroliz tepkimesi sonucunda da katalitik aktivite değeri 3 mol H₂/10 dakika olarak hesaplanmıştır (Çelik ve ark., 2012). Çakanyıldırım ve ark. (2012a) tarafından Ni_{1-x}M_x nanokatalizörleri de hidrazin boranın hidrolizinde kullanılmış ve bu katalizörlere ait katalitik aktivite değeri 3 mol H₂/7 dakika olarak hesaplanmıştır. NiPt nanokatalizörleri de hidrazin boranın hidrolizinde kullanılmış ve bu katalizörlere ait katalitik aktivite değeri 3 mol H₂/6 dakika olarak hesaplanmıştır (Çakanyıldırım ve ark., 2012b). Yine, polimerle kararlaştırılmış Ni(0) nanokümelere de hidrazin boranın hidrolizinde kullanılmış ve bu katalizörlere ait katalitik aktivite değeri 2.6 mol H₂/60 dakika olarak hesaplanmıştır (Şencanlı ve ark., 2013). Bu tez çalışmasında ise, Şekil 2.1’de yapısı gösterilen karboksimetil selüloz (CMC) gibi polimerik bir kararlaştırıcı yardımıyla bimetalik nikel-rodyum nanokümelere (NiRh@CMC) sentezlendi ve hidrazin boranın hidroliz tepkimesinden hidrojen eldesinde katalizör olarak kullanıldı.



Şekil 2.1. Sodyum karboksimetil selülozun yapısı.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Kimyasallar

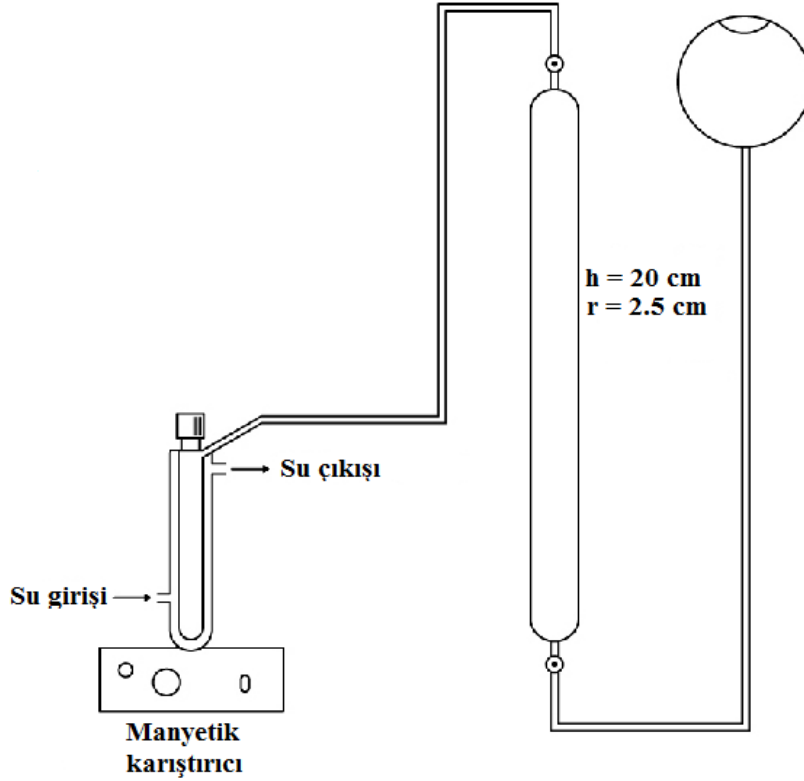
Nikel(II) klorür hekza hidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), rodyum(III) klorür hidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), karboksimetil selüloz sodyum tuzu, hidrazin hemi sülfat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{SO}_4$), 1,4-dioksan ve sodyum borhidrür (NaBH_4) Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Deiyonize su, Milli-Q saflaştırma sisteminde üretildi. Deneylede kullanılan tüm cam malzemeler ve teflon kaplı manyetik karıştırma aparatları kullanılmadan önce asetonla yıkandıktan sonra $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki etüvde kurutuldu.

3.1.2. Cihazlar

Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin sentezi sırasında nikel ve rodyum iyonlarının tamamen indirgenip nanokümelerin oluştuğunu teyit etmek için UV-görünür bölge spektroskopisi kullanıldı. Bu amaçla, Varian marka Cary 5000 model UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında absorpsiyon ölçümü yapıldı. Sentezlenen karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerindeki nikel ve rodyumun kararlı oldukları yükseltgenme basamaklarının tespiti amacıyla çekilen X-ışınları fotoelektron spektrumları (XPS), monokromatik Mg-K α kaynağı kullanılan VersaProbe PHI 5000 spektrometreden alındı. Sentezlenen karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin parçacık boyutları geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) fotoğrafları yardımıyla hesaplandı. TEM fotoğrafları 200 kV enerjide çalışan JEM JEOL 2100F marka ve modeldeki elektron mikroskopundan elde edildi. Nanokümelerin X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri Rigaku X-Ray Diffractometer (Miniflex) Cu-K (30 Kv, 15 mA) cihazında gerçekleştirildi.

3.1.3. Hidrazin boranın katalitik hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarının ölçülmesi

Hidrazin boranın katalitik hidroliz tepkimesi Şekil 3.1’de verilen düzende gerçekleştirildi. Bu düzenek, manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan 25 mL hacmindeki Schlenk tipi ceketli reaksiyon kabının, sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla bir sirkülatörlü su banyosuna (Lab Companion RW-0525) bağlanmasıyla oluşturuldu. Hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek amacıyla, ceketli reaksiyon kabı bir lastik hortum vasıtasıyla 20 cm yüksekliğinde ve 2.5 cm çapındaki içi su dolu dereceli cam boruya bağlandı. Hidroliz tepkimesi sonucu oluşan hidrojen gazının hacmi, çıkan gazın dereceli cam borudaki suyu itmesi sonucu meydana gelen değişim miktarına bağlı olarak hesaplandı.



Şekil 3.1. Hidrazin boranın hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hidrazin boranın sentezi

Hidrazin boranın sentezi için dihidrazin sülfat ile sodyum borhidrür dioksan içerisinde oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu (Moury ve ark., 2012). Bu amaçla; 21.6 g (0.133 mol) dihidrazin sülfat ile 10.1 g (0.266 mol) sodyum borhidrür 500 mL'lik bir balona konuldu. Üzerine 150-200 mL dioksan ilave edildi. Elde edilen karışım 30 °C'de 5 gün karıştırıldı. Karışım süzüldü ve ayrılan çökelek (sodyum sülfat) 40-50 mL dioksan ile yıkandı. Birleştirilen süzüntüler evaporatörde uçuruldu. Beyaz renkli hidrazin boran maddesi elde edildi. Verim: 9.8 g (% 80.3).

3.2.2. Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin sentezi

Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümleri, uygun nikel ve rodyum tuzlarının sulu çözeltide kararlılaştırıcı olarak karboksimetil selüloz varlığında sodyum borhidrür ile eşzamanlı olarak indirgenmesi sonucu elde edildi. Bu amaçla; 23.8 mg nikel(II) klorür hekza hidrat (0.1 mmol), 26.3 mg rodyum(III) klorür hidrat (0.1 mmol) ve 30.0 mg karboksimetil selüloz sodyum tuzu (0.03 mmol) bir beher içinde 15.0 mL deiyonize suda çözüldü (A Çözeltisi). İkinci bir beher içinde, 5.0 mL deiyonize su içinde de 25.0 mg sodyum borhidrür çözüldü (B Çözeltisi). Daha sonra, B çözeltisi hızlı bir şekilde ve tek seferde A çözeltisine eklendi ve siyah renkli koloidal bir çözelti şeklinde karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümleri sentezlendi. Son çözeltide her iki metalin konsantrasyonu da 5.0 mM'de sabit tutuldu.

3.2.3. Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizindeki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinlikleri, Bölüm 3.1.3.'te açıklanan düzenek yardımıyla tepkime süresince geçen zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı

miktarı tespit edilmesiyle belirlendi. Bu amaçla ilk başta, Schlenk tipi ceketli tepkime kabı sirkülatörlü su banyosu yardımıyla 25.0 ± 0.1 °C sabit sıcaklığa getirildi. Daha sonra, 45.8 mg (1.0 mmol, 200 mM) hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$) 5-x mL deiyonize suda çözülerek tepkime kabına aktarıldı ve çözeltinin termal dengeye gelmesi için bir süre beklendi (karıştırma hızı 900 rpm'dir). Son olarak, hesaplanan miktarlarda (x mL) karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum nanokümleri stok çözeltiden alınarak ağzı sıkıca kapatılmış olan tepkime kabına hızlıca enjekte edildi ve süre başlatılarak açığa çıkan hidrojen gazı miktarı tepkime sonuna kadar kaydedildi.

3.2.4. Karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum nanokümlerinin hidrazin boranın hidrolizindeki aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum nanokümlerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması amacıyla, hidrazin boranın katalitik hidroliz tepkimesi Bölüm 3.2.3.'te belirtildiği şekilde sabit katalizör (0.4 mM) ve substrat (200 mM) derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda (15, 20, 25, 30 ve 35 °C) gerçekleştirilmiştir.

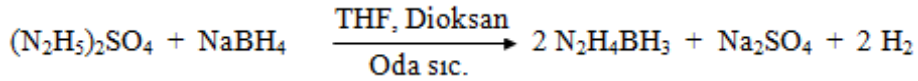
3.2.5. Karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum nanokümlerinin hidrazin boranın hidrolizindeki dayanıklılık testleri

Karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum nanokümlerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki kararlılıkları, katalitik hidroliz tepkimesinin Bölüm 3.2.3.'te belirtildiği şekilde her bir katalitik çevrim tamamen sona erdikten sonra tepkime kabına eşdeğer miktarda hidrazin boran ilave edilmek suretiyle beş kez tekrar edilmesiyle tespit edilmiştir. Bu amaçla, her defasında 200 mM $N_2H_4BH_3$ sulu çözeltisi 0.4 mM karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum nanokümlerinin katalizörlüğünde 25.0 ± 0.1 °C'de hidroliz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tepkime süresine karşı mol H_2 /mol HB değerleri şeklinde grafikte verilmiştir.

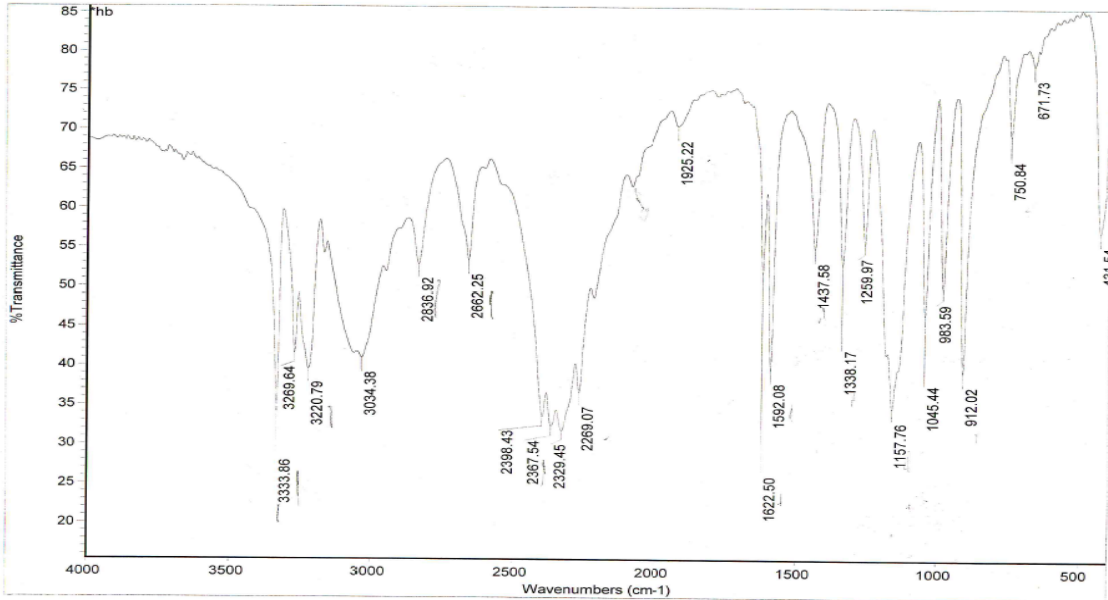
4. BULGULAR

4.1. Hidrazin Boranın Sentezi ve Tanımlanması

Hidrazin boran, dihidrazin sülfatın (hidrazin hemisülfat) oda sıcaklığında dioksan içerisinde sodyum borhidrür ile aşağıda verilen reaksiyonundan sentezlendi:



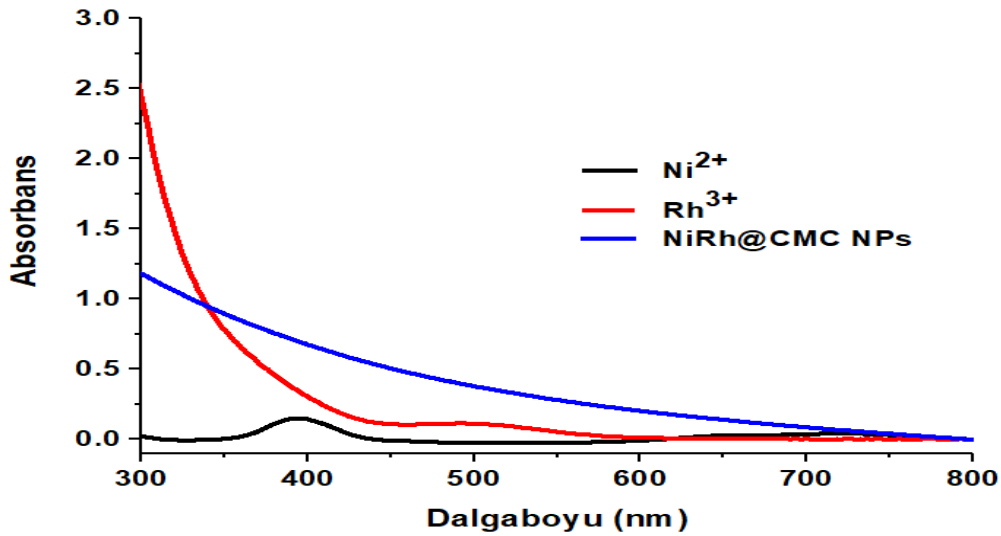
Sentezlenen hidrazin boran; erime noktası tayini, FT-IR ve ^{11}B -NMR kullanılarak tanımlandı. Literatür değerleriyle uyumlu olan tüm bu sonuçlar hidrazin boranın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Moury ve ark., 2012). Hidrazin boranın erime noktası $\sim 60^\circ\text{C}$ olarak bulundu. ^{11}B -NMR spektrumunda (128.2 MHz) BH_3 grubuna ait pik - 20 ppm'de kuartet olarak görüldü. Şekil 4.1'de verilen FT-IR spektrumuna ait veriler (cm^{-1}) de şöyledir: 3333 (s), 3220 (s), 2836 (m), 2662 (m), 2367 (m), 1622 (s), 1592 (m), 1437 (w), 1338 (m), 1157 (s), 912 (m), 750 (w).



Şekil 4.1. Hidrazin boranın FT-IR spektrumu.

4.2. Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümlerinin Sentezi ve Tanımlanması

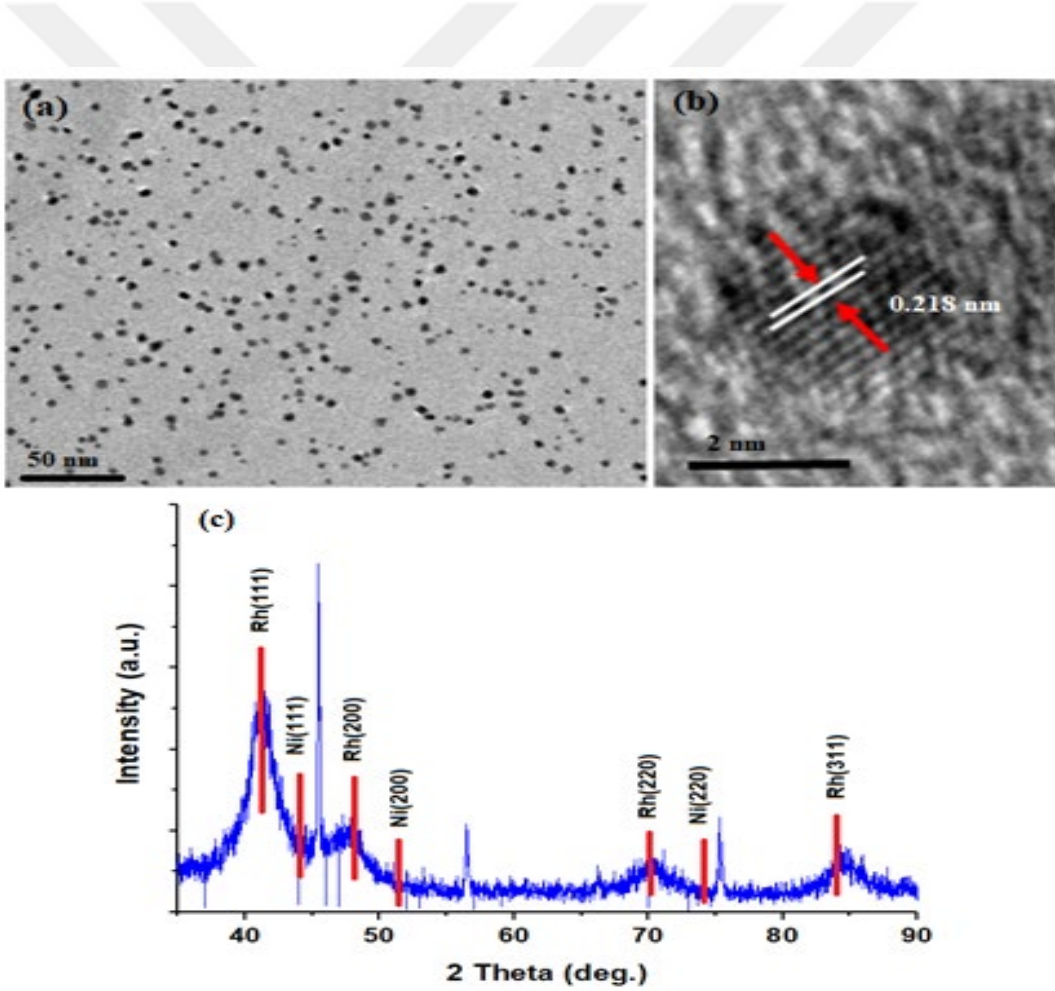
Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodium nanokümleri (NiRh@CMC), suda çözünür uygun nikel ve rodium tuzlarının CMC varlığında eşzamanlı olarak sodyum borhidrür ile indirgenmesi sonucu sentezlendi. Nikel ve rodium iyonlarının sodyum borhidrürle indirgenerek karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodium nanokümlerinin oluşumunu teyit etmek amacıyla kullanılan ilk yöntem UV-görünür bölge spektroskopisidir. İndirgenme işlemi sonucu çözelti renginin siyaha dönmesi, çözelti içerisindeki Ni^{2+} ve Rh^{3+} iyonlarının indirgenerek Ni^0 ve Rh^0 'ye dönüştüğünü ve böylece bimetalik nanokümlerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu indirgenme olayı, Ni^{2+} ve Rh^{3+} iyonlarındaki d-d geçişlerine ait absorpsiyon bantlarının kaybolması dolayısıyla en belirgin şekilde UV-görünür bölge spektrumundan anlaşılmaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Ni^{2+} ve Rh^{3+} iyonları ile NiRh@CMC bimetalik nanokümlerinin UV-görünür bölge spektrumları.

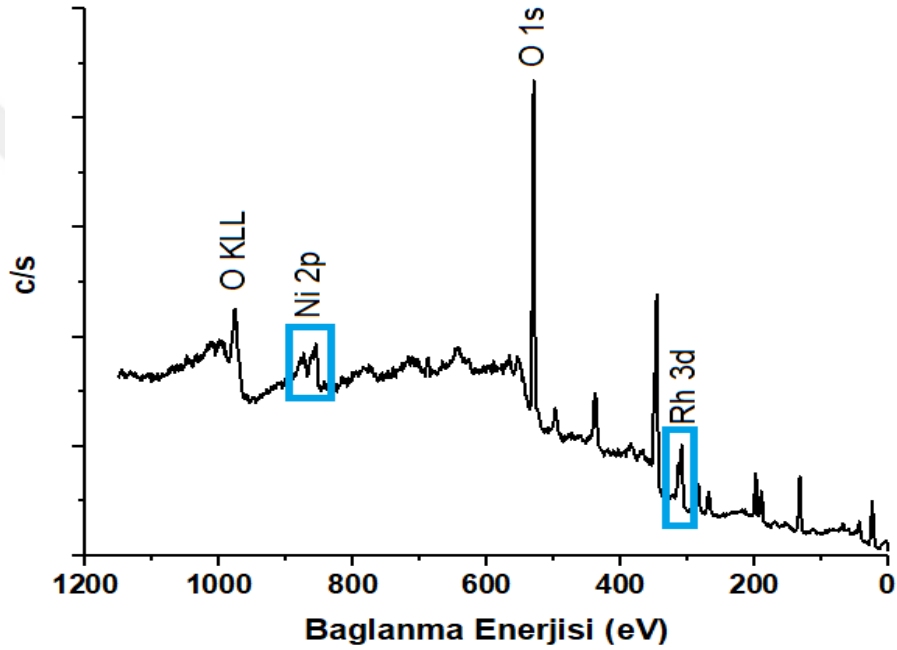
Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodium nanokümlerinin (NiRh@CMC) parçacık boyutu, geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizinden elde edilen görüntüler kullanılarak hesaplandı. NiRh@CMC bimetalik nanokümlerinin ortalama parçacık büyüklüğünün 4.5 nm olduğu, Şekil 4.3a'da verilen TEM

görüntülerindeki birbirine temas etmeyen parçacıkların boyutları dikkate alınarak hesaplandı. NiRh@CMC bimetallik nanokümelere ait Şekil 4.3b'de verilen HRTEM görüntüsünden, bimetallik nanokümelere ait saçak aralığı değerinin 0.218 nm olduğu görülmektedir. Bu değer, Ni(111) ve Rh(100) düzlemlerine ait saçak aralığı değerleri (sırasıyla 0.206 nm ve 0.232 nm) arasında kalmaktadır. Bu da sentezlenen NiRh@CMC nanokümelere ait alaşım yapısında olduğunu göstermektedir. NiRh@CMC bimetallik nanokümelere ait alaşım yapısı ayrıca XRD analizi ile teyit edilmiştir. Şekil 4.3c'de verilen NiRh@CMC bimetallik nanokümelere ait XRD deseni, karakteristik Rh(111), Rh(200), Rh(220) ve Rh(311) düzlemlerini Ni(111), Ni(200) ve Ni(220) düzlemleriyle birlikte göstermektedir.



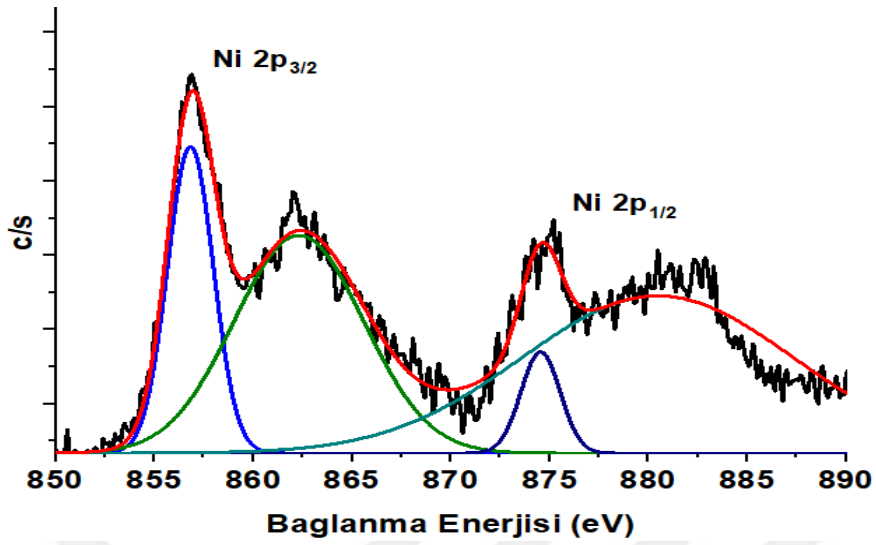
Şekil 4.3. NiRh@CMC bimetallik nanokümelere ait (a) TEM görüntüsü, (b) HRTEM görüntüsü ve (c) XRD deseni.

Karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış nikel-rodyum bimetalik nanokümelerindeki (NiRh@CMC) nikel ve rodyum metallarının kararlı yükseltgenme basamakları X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile tespit edildi. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerini içeren çözeltinin evaporatörde uçurulmasıyla katı olarak izole elde edilen NiRh@CMC nanokümelerine ait tam tarama XPS spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir.



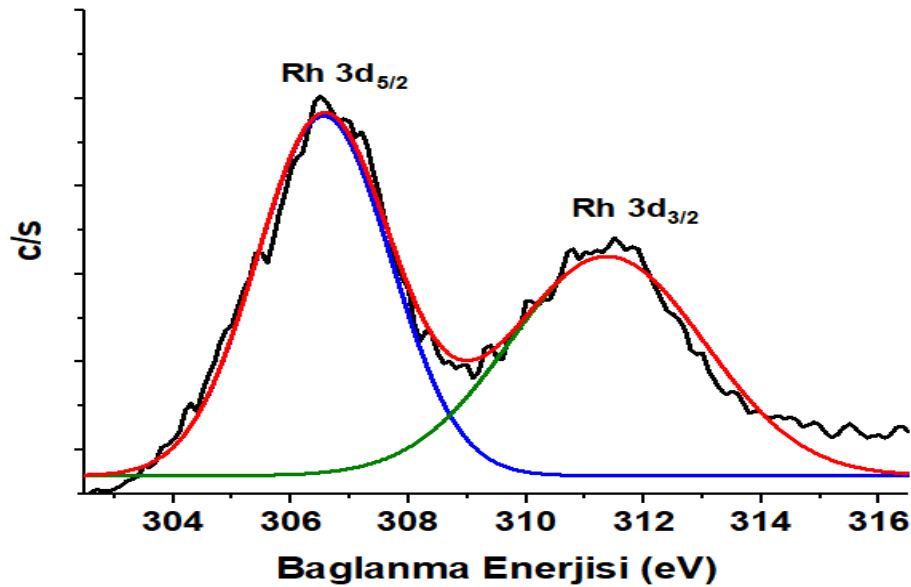
Şekil 4.4. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin tam tarama XPS spektrumu.

NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin Ni 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü kısmi tarama XPS spektrumu Şekil 4.5'te görülmektedir. Ni 2p bölgesinde 856.9 ve 875.2 eV'de görülen ve sırasıyla Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2}'ye ait olan iki pik katalizörde Ni⁰ varlığını teyit etmektedir. Benzer şekilde, 862.0 ve 881.1 eV'de görülen diğer iki absorpsiyon ise oksit piklerini göstermektedir (Caner ve ark., 2017). Burada rastlanan oksit pikleri, NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin XPS analizi için hazırlanmaları esnasında havayla temas etmeleri sonucu yükseltgenmelerinden kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 1999).



Şekil 4.5. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin Ni 2p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu.

Şekil 4.6'da verilen ve NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin Rh 3d bölgesini gösteren yüksek çözünürlüklü kısmi tarama XPS spektrumunda 306.5 ve 311.5 eV'de görülen iki absorpsiyon piki ise sırasıyla Rh 3d_{5/2} ve Rh 3d_{3/2}'ye ait olup bimetalik nanokümelerde Rh(0) varlığına işaret etmektedir (Rakap, 2015).

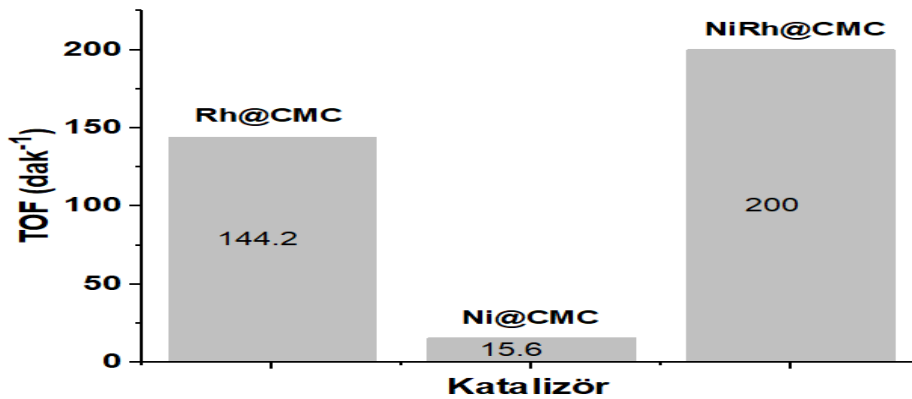


Şekil 4.6. NiRh@CMC bimetalik nanokümelerinin Rh 3d bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu.

NiRh@CMC bimetallik nanokümelerindeki nikel ve rodyuma ait bağlanma enerjisi değerleri birlikte dikkate alındığında; nikelde ait bağlanma enerjisi değerlerinde küçük bir artış görülmesine karşılık rodyuma ait bağlanma enerjisi değerlerinde bir miktar azalma görülmektedir. Rodyuma ait Pauling elektronegatiflik değeri 2.28 olup nikelde ait elektronegatiflik değerinden (1.91) bir miktar yüksektir. Bunun bir sonucu olarak, alaşım tipi NiRh nanokümelerinin oluşumu esnasında nikelden rodyuma doğru bir elektron transferi gerçekleştiğinden nikel ve rodyum atomları etrafındaki elektron yoğunluğu değişime uğramıştır. Dolayısıyla, bağlanma enerjisi değerlerinde görülen bir miktar artış ve azalış bu açıdan anlaşılabilir görülmektedir.

4.3. Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümelerinin Hidrazin Boranın Hidrolizindeki Katalitik Etkinliklerinin Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

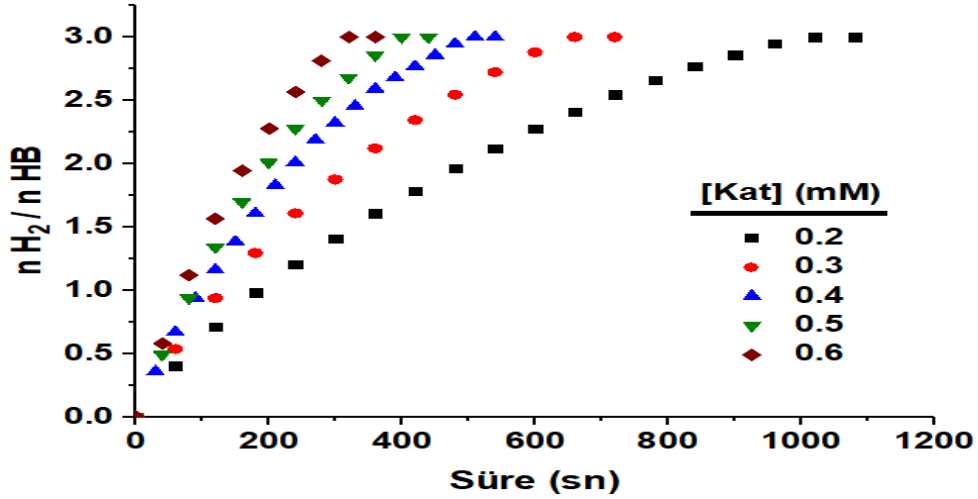
Bimetallik yapıdaki NiRh@CMC nanokümeleri önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde sentezlendi ve ileri analitik yöntemlerle tanımlandı. NiRh@CMC nanokümelerinin alaşım yapısı daha önce HRTEM, XRD ve XPS analizleri ile kanıtlanmıştı. NiRh@CMC nanokümelerinin alaşım yapısında olduklarını kanıtlayıcı bir başka sonuç da bu nanokümelerin hidrazin boranın hidrolizindeki katalitik etkinliklerinin (çevrim frekansı, TOF, değeri cinsinden) monometallik nikel ve rodyum nanokümelerinin aynı tepkimedeki katalitik etkinlikleriyle karşılaştırılması sonucu elde edildi.



Şekil 4.7. Rh@CMC, Ni@CMC ve NiRh@CMC nanokümelerinin TOF değerlerinin karşılaştırılması.

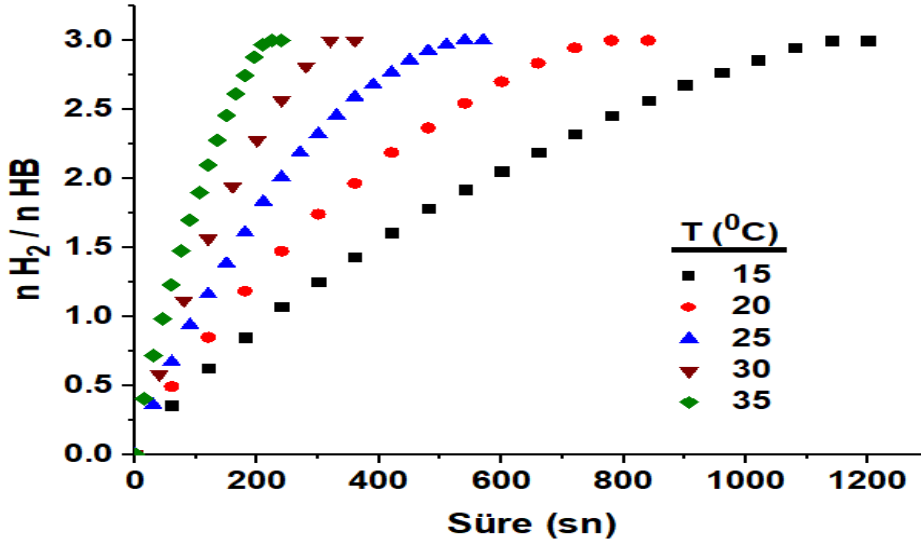
Ni@CMC ve Rh@CMC nanoküpleri hidrazin boranın hidrolizinde sırasıyla 15.6 dak⁻¹ ve 144.2 dak⁻¹ çevrim frekansı değerine sahip iken NiRh@CMC nanoküpleri ise aynı tepkimede 200 dak⁻¹ gibi oldukça yüksek bir çevrim frekansı değerine sahiptir (Şekil 4.7). Bu sonuç da NiRh@CMC bimetalik nanoküplerinin alaşım yapısında olduklarını göstermektedir.

Alaşım tipi NiRh@CMC nanoküpleri daha sonra hidrazin boranın hidrolizinde katalizör olarak test edildiler. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar NiRh@CMC nanoküplerinin hidrazin boranın hidrolizinde oldukça etkin katalizörler olduklarını göstermektedir. Hidrazin boranın (N₂H₄BH₃, 200.0 mM) sulu çözeltisinin alaşım tipi bimetalik NiRh@CMC nanoküpleri tarafından katalizlenen hidroliz tepkimesine ilişkin (25.0 ± 0.1 °C'de) farklı katalizör konsantrasyonlarında (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 0.6 mM) elde edilen tepkime süresine karşı mol H₂ / mol N₂H₄BH₃ grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Tepkimenin başlangıç anından itibaren çok hızlı ve yoğun bir hidrojen gazı çıkışı görülmüş ve hidrazin boranın tamamı çok kısa bir sürede metaborata dönüşmüştür. Beklenildiği gibi, katalizör ve substrat derişimlerinin çok düşük olduğu bu koşullar altında herhangi bir amonyak gazı çıkışı gözlenmemiştir (Ramachandran ve ark., 2007).



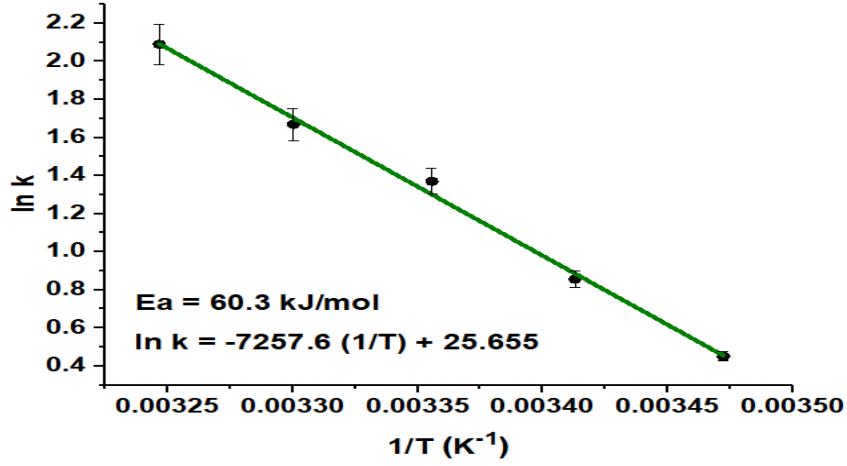
Şekil 4.8. Hidrazin boranın (HB, 200.0 mM) farklı NiRh@CMC nanoküpleri derişimindeki hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H₂/mol HB grafikleri.

Alaşım tipi NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisini belirlemek amacıyla, hidrazin boranın hidroliz tepkimesi önceki bölümde anlatıldığı şekilde sabit NiRh@CMC katalizör (0.4 mM) ve N₂H₄BH₃ substrat (200.0 mM) derişimlerinde beş farklı sıcaklık değerlerinde (15, 20, 25, 30 ve 35 °C) gerçekleştirildi. Buradan elde edilen deneysel sonuçlar mol H₂ / mol N₂H₄BH₃ grafikleri şeklinde şekil 4.9’da verilmiştir.



şekil 4.9. Hidrazin boranın (200.0 mM) NiRh@CMC nanokümeleri katalizörlüğünde (0.4 mM) ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H₂/mol HB grafikleri.

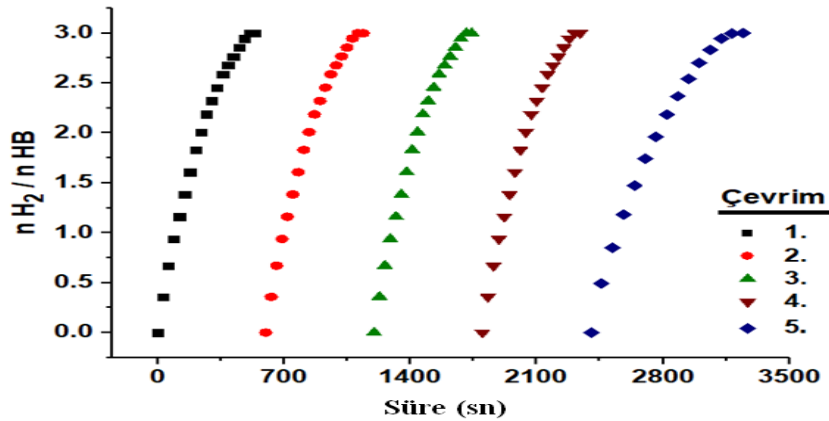
şekil 4.9’da verilen ve bu beş farklı sıcaklık değerlerindeki (15, 20, 25, 30 ve 35 °C) hidroliz tepkimelerine ait mol H₂ / mol N₂H₄BH₃ grafiklerini gösteren doğruların her birinin lineer kısımlarından elde edilen hız sabitleri, karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin (NiRh@CMC) hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisini hesaplanmasında kullanılmıştır. Buradan elde edilen hız sabiti değerlerinin kullanılmasıyla, hidrazin boranın NiRh@CMC katalizörlüğündeki hidroliz tepkimesi için Arrhenius eğrisi elde edilmiştir (şekil 4.10). İlgili Arrhenius denkleminin kullanılmasıyla da, NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisi değerinin (E_a) 60.3 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki Arrhenius eğrisi.

4.4. Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümelerinin Hidrazin Boranın Hidrolizindeki Dayanıklılığı

Karboksimetil selüloz ile kararlılaştırılmış nikel-rodyum nanokümelerinin (NiRh@CMC) hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki kararlılığı, hidrazin boranın hidroliz tepkimesinin her bir katalitik çevrim sona erdiğinde tepkime kabına eşdeğer miktarda yeni $N_2H_4BH_3$ ilave edilmesi ve bu işlemin ard arda beş kez tekrar edilmesi sonucu belirlenmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar her bir katalitik çevrim için $\text{mol } H_2 / \text{mol } N_2H_4BH_3$ grafikleri şeklinde Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizindeki kararlılık testlerinin farklı katalitik çevrimlerine ait tepkime süresine karşı $\text{mol } H_2 / \text{mol } HB$ grafikleri.

Şekil 4.11'deki grafiklerden de anlaşılacağı gibi, NiRh@CMC nanokümelere hidrazin boranın hidroliz tepkimesinde beşinci çevrim sonunda bile oldukça katalitik etkinliğe sahiptir. NiRh@CMC nanokümelere hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinde görülen küçük azalma, her bir katalitik çevrim sonucu oluşan metaboratın katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri kaplayarak NiRh@CMC nanokümelere hidrazin boran ile temasını engellemesinden kaynaklanmaktadır (Clark ve ark., 2007).



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında özet olarak, karboksimetil selüloz ile kararlaştırılmış alaşım tipi bimetalik nikel-rodyum nanokümleri (NiRh@CMC) sentezlenerek tanımlandı ve hidrazin boranın hidroliz tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Çalışmadan elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- (a) Hidrazin boran, dioksan içinde oda sıcaklığında hidrazin hemisülfatın sodyum borhidrür ile reaksiyonundan tek basamakta sentezlendi. Sentezlenen hidrazin boranın yapısı erime noktası tayini, FT-IR ve ¹¹B-NMR kullanılarak başarılı bir şekilde tanımlandı.
- (b) NiRh@CMC nanokümleri sulu çözeltide uygun nikel ve rodyum tuzlarının kararlaştırıcı olarak karboksimetil selüloz varlığında sodyum borhidrür ile eşzamanlı olarak indirgenmesi sonucu sentezlendi. Sentezlenen NiRh@CMC nanokümleri UV-görünür bölge spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskopisi (HR-TEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışınları kırınımı (XRD) gibi ileri analitiksel yöntemlerle tanımlandı. Bu yöntemlerle NiRh@CMC bimetalik nanokümlerinin alaşım yapısında olduğu gösterildi. TEM analizinden NiRh@CMC nanokümlerinin parçacık boyutunun 4.5 ± 1.4 nm olduğu tespit edilmiştir.
- (c) Yukarıda belirtildiği gibi başarılı bir şekilde sentezlenen ve tanımlanan alaşım tipi bimetalik NiRh@CMC nanokümleri, hidrazin boranın hidrolizinde katalizör olarak test edildiler ve bu çalışmalar sonucunda da oldukça yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukları belirlendi. Alaşım tipi bimetalik NiRh@CMC nanokümlerinin hidrazin boranın hidrolizinde 200 dak^{-1} gibi oldukça yüksek bir çevrim frekansı (TOF) değerine sahip olduğu belirlendi. Hidrazin boranın hidrolizinde test edilen diğer bazı katalizör sistemlerine ait ortalama TOF değerleri karşılaştırma amaçlı olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir:

Çizelge 5.1. Hidrazin boranın hidrolizinde kullanılan katalizör sistemlerine ait ortalama TOF değerleri.

Katalizör	TOF (mol H ₂ /mol katalizör).dak ⁻¹	Kaynak
Ni _{0.58} Pt _{0.42} /grafen	38.4	(Chen ve ark., 2017)
pssa-co-ma-kararlı Co NPs	6.2	(Karahan ve ark., 2015)
pssa-co-ma-kararlı Ni NPs	3.1	(Şencanlı ve ark., 2013)
NiPt-CeO ₂ nanokompozit	3.9	(Zhang ve ark., 2015)
MIL-101-destekli Ni _{0.36} Fe _{0.24} Pd _{0.4}	1.0	(Yang ve ark., 2018)
Pd@PVP NPs	42.9	(Tunç ve ark., 2015)
Rh@PVP NPs	75.0	(Abay ve ark., 2017)
CoPd@PVP NPs	45.0	(Rakap ve ark., 2017)
Cu@SiO ₂ nanoküreleri	7.6	(Yao ve ark., 2014)
NiRh@CMC NPs	200	(Bu tez çalışması)
Ni _{0.9} Cr _{0.1}	16.8	(Yang ve ark., 2017)
Ni _{0.9} Mo _{0.1}	40.0	(Yang ve ark., 2017)
Ni _{0.8} W _{0.2}	18.7	(Yang ve ark., 2017)
Rh _{0.8} Ni _{0.2} @MIL-101	20.0	(Zhang ve ark., 2018)
Ni _{0.9} Pt _{0.1} @grafen	4.0	(Zhang ve ark., 2015)
Ni _{0.9} Pt _{0.1} @MIL-101-A	25.3	(Zhang ve ark., 2015)
Ni _{0.9} Pt _{0.1} @MIL-101-B	12.2	(Zhang ve ark., 2015)
Ni _{0.9} Pt _{0.1} @MIL-101-C	8.3	(Zhang ve ark., 2015)

Alaşım tipi bimetalik NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisi değeri (E_a) ise 60.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hidrazin boranın hidrolizinde test edilen diğer bazı katalizörlere ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de karşılaştırma amaçlı olarak Çizelge 5.2’de verilmiştir. Ortalama çevrim frekansı ve aktivasyon enerjisi değerleri birlikte değerlendirildiğinde, alaşım tipi bimetalik NiRh@CMC nanokümelerinin hidrazin boranın hidrolizinde oldukça etkin katalizörler oldukları anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.2. Hidrazin boranın hidrolizinde kullanılan bazı katalizörlere ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri.

Katalizör	E_a (kJmol⁻¹)	Kaynak
pssa-co-ma-kararlı Co NPs	60.0	(Karahan ve ark., 2015)
pssa-co-ma-kararlı Ni NPs	73.0	(Şencanlı ve ark., 2013)
Rh@HAP NPs	45.0	(Çelik ve ark., 2012)
Pd@PVP NPs	54.5	(Tunç ve ark., 2015)
Rh@PVP NPs	58.6	(Abay ve ark., 2017)
CoPd@PVP NPs	50.6	(Rakap ve ark., 2017)
NiRh@CMC NPs	60.3	(Bu tez çalışması)
Ni _{0.9} Cr _{0.1}	71.2	(Yang ve ark., 2017)
Ni _{0.9} Mo _{0.1}	31.3	(Yang ve ark., 2017)
Ni _{0.8} W _{0.2}	66.3	(Yang ve ark., 2017)
Ni _{0.9} Pt _{0.1} @MIL-101-A	44.6	(Zhang ve ark., 2015)

- (d) Alaşım tipi bimetalik NiRh@CMC nanokümlerinin hidrazin boranın hidroliz tepkimesindeki dayanıklılık deneyleri ile NiRh@CMC nanokümlerinin beşinci katalitik çevrim sonunda bile oldukça yüksek katalitik etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abay, B., N. Tunç, M. Rakap, 2017. Hydrolysis of Hydrazine Borane for Chemical Hydrogen Storage by Highly Efficient Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected Rhodium Nanoparticles. *Nano World Journal*, **3**: 23-28.
- Acaroğlu, M. (2007). *Alternatif Enerji Kaynakları*. Nobel Yayınları. Ankara,
- Aiken, III J.D. and Finke R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **145**: 1-44.
- Akyüz. E.. 2010. *Hibrid Yenilenebilir Yenerji Sistemleri İle Elektrik ve Hidrojen Üretiminin Araştırılması* (Doktora Tezi). Balıkesir Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Balıkesir.
- Alemdaroğlu, N., 2007. *Enerji Sektörünün Geleceği Alternatif Enerji Kaynakları Ve Türkiye'nin Önündeki Fırsatlar*. İstanbul Ticaret Odası Yayınları, **27**; 26
- Amendola, S.C., Janjua, J.M., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Sharp-Goldman, S.L., Binder, M., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**: 969-975.
- Aslan, Ö., 2007. Hidrojen ekonomisine doğru. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, **6**: 283-298.
- Ateş, M. B., Demir, H., Üresin, E., Tunç, Ş., & Erdi, H. 2009. Dünya'da ve Türkiye'de Güneş Enerjisi. *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi*, syf: 19-21.
- Atkins P.W., 1998. *Pyhsical Chemistry*. Oxford University Press. Syf:1014 Tokyo.
- Barbir F., 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and practice*. Elsevier Academic Press. 456.
- Çakanyıldırım, Ç., Demirci, U.B., Şener, T., Xu, Q., Miele, P., 2012a. Nickel-based bimetallic nanocatalysts in high-extent dehydrogenation of hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 9722-9729.
- Çakanyıldırım, Ç., Petit, E., Demirci, U.B., Moury, R., Petit, J.F., Xu, Q., Miele, P., 2012b. Gaining insight into the catalytic dehydrogenation of hydrazine borane in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 15983-15991.
- Caner, N, A. Bulut, M. Yurderi, I.E. Ertas, H. Kivrak, M. Kaya, M. Zahmakıran, 2017. Atomic Layer Deposition-SiO₂ Layers Protected PdCoNi Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanopowders: Exceptionally Stable Nanocatalyst for the Dehydrogenation of Formic Acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, **210**: 470-483.
- Çelik, D. S. Karahan, M. Zahmakıran, S. Özkar, 2012. Hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine-borane catalyzed by rhodium(0) nanoparticles supported on hydroxyapatite. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 5143-5151.
- Chen, J. Z.H. Lu, W. Huang, Z. Kang, X. Chen, J. 2017. Galvanic replacement synthesis of NiPt/graphene as highly efficient catalysts for hydrogen release from hydrazine and hydrazine borane. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**: 3036-3043.
- Clark, T.J. G.R. Whittell, I. Manners, 2007. Highly Efficient Colloidal Cobalt- and Rhodium-Catalyzed Hydrolysis of H₃N·BH₃ in Air. *Inorganic Chemistry*, **46**: 7522-7527.
- Doğanay, H., 1998, *Ekonomik Coğrafya 2 Enerji Kaynakları*. 2.Baskı. Şafak Yayınevi, Erzurum.

- Ertürk F., Akkoyunlu, A. ve Varınca K.B., 2006. Enerji Üretimi ve Çevresel Etkileri, **Türkiye Stratejik Araştırmalar Merkezi, Stratejik Rapor No: 14**,
- Gülsaç, I. I. 2009. Okyanuslardan Gelen Enerji, Dalga Enerjisi. **Bilim ve Teknik Dergisi**, **498**: 58.
- Güngörmez K. 2015. **Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu₃Pd Alaşım Nanopartikülleri** (Yüksek Lisans Tezi). Erzurum Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Hamilton, C.D.J., 2003. Homogeneous catalysis-New approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. **Science**, **299**: 1702-1706.
- Hubbert, K. 1956. Nuclear Energy And The Fossil Fuels. <http://www.oilcrisis.org/Hubbert/1956/1956.pdf>. Erişim tarihi: 23.05.2019.
- Hugle, T., Kuhnel, M.F., Lentz, D., 2009. Hydrazine Borane: a promising hydrogen storage material. **Journal of the American Chemical Society**, **131**: 7444–7446.
- Hussain, M.M., Dinçer, İ., Li, X., 2007. A preliminary life cycle assessment of PEM fuel cell powered automobiles. **Applied Thermal Engineering**, **27**: 2294-2299.
- İder, K. 2003. Hidrojen Enerji Sistemi. **Tmmob Metalürji Mühendisler Odası Dergisi**, **134**: 101-105.
- Karabulut, Y. 2000. **Türkiye Enerji Kaynakları**. A.Ü. Basımevi Ankara.
- Karahan, S. S. Özkar, 2015. Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized cobalt(0) nanoparticles: A cost-effective and magnetically recoverable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine borane. **International Journal of Hydrogen Energy**, **40**: 2255-2265.
- Karahan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S., 2011. Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: Highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, **36**: 4958-4966.
- Klabunde, K.J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D.G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., and Zhang D.J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, **100**: 12142-12153.
- Koç, E., Şenel, M. C. 2013. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu–Genel Değerlendirme. **Mühendis ve Makina Dergisi**, **639**: 32-44.
- Li, C. and Shi, G., 2012. Three-dimensional graphene architectures. **Nanoscale**, **4**: 5549.
- Li, T., Zhou, H., Huang, J., Yin, J., Chen, Z., Liu, D., Zhang, N. And Kuang, Y., 2014. Facile preparation of Pd–Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **463**: 55–62.
- Liu, H.L. S. Yoon, S.L. Cooper, G. Cao, J.E. 1999. Raman-scattering study of the charge and spin dynamics of the layered ruthenium oxide Ca₃Ru₂O₇. **Crow, Physical Review**, **B 60**: 6980-6983.
- Marder, T. B., 2007. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia–borane? **Angewandte Chemie International Edition**, **46**: 8116–8118.
- Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird A.M., Davis T.A. and Matthews M.A., 2009. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **48**: 3703-3712.

- Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird A.M., Davis T.A. and Matthews M.A., 2009. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 3703-3712.
- Mebs, S., Grabowsky, S., Forster, D., Kickbusch, R., Hartl, M., Daemen, L. L., Morgenroth, W., Luger, Paulus, P. B., Lentz, D., 2010. Charge transfer via the dative N–B bond and dihydrogen contacts. Experimental and theoretical electron density studies of small Lewis acid–base adducts, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**: 10185–19196.
- Montgomery, Scott L. 2014. *Küresel Enerjiye Yön Veren Güçler 21. Yüzyıl ve Sonrası*. TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları, Ankara
- Mortimer, R.G., 2004. *Fizikokimya (II)*. Palme yayıncılık, 806.
- Moury, R. G. Moussa, U.B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele, 2012. Hydrazine borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**: 1768-1777.
- Narayanan, R. and El-Sayed, M.A., 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**: 12663-12676.
- Özkar, S., 2009. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous Catalysis. *Applied Surface Science*, **256**: 1272-1277.
- Öztürk, Hüseyin 2008. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Kullanımı*. Ankara Teknik Yayınevi.
- Parfit, M. 2005. Alternatif Enerji. *National Geographic*. 76-106
- Piet, W.N.M. and Leeuwen, V. 2004. *Homogeneous Catalysis* (Editor: Brian James). Netherlands. 442.
- Rakap, M. 2015. The highest catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane by poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected palladium–rhodium nanoparticles for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**: 129-134.
- Rakap, M., B. Abay, N. Tunç, 2017. Hydrolysis of ammonia borane and hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized CoPd nanoparticles for chemical hydrogen storage. *Turkish Journal Of Chemistry*, **41**: 221-232.
- Ramachandran, P.V, P.D. Gagare. 2007. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration. *Inorganic Chemistry*, **46**: 7810-7817.
- Rand, D.A.J., Dell, R.M., 2006. The hydrogen economy: A threat or an opportunity for lead-acid batteries?. *Journal of Power Sources*, **144**: 568-578.
- Safı, M. H. 2007. *Türkiye De Enerji Kaynakları ve İthal Kömürün Yeri* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü: İstanbul.
- Schlapbach, L., Züttel, A., 2011. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Materials for Sustainable Energy*, **414**: 265-270.
- Schmid, G., 1994. *Clusters and colloids: From theory to applications*. VCH publishers, New York, USA 547.
- Şencanlı, S., S. Karahan, S. Özkar, 2013. Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized nickel(0) nanoparticles: Highly active and cost effective catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 14693-14703.

- Sheldon, R.A. and Downing, R.S., 1999. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Applied Catalysis A: General*, **189**: 163-183.
- Spurgeon, Richard ve Mike Flood 2010. *Enerji ve Güç*. TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları, Yay. No: 19 Ankara. 44.
- Stephens, F. H., Baker, R. T., Matus, M. H., Grant, D. J., Dixon, D. A., 2007. Acid initiation of ammonia-borane dehydrogenation for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**: 746-749.
- Tunç, N., B. Abay, M. Rakap, 2015. Hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane by poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized palladium nanoparticles. *Journal of Power Sourc*, **299**: 403-407.
- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 3816-3822.
- Uysal, F. 2011. Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Alternatiflerinin Seçimi İçin Graf Teori ve Matris Yaklaşımı. *İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi Ekonometri ve İstatistik Dergisi*, **13**: 23.
- Yang, K, K. Yang, S. Zhang, Y. Luo, Q. Yao, Z.H. Lu, 2018. Complete dehydrogenation of hydrazine borane and hydrazine catalyzed by MIL-101 supported NiFePd nanoparticles. *Journal of Alloys and Compound*, **732**: 363-371.
- Yang, K. Q. Yao, W. Huang, X. Chen, Z.H. Lu, 2017. Enhanced catalytic activity of NiM (M = Cr, Mo, W) nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane and hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 6840-6850.
- Yao, Q. Z.H. Lu, Z. Zhang, X. Chen, Y. Lan, 2014. One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO₂ nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane. *Scientific Reports*, **4**: 7597-7597.
- Yeksem 2009. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu [5:Diyarbakır:2009], Bildiriler Kitabı*, EMO. -- 1.bs. -- Diyarbakır : EMO Yayınları, 2009. 255 s. ; 24 cm. (SK/2009/7) 978-9944-89-741-9
- Yılmaz, O., 2015. *Yenilenebilir Enerjiye Yönelik Teşvikler ve Türkiye* (Yüksek Lisans Tezi). Adnan Menderes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Aydın.
- Zahmakiran, M., Özkar, S.,2013. Transition Metal Nanoparticles in Catalysis for the Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane. *Topics in Catalysis*, **56**: 1171-1183.
- Zhang, J., Fisher, T.S., Gore, J.P., Hazra, D., Ramachandran, P.V., 2006. Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**: 2292-2298.
- Zhang, Z. Y. Wang, X. Chen, Z.H. Lu, J. 2015. Facile synthesis of NiPt-CeO₂ nanocomposite as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrazine borane. *Power Sources*, **291**: 14-19.
- Zhang, Z. S. Zhang, Q. Yao, G. Feng, M. Zhu, Z.H. Lu, 2018. Metal-organic framework immobilized RhNi alloy nanoparticles for complete H₂ evolution

- from hydrazine borane and hydrous hydrazine. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5**: 370-377.
- Zhang, Z. Z.H. Lu, X. Chen, 2015. Ultrafine Ni–Pt Alloy Nanoparticles Grown on Graphene as Highly Efficient Catalyst for Complete Hydrogen Generation from Hydrazine Borane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**: 1255-1261.
- Züttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **6**: 24-33.





ÖZ GEÇMİŞ

1986 yılında Hakkari’de doğdu. İlkokul ve ortaokulu doğduğu şehirde tamamladı. Lise öğrenimini 2003 yılında Van Kazım Karabekir Lisesi’nde tamamladı. 2009 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 2014 yılında bu bölümden mezun oldu. Halen Kimya Bölümü Anorganik Kimya alanında yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 20/05/2019

Tez Başlığı / Konusu:

‘Karboksimetil Selüloz ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rodyum Nanokümlerinin Sentezi, Tanımlanması ve Hidrazin Boranın Hidrolizinde Katalizör Olarak Kullanılması’

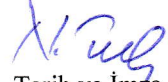
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam16... sayfalık kısmına ilişkin, 17/05/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %7..... (Yed:...) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Nihat TUNÇ

Öğrenci No: 149102150

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Statüsü: Y. Lisans

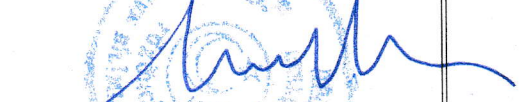
Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Doç. Dr. Murat RAKAP

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)
Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü