

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

**MWCNT DESTEKLİ RODYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ  
TANIMLANMASI VE HİDRAZİN BORANIN HİDROLİZİ İÇİN REAKSİYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ömer TANYOL  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2019



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

**MWCNT DESTEKLİ RODYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ  
TANIMLANMASI VE HİDRAZİN BORANIN HİDROLİZİ İÇİN REAKSİYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ömer TANYOL

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinasyon Birimi tarafından  
FYL-2017-5599 No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2019



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında, Ömer TANYOL tarafından sunulan "MWCNT Destekli Rodyum Nanokümlerinin Sentezi Tanımlanması ve Hidrazin Boranın Hidrolizi İçin Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 10/05/2019. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr.Mehmet TUNÇ

İmza:



Üye: Prof.Dr.Cafer SAKA

İmza:



Üye: Prof.Dr.Necla ÇALIŞKAN  
KILIÇ

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/05/2019 tarih ve 2019/31-T sayılı kararı ile onaylanmıştır.





## 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.

Ömer TANYOL





## ÖZET

### MWCNT DESTEKLİ RODYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ TANIMLANMASI VE HİDRAZİN BORANIN HİDROLİZİ İÇİN REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

TANYOL, Ömer  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ  
Mayıs 2019, 81 sayfa

Bu çalışmada, *MWCNT* yapısında kararlaştırılmış rodyum(0) nanopartiküllerinin hazırlanmasını, tanımlanmasını ve hidrazin-boranın hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliklerinin incelenmesini sunuyoruz. *MWCNT* yapısında kararlaştırılmış rodyum(0) nanopartikülleri, rodyum (III) klorürün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinde eş zamanlı (tepkime içi) indirgenmesi ile hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan rodyum(0) nanopartikülleri katı olarak izole edildi ve indüktif olarak çiftleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak tanımlandı. *MWCNT* yapısında kararlaştırılmış rodyum(0) nanopartiküllerinin katalitik etkinliği ile bu katalizörün varlığında hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinin kinetiği, farklı katalizör ve substrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak çalışıldı. Hidrazin-boranın hidroliz tepkimesine ilişkin hız kanunu ve aktivasyon parametreleri Arrhenius aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ), aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ), elde edilen kinetik veriler kullanılarak hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Hidrazin boran, hidroliz, hidrojen, multi-walled karbon nanotüp, nanopartikül, rodyum, tepkime kinetiği.



## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS OF MWCNT SUPPORTED NANOCLUSTERS AND THE REACTION KINETICS FOR CATALYTIC HYDROLYSIS OF HIDRAZINE BORANE

TANYOL, Ömer  
M. Sc., Department of Chemistry  
Supervisor : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ  
May 2019, 81 pages

In this study, we report the preparation, characterization and the investigation of the catalytic activities of *MWCNT* stabilized rhodium(0) nanoparticles in the hydrolysis of hydrazine-borane. The *MWCNT* stabilized rhodium(0) nanoparticles were prepared from the *in-situ* reduction of rhodium(III) chloride in the hydrolysis of hydrazine-borane at room temperature. The prepared rhodium(0) nanoparticles were isolated as solid materials and characterized by using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic activity of *MWCNT* stabilized rhodium(0) nanoparticles and the kinetics of hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine-borane were studied depending on catalyst concentration, substrate concentration and temperature. The rate law and the activation parameters Arrhenius activation energy ( $E_a$ ); activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ), and activation entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ), for catalytic hydrolysis reaction of hydrazine-borane were calculated from the obtained kinetic data.

**Key words:** Hydrazine-borane, hydrolysis, hydrogen, multi-walled carbon nanotubes, nanoparticle, rhodium, reaction kinetics.



## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi ve laboratuvar imkanlarından faydalandığım Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına ve zaman zaman desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine şükranlarımı sunarım. Ayrıca hayatımın her alanında desteğini ve ilgisini esirgemeyen anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

2019

Ömer TANYOL



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları.....	1
1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları .....	1
1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları .....	3
1.1.2.1. Biyokütle enerjisi.....	3
1.1.2.2. Hidroelektrik enerjisi.....	4
1.1.2.3. Jeotermal enerji.....	5
1.1.2.4. Rüzgar enerjisi .....	5
1.1.2.5. Güneş enerjisi .....	7
1.1.2.6. Hidrojen enerjisi .....	8
1.1.2.6.1. Hidrojenin özellikleri.....	9
1.1.2.6.2. Hidrojenin depolanması.....	10
1.1.2.6.3. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve yakıt hücreleri .....	12
1.2. Katalizör ve Kataliz .....	14
1.2.1. Katalizörlerle ilgili genel terimler .....	14
1.3.1. Homojen katalizörler .....	16
1.3.2. Heterojen katalizörler .....	17
1.3. Metal nanopartiküller .....	17
1.3.1. Metal nanopartiküllerin sentezi ve karşılaştırma yöntemleri .....	19

1.3.1.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi .....	19
1.3.1.1.a. Fiziksel yöntemle geçiş metal nanopartikül sentezi (Top-down metodu).....	19
1.3.1.1.b. Kimyasal indirgenme yöntemiyle geçiş metal nanopartiküllerin sentezi (Bottom-up metodu)..	19
1.3.1.2. Kolloidal metal nanopartiküllerin kararlaştırılması.....	21
1.3.1.2.1. Elektrostatik kararlaştırma .....	22
1.3.1.2.2. Sterik kararlaştırma.....	22
1.3.1.2.3. Elektrosterik kararlaştırma .....	23
1.3.1.3. Destekli metal nanopartiküller .....	23
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Deneylede kullanılan kimyasal maddeler .....	31
3.1.2. Deneylede kullanılan araç ve cihazlar.....	31
3.2. Yöntem .....	32
3.2.1. Rh@MWCNT katalizörünün hazırlanması .....	32
3.2.2. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin hidrazin boran miktarına bağlı olarak incelenmesi .....	32
3.2.3. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi .....	33
3.2.4. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi .....	33
3.2.5. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde tekrark kullanılabilirliği .....	34



3.2.6. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi	
Tepkimesinde recycle deneyi .....	34
4. BULGULAR .....	35
4.1. Rodyum nanopartiküllerinin sentezi ve tanımlanması .....	35
4.2. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin boranın hidrolizinin kinetik	
Çalışmaları ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi .....	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	45
KAYNAKLAR .....	47
ÖZ GEÇMİŞ .....	56



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. 2006'da dünyanın ana fosil yakıt rezervlerinin yeri .....	2
Çizelge 1.2. Güneş enerjisi üretimiyle karşılaştırıldığında konvansiyonel teknolojilerin ekonomisi ve emisyonu.....	7
Çizelge 1.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	17





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Rüzgar türbinindeki rüzgar enerjisinden elektrik gücüne geçiş .....	6
Şekil. 1.2. İnsanlığın yakıt kullanımının kronolojisi .....	9
Şekil. 1.3. Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.4. Bir reaksiyonun katalizörsüz ve katalizörlü olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması.....	14
Şekil 1.5. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.6. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi	18
Şekil 1.7. Geçiş metal nanopartikül sentez yöntemleri .....	19
Şekil 1.8. Kimyasal indirgenme metodu şematik gösterimi.....	20
Şekil 1.9. Reaksiyon sıcaklık artışı veya reaksiyon zamanı ayarlanarak, sistematik olarak kontrol edilen Ostwald büyümesiyle Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerinin sentezi .....	21
Şekil 1.10. Kararlılaştırıcılar varlığında metal tuzlarının indirgenmesi ile nanopartikül oluşumu .....	22
Şekil 1.11. a) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi .....	22
Şekil 1.12. Metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılaştırılması .....	23
Şekil 1.13. Metal nanopartikül karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan metotla.	24
Şekil 4.1. MWCNT yapısında kararlı hale getirilmiş Rh(0) nanopartiküllerinin 500 nm ölçekli TEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.2. MWCNT yapısında kararlı hale getirilmiş Rh(0) nanopartiküllerinin 100 nm ölçekli TEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.3. MWCNT yapısında kararlı hale getirilmiş Rh(0) nanopartiküllerinin XPS spektrumu .....	37

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.4. Rh@MWCNT nanokatalizörüne ait XRD deseni. ....	37
Şekil 4.5. 0,48 mM, 0,96 mM, 1,44 mM ve 1,92 mM Rh ile 20.0± 40.0°C’de .. katalizlenen 23 mg (50 mM) HB’nin hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H <sub>2</sub> gazı miktarı .....	38
Şekil 4.6. Her bir Rh derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Rh derişiminin logaritmik eğrisi.....	39
Şekil 4.7. 23 mg Rh katalizörlüğünde 20.0±40.0 °C’de katalizlenen HB derişimlerinin hidrolizi için zamana bağlı açığa çıkan H <sub>2</sub> gazı miktarını gösteren grafik .....	39
Şekil 4.8. Başlangıç hızlarının HB derişimlerine karşı logaritmik grafiği. ....	40
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda 23 mg Rh katalizörlüğünde 50 mM HB hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H <sub>2</sub> gazı miktarının grafiği.....	40
Şekil 4.10. Arrhenius Eğrisi (lnk’ya karşı mutlak sıcaklığın tersi 1/T (K <sup>-1</sup> )).....	41
Şekil 4.11. Eyring Eğrisi (ln(k/T)’ye karşı mutlak sıcaklığın tersi 1/T (K <sup>-1</sup> )).....	42
Şekil 4.12. Rh@MWCNT ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme .. tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik (reusability). ....	42
Şekil 4.13. Rh@MWCNT ile geri dönüştürülebilirlik (recyclability) performansına ilişkin çıkan gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği. ....	43

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
[Q]	Katalizörün mol sayısı
$\Delta H^\#$	Aktivasyon Entalpisi
$\Delta S^\#$	Aktivasyon Entropisi
$E_a$	Aktivasyon Enerjisi
<b>K</b>	Hız Sabiti
v	Katalitik Hız
$N_2H_4BH_3$	Hidrazin Boran
$NH_3BH_3$	Amonyak Boran
m	Metre
$m^2$	Metre kare
$m^3$	Metre küp
km	Kilometre
W	Vat
kW	Kilovat
kg	Kilogram
kWh	Kilovat saat
MPa	Mega paskal
$H_2$	Hidrojen
NaH	Sodyum Hidrür
$NaBH_4$	Sodyum borhidrür

**Kısaltmalar****Açıklama****HB**

Hidrazin Boran

**MWCNT**

Multi Walled Karbon Nanotüp

**AB**

Amonyak Boran

**CFC**

Kloroflorokarbonlar

**IEA**

Uluslararası Enerji Ajansı

**HES**

Hidroelektrik Santral

**AR-GE**

Araştırma Geliştirme

**IGCC**

Entegre Edilmiş Kombine Gazlaştırma

Çevrici

**FT**

Fischer Tropsch

**LPG**Sıkıştırılmış Petrol Gazı (Liquid Petrol  
Gase)**PSA**

Basınç Salınım Adsopsiy

**PEM**

Proton Geçirgen Membran

**MOF**

Metal Organik Kafes Yapısı

**PEMFC**Polimer Elektrolit Membran Yakıt  
Hücreleri**SOFC**

Katı Oksit Yakıt Hücreleri

**DMFC**

Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri

**PAFC**

Fosforik Asit Yakıt Hücresi

**MCFC**

Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi

**TOF**

Çevrim Frekansı (Turnover Frequency)

**TON**

Çevrim sayısı (Turnover Number)

**XPS**X ışınları fotoelektron spektroskopisi  
(Photoelectron Spectroscopy)**TEM**Geçirimli Elektron Mikroskopisi  
(Transmission Electron Microscopy)**ICP-OES**

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon



Spektrometresi (Inductively Coupled  
Plasma Optical Emission Spectroscopy)

**Kısaltmalar**

**Açıklama**

**sa**

Saat

**dk**

Dakika

**Nm**

Nanometre





# 1. GİRİŞ

## 1.1. Enerji Kaynakları

### 1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları

Fosil yakıtlar, dünya enerji piyasasında hayati bir rol oynamaktadır. "Dünya enerji pazarı yaklaşık 1,5 trilyon dolara malesef fosil yakıtlar hakim" olmaktadır (Goldemberg, 2006). Dünya Enerji Görünümü (WEO) 2007, fosil yakıtlardan üretilen enerjinin ana kaynağı olmaya devam edeceğini ve 2030 yılında enerjinin %84' ünü karşılaması bekleniyor. Fosil yakıtın yerine geçmek için diğer güvenilir enerji kaynaklarına yönelik dünya çapında araştırmalar yapılmaktadır. Fosil yakıtlar azalmakla beraber esasen fosil yakıtların gelecekteki arzını çevreleyen belirsizlik nedeniyle tahrik edilmektedir. Bununla birlikte küresel enerji pazarının en azından önümüzdeki birkaç yıl boyunca fosil yakıtlara bağımlı olmaya devam edeceği bekleniyor.

Dünya petrol kaynaklarının, 2030 yılına kadar, petrol ihracatının yapıldığı ülkelerin Petrol İhraç Eden Ülkeler Teşkilatında konsantrasyonunun artmasıyla birlikte (Chedid ark., 2007), gerekli yatırımın gerçekleştirileceği varsayımıyla talebin büyümeye devam etmesi için yeterli olduğu düşünülüyor (IEA, 2007b) . WEO 2007'ye göre, petrol ve doğalgaz arzının, 2006'da günde 36 milyon varilden 2015'de 46 milyon varile yükseleceği ve 2030 yılına kadar günde 61 milyon varile ulaşacağı tahmin ediliyor (BP, 2007b) . Buna ek olarak, petrol ve gaz kayıtlarının yaklaşık 1300 milyar varil ve 6100 milyar varil arasında olacağı tahmin ediliyor 2006 yılında Dünya Enerji Konseyi (WEC), 2006 yılında geri kazanılabilir kömür rezervlerini 850 milyar ton olarak hesapladı (WEC, 2007) .

Kalan fosil yakıt rezervlerinin dağılımını göstermektedir (Çizelge 1.1). Tüm rakamlar petrol eşdeğeri olarak giga ton cinsinden verilmiştir. İlk olarak, görüldüğü gibi kömür dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık % 65'ini oluştururken kalan %35'i petrol ve doğalgazdır (Çizelge 1.1). İkinci olarak, petrol ve gaz rezervlerinin büyüklüğü ve konumu Orta Doğu'da sınırlı iken kömür, dünya genelinde bol miktarda ve yaygın olarak varlığını korumaktadır. "Dünya çapında 70'den fazla ülkede ve her büyük dünya

bölgesinde kömürden ekonomik olarak geri kazanılabilir rezervler mevcuttur" (WEC, 2007). Başka bir deyişle, kömür rezervleri, Ortadoğu'daki petrol ve gaz gibi başlıca yerlerden ibaret değildir. Bu iki jeolojik neden, kömür rezervlerinin gelecekte baskın bir fosil yakıt olma potansiyeli taşıdığını desteklemektedir.

Çizelge 1.1. 2006'da dünyanın ana fosil yakıt rezervlerinin yeri

Bölge	Fosil yakıt rezervi (giga ton eşdeğer petrol eşdeğeri)				Fosil yakıt rezervi (%)			
	Sıvı yağ	Kömür	Gaz	Toplam	Sıvı	Kömür	Gaz	Toplam
Kuzey Amerika	8	170	7	185	0,86	18.20	0,75	19.81
Güney Amerika	15	13	6	34	1.61	1.39	0.64	3,64
Avrupa	2	40	5	47	0.21	4.28	0,54	5,03
Afrika	16	34	13	63	1.71	3,64	1.39	6,75
Rusya	18	152	52	222	1.93	16.27	5.57	23.77
Orta Doğu	101	0	66	167	10.81	0,00	7.07	17.88
Hindistan	1	62	1	64	0.11	6.64	0.11	6,85
Çin	2	76	2	80	0.21	8.14	0.21	8.57
Avustralya ve Doğu Asya	2	60	10	72	0.21	6.42	1.07	7,71
Genel Toplam	165	607	162	934	17.67	64.99	17.34	100.00

Kaynak : (WCI, 2007; BP, 2006).

Fosil yakıt rezerv eğilimleri esasen iki önemli parametreye bağlıdır: tüketim ve fiyat (EIA, 2007b). Günümüzde dünya enerji tüketimindeki artış yaklaşık olarak yıllık % 2 civarındadır (Mason, 2007). "Küresel tüketim açısından ham petrol, (birincil enerji tüketiminin % 36,4'ü için biyokütle içermeyen) en önemli birincil yakıt olarak kalmaya devam ediyor" dedi (BP, 2007). Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), küresel enerji pazarındaki en büyük tüketilebilir fosil yakıt olan 2030'a kadar % 35' den % 32' ye düşeceği için petrol talebinde bulunuyor. Kömür, üç ana fosil yakıtla karşılaştırıldığında ikinci en büyük tüketilebilir fosil yakıt olarak söylenebilir. WEO 2007' ye göre, "kömürün 2005 ve 2030 yılları arasında % 73'lük bir oranda artarak mutlak olarak en büyük talep artışına sahip olduğu ön görülmektedir" (IEA, 2007). "2005 yılında kömür, birincil küresel enerji tüketiminin yaklaşık % 28'ini oluşturuyor "dedi (BGR, 2007). Petrol ve kömürle karşılaştırıldığında gaz rezervleri önümüzdeki yirmi yılda % 21'den %

22'ye ılımlı bir şekilde artacaktır (IEA, 2007b). Dünyadaki diğer enerji kaynakları genişliyor olmasına rağmen, enerji için fosil yakıt tüketimi 2030 yılına kadar artmaya devam edecektir (Topal ve Shafiee, 2008).

### **1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları**

Yenilenebilir enerji kaynakları dünyanın geleceğinde önemli bir rol oynamaktadır. Enerji kaynakları üç kategoriye ayrılmıştır: fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar (Demirbaş, 2000). Yenilenebilir enerji kaynakları, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, vb. gibi enerjiyi tekrar tekrar üretmek için kullanılabilen ve çoğunlukla alternatif enerji kaynakları olarak adlandırılan kaynaklardır (Rathore ve Panwar, 2007). Yurt içi enerji gereksinimlerini karşılayan yenilenebilir enerji kaynakları, hava kirleticilerinin ve sera gazı emisyonlarının sıfır veya hemen hemen hiç olmadığı bir enerji hizmeti sunma potansiyeline sahiptir. Yenilenebilir enerji sistemi geliştirme, enerji arz güvenilirliğini ve organik yakıt ekonomisini iyileştirmek gibi günümüzün en önemli görevlerini çözmeyi mümkün kılmaktadır; Yerel enerji ve su kaynaklarının problemlerinin çözümü; Yerel nüfusun yaşam standardını ve istihdam düzeyini arttırmak; Çöl ve dağlık bölgelerdeki uzak bölgelerin sürdürülebilir kalkınmasının sağlanması; Ülkelerin çevre koruma ile ilgili uluslararası sözleşmeleri yerine getirme yükümlülüklerinin uygulanması (Zakhidov, 2008) kırsal alanlardaki yenilenebilir enerji projelerinin geliştirilmesi ve uygulanması, iş olanakları yaratabilir ve böylece kentsel alanlara doğru göçü en aza indirebilir (Bergamann ve ark., 2008).

Yenilenebilir enerjinin merkezi olmayan bir şekilde toplanması, kırsal ve küçük ölçekli enerji ihtiyaçlarını güvenilir, ekonomik ve çevre açısından sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için kullanılan seçeneklerden biridir (Reddy ve Subramanian, 1980; Ravindranath ve Hall, 1995).

#### **1.1.2.1. Biyokütle enerjisi**

Biyokütle enerjisi terimi, fosil olmayan biyolojik malzemelerden üretilen herhangi bir ısı enerjisi kaynağına atıfta bulunabilir. Biyokütle enerjisi, okyanus ve tatlı

su habitatlarından ve araziden gelebilir. Biyokütle enerjisi, yakacak odundan mısırdan veya şeker kamışından metan topraklarında yakalanan etanole kadar değişiklik gösterebilir. Mühendislik mikroorganizmalarından gelen hidrojen veya fotosentetik hücrelerden gelen elektrik gibi gelecekteki muhtemel enerji kaynakları, karasal bitkilerden türetilen mevcut biyokütle enerjisinden farklı olan bir dizi teknik zorluklara sahip olmasına rağmen, biyokütle enerjisi olarak da düşünülebilir. Endüstriyel devrim başlamadan önce, biyokütle enerjisi dünyanın en baskın enerji kaynağıydı (Fernandes ve ark., 2007). 2000 yılında dünya birincil enerji tüketiminin ~ % 7'sini oluşturmasına rağmen hâlâ önemini korumaktadır (Fernandes, 2007). Fosil olmayan yakıt enerjisinin diğer iki büyük kaynağı (her biri biyoyakıt katkıda bulunduğu kadar enerji kullanmaktadır) nükleer ve hidroelektrik enerjidir (EIA, 2007). Rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji şu an küresel enerji talebinin < % 1'ine kadar toplamaktadır (EIA, 2007).

Biyokütle enerjisi, gelişmekte olan ülkelerdeki pişirme ve ısıtmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle ormancılık ve kağıt endüstrisinde, endüstriyel ısı kaynağı olarak da sıklıkla kullanılmaktadır (Farla ve ark., 1997). Son zamanlarda biyokütleye enerji kaynağı olarak verilen önem, sıvı nakil yakıtlarına (etanol ve biyodizel) odaklansa da, bunlar şu anda dünya biyokütle enerjisinin yalnızca % 2'sini oluşturmaktadır (Coyle, 2007; Hall, 1997). Bununla birlikte, biyokütle enerjisinin ulaşım sistemlerine katkısı, Brezilya'da % 30 oranında otomobil yakıtını sağlayan etanol ile ülkeye göre büyük farklılıklar göstermektedir (IEA, 2004).

### **1.1.2.2. Hidroelektrik enerjisi**

Hidroelektrik santralleri üç tiptedir (Yuksel, 2008):

- Baraj gövdesi: Bu rezervuarda, nehir suyunu depolamak için baraj kullanan büyük bir hidroelektrik sistemi ve rezervuarda depolanan su daha sonra elektrik üretmek için kullanılır.
- Diversion: bir derivasyon tesisi bir nehrin bir bölümünü bir kanal veya cebri borudan geçirir. Bu sistem bir barajın kullanılmasını gerektirebilir.
- Koşu-nehir: sistem doğal akış aralığında su kullanır ve su tutması çok az veya hiç gerektirmez.

20. yüzyılda, hidroelektrik enerjisinin gelişimi büyük barajların inşa edilmesiyle ilgilidir. Büyük yapay göller, nehir vadileri boyunca büyük beton, kaya ve toprak engelleri yerleştirilerek yapılmıştır (Yukse ve ark., 2006; Dursun ve Gokcol, 2011)."Büyük bir güvenilir güç kaynağı artı sulama ve taşkın kontrol yararları yaratırken, barajlar büyük oranda verimli topraklara sızmasıyla binlerce yerel sakini yerinden etti" (Yukse ve ark., 2006; Dursun ve Gokcol, 2011). Barajın hızlı bir şekilde silinmesi verimliliğini ve ömrünü azaltmaktadır. Buna ek olarak, nehir akışlarıyla bu tür büyük müdahale, birçok çevresel probleme neden olabilir (Yukse ve ark., 2006; Dursun ve Gokcol, 2011) .

### **1.1.2.3. Jeotermal enerji**

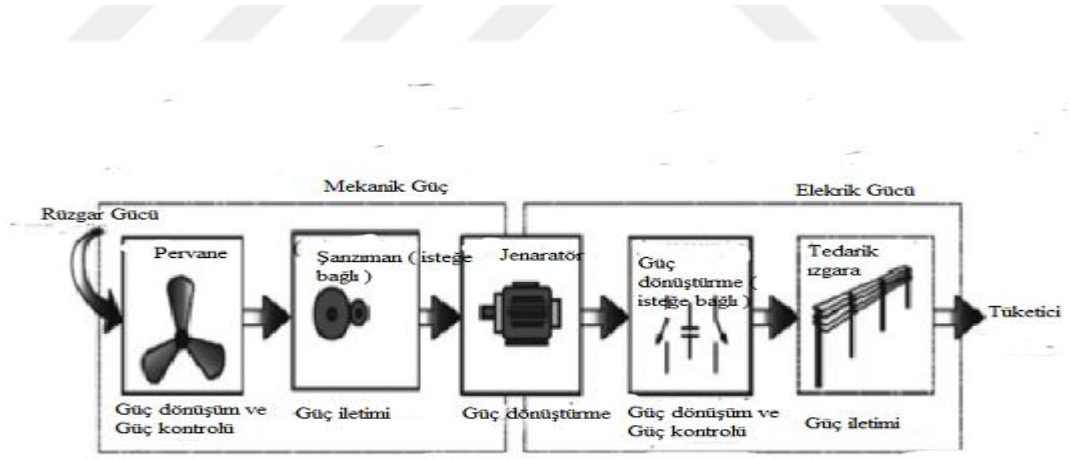
Jeotermal enerji, Dünya'nın içinden çıkarılan veya elde edilebilen ısıdır. Bu ısının iki ana kaynağı vardır: uzun canlı radyoaktif izotopların çürümesi ve depolanan enerjinin gezegensel birikimden kaynaklanmasıdır. Jeotermal ısı, bütün gün ve mevsimlerde kullanılabilir olma avantajına sahiptir. Doğal buhar ve sıcak su olarak jeotermal enerji, yıllardır ev ısıtma ve endüstriyel prosesler de elektrik üretmek için kullanılmıştır. 2000 yılında, 80'in üzerinde ülkede jeotermal kaynak tespit edilmiş ve dünyadaki 58 ülkede jeotermal kullanımın sayısal kayıtları bulunmaktadır (Fridleifsson, 2001).

### **1.1.2.4. Rüzgar enerjisi**

Elektrik üretimine uygulanan yenilenebilir enerji teknolojilerinden rüzgar enerjisi, kurulu güç açısından hidroelektrikten sonra ikinci sırada ve hızlı bir büyüme yaşamaktadır. Hindistan, dünyadaki rüzgar enerjisi gelişimi için en umut verici ülkelerden biridir (Thapar ve ark., 1999). Rüzgar enerjisi kurulu gücünün genişlemesi iklim değişikliğinin hafifletilmesinde kilit rol oynamaya hazırlanıyor. Bununla birlikte, rüzgar enerjisi de küresel iklim değişikliğine duyarlıdır. İklim gelişimi ile ilişkili bazı değişiklikler büyük olasılıkla rüzgar enerjisi endüstrisine fayda sağlayacakken, diğer değişiklikler rüzgar enerjisi gelişmelerini olumsuz şekilde etkileyebilir ve dikkate alınan bölgeye bağlı olarak bu 'kazançlar ve kayıplar' ile (Pryor ve Barthelmie, 2010) rüzgar

gücü, izole edilmiş alanlardaki küçük güç ihtiyaçları için pratik bir durum olabilir ancak; maksimum esneklik ve Sürekliliği sağlamak için diğer enerji üretim yöntemleri ile birlikte kullanılmalıdır (Nagrath ve Kothari, 1994). Rüzgar enerjisi potansiyeli çalışmaları, dünya çapında rüzgar kaynaklarının bol olduğunu göstermektedir. Dünya çapında rüzgar enerjisi potansiyeli 26.000 TWh / yıl olarak tahmin edilirken, ekonomik ve diğer nedenlerden dolayı 9000 TWh / yıl kapasite kullanılabilir (Ozgener ve ark., 2004).

Günümüzde elektrik üretimi için rüzgar enerjisi, dünyanın pek çok bölgesinde yaygın olarak kullanılan, olgun, rekabetçi ve neredeyse kirliliği içermeyen bir teknolojidir (Balat, 2009). Rüzgar teknolojisi, rüzgar türbinleri aracılığıyla rüzgar enerjisini elektrik veya mekanik enerjiye dönüştürür (Balat, 2005). Bir rüzgar türbininin işlevi, rüzgar hareketinin bir jeneratörü çalıştırmak için kullanılabilir dönme enerjisine dönüştürmektir (Şekil 1.1). Rüzgar türbinleri, aerodinamik olarak tasarlanmış bıçaklar vasıtasıyla rüzgardan gücü toplar ve onu dönen mekanik enerjiye dönüştürür. Rüzgar türbini bıçakları mekanik güç geliştirmek için kanatları kullanır (Blaabjerg ve ark., 2004).



Şekil 1.1. Rüzgar türbinindeki rüzgar enerjisinden elektrik gücüne geçiş (Panwar ve ark., 2011).

Güçten yoksun olan gelişmekte olan ülkelerde rüzgar enerjisi, uzak, ulaşılmaz ve engebeli bölgelerde bile çok hızlı bir şekilde kurulabilir ve iletilebilir olan elektrik enerjisi için geçerli bir kaynaktır (Singh ve ark., 2004). Rüzgârdan elektrik üretimi asla azalmaz ve asla fiyat artışı olmaz. Bu sistemler tarafından üretilen elektrik, birkaç



milyar varil petrol tasarrufu sağlayabilir ve milyonlarca ton karbon ve diğer emisyonlardan kaçınılabilir (Thomas ve Urquhart , 1996).

#### 1.1.2.5. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi avantajlarından dolayı çok önemli bir enerji kaynağıdır. Dünyada elektrik bulunmayan birçok uzak alan vardır, ancak güneş ışınları bol miktarda olduğundan, bu alanlarda elektrik üretmek için güneş enerjisinden faydalanmak oldukça mümkündür (Demirbas, 2007). Güneş enerjisi termik elektrik enerjisi sistemi, güneş enerjisinden kaynaklanan elektrik enerjisi üretiminde güneş radyasyonunu kullanan bir cihazdır (Xiao ve ark., 2004; Mills, 2004).

Herhangi bir güneş termal sisteminin en önemli bileşeni güneş kolektörüdür. Güneş enerjisi toplayıcıları, güneş radyasyon enerjisini taşıma ortamının iç enerjisine dönüştüren özel bir ısı eşanjörü türüdür. Güneş enerjisi kullanımına tarihsel bir giriş olarak düz levha bileşiği, parabolik, tahliye borusu parabolik oluk, Fresnel lens, parabolik çanak ve helyostat alan toplayıcılar da dahil olmak üzere toplayıcıları çeşitli türde bir açıklama takip teşebbüs edilmiştir (Kalogirou, 2004). Güneş enerjisiyle elektrik üretim maliyeti konvansiyonel elektrik santralinden daha yüksektir. Karbon emisyonuyla ilgili olarak, güneş enerjisine dayalı enerji santralleri gösterildiği üzere neredeyse sıfır karbon salınmıştır (Çizelge 1.1) (Demirbas, 2007).

Çizelge 1.2. Güneş enerjisi üretimiyle karşılaştırıldığında konvansiyonel teknolojilerin ekonomisi ve emisyonu (Demirbas, 2007)

Elektrik üretim teknolojisi	Karbon emisyonları (gC / kWh)	Üretim maliyetleri (ABD ¢ / kWh)
Güneş termal ve güneş PV sistemleri	0	9-40
Toz haline getirilmiş kömür- doğal gaz türbini	100-230	5-7

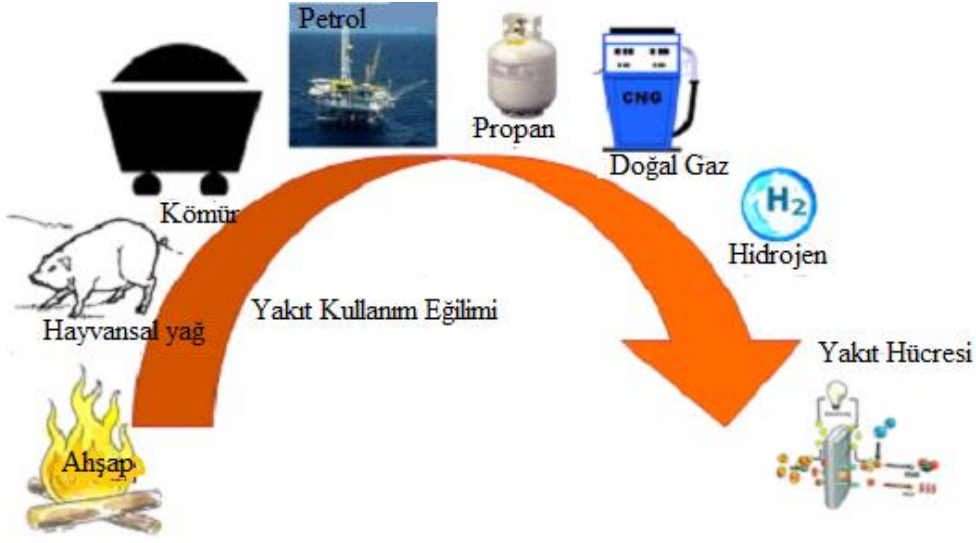
### 1.1.2.6. Hidrojen enerjisi

Hidrojen, Jules Verne gibi vizyonerler de olmakla beraber nesiller boyu yüzyıllar boyunca büyülemiştir. Hidrojenin, fosil yakıtların yerine dünyanın enerji geleceğinde önemli bir rol üstlenmesi beklemektedir. Hidrojen, teşvik edici bir gelecek enerjisi olarak artan bir ilgi görmeye başlamıştır (Hao ve ark., 2003). Isıya veya güce dönüşmesi basit ve temizdir. Oksijenle yakıldığında, hidrojen hiçbir kirletici madde üretmez, sadece suya dönüşür ve doğaya geri kazandırılabilir. Bununla beraber, gezegende en yaygın kimyasal element olan hidrojen, doğada elementel biçimde mevcut olmayıp bileşikler halinde bulunmaktadır. Kimyasal bileşiklerden, sudan elektroliz yoluyla veya hidrokarbonlardan veya diğer hidrojen taşıyıcılardan kimyasal işlemlerle ayrılması sağlanabilir. Elektroliz için elektrik, sonunda güneş radyasyonu gibi yenilenebilir temiz kaynaklardan gelebilir örneğin, Rüzgar ve suyun kinetik enerjisi veya jeotermal ısı gösterilebilir. Bu nedenle, hidrojen yenilenebilir fiziksel enerji ile kimyasal enerji taşıyıcıları arasında önemli bir bağlantı haline gelebilir (Bossel ve ark., 2003). Çoğu hidrojen ( $H_2$ ) şu anda yağ, doğal gaz ve kömür gibi yenilenemez kaynaklardan üretimi gerçekleştirilmektedir (Zhang ve ark., 2006). Piroliz ve biyokütlenin gazlaştırılması gibi termokimyasal dönüşüm süreçleri, büyük ölçekli hidrojen üretimi için oldukça etkili bir temiz üretim yolu geliştirmek ve güven vermeyen fosil enerji kaynaklarına bağımlılığını azaltmak ve biyokütle kaynaklarını kullanmak için yararlı olan yenilenebilir hidrojenin üretilmesi için önemli bir potansiyele sahiptir (Demirbas, 2006).

Biyokütle ile hidrojenin ana avantajları şunlardır:

1. Biyokütle kullanımı  $CO_2$  emisyonlarını azaltmakta ve böylece fosil yakıtların sürdürülebilir biyokütle yakıtlarıyla değiştirilmesi  $CO_2$  emisyonlarının azaltılması için dikkate alınması gereken bir seçeneklerden biridir.
2. Artıkların dönüşümü, tarımsal üretimin değerini artırır.
3. Belediyelerin atıklarından kurtulma maliyetleri, toprak kaynakları kısıtlı olduğu için giderek artmaktadır.

Otomobil yakıtları da dahil olmak üzere çok fazla uygulamaları vardır; Dağıtılan ve merkezi elektrik ve termal enerji üretimi (Şekil 1.2) (Meher Kotay ve Das, 2008).



Şekil. 1.2. İnsanın yakıt kullanımının kronolojisi (Meher Kotay ve Das, 2008).

#### 1.1.2.6.1. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen en basit elementtir, sadece bir proton ve bir elektron içeren bir atomdur. Aynı zamanda evrende en bol bulunan elementtir. Basitliği ve bolluğu olmasına rağmen, hidrojen dünyada bir gaz olarak doğal bir şekilde oluşmaz-daima diğer elementlerle birleştirilir. Su, örneğin, hidrojen ve oksijenin bir kombinasyonudur (H<sub>2</sub>O). Hidrojen birçok organik bileşimde, özellikle benzin, doğal gaz, metanol ve propan gibi yakıtlarımızı oluşturan "hidrokarbonlar" da bulunur.

Hidrojen, "reforming" hidrojen olarak bilinen bir süreç olan hidrokarbonlardan ısı üfleyerek ayırarak yapılabilir. Halen, çoğu hidrojen bu şekilde doğal gazdan üretilmektedir. Su, oksijen ve hidrojen bileşenlerini ayırmak için de kullanılabilir. Güneş ışığını enerji kaynağı olarak kullanan bazı yosunlar ve bakteriler bile belirli koşullar altında hidrojen salabilmektedir. Salınan enerji hidrojen enerjisinde yüksektir, saf hidrojen yakan bir motor neredeyse hiç kirlilik oluşturmaz. NASA, uzay mekiğini ve diğer roketleri yörüngesel hale getirmek için 1970' lerden beri sıvı hidrojen kullanmıştır. Hidrojen yakıt hücreleri, servisin elektrik sistemlerini güçlendirir ve mürettebatın içeceği temiz bir yan ürün olarak saf su üretir. Yakıt hücresini, yakıt ekleyerek sürekli doldurulan bir pil olarak düşünebilirsiniz; asla şarjını kaybetmez.

Yakıt hücreleri, binalar için bir ısı ve elektrik kaynağı ve elektrikli araçlar için elektrikli bir güç kaynağı olarak kullanılmak için umut verici bir teknolojidir. Bu

uygulamalar ideal olarak saf hidrojen den uzaklaşsalar da, kısa vadede doğalgaz, metanol veya hatta benzin ile yakıt alınması muhtemeldir. Bu yakıtların hidrojen yaratmak için yeniden düzenlenmesi, yakıt hücrelerinin devreye girmesi aşamasında mevcut enerji altyapımızın (benzin istasyonları, doğal gaz boru hatları vb.) Çoğunun kullanılmasına izin verecektir.

Gelecekte hidrojen önemli bir enerji taşıyıcısı olarak elektriğe de katılabilir. Bir enerji taşıyıcısı tüketicilere kullanılabilir bir biçimde enerji depoluyor, taşıyor ve iletiyor. Yenilenebilir enerji kaynakları, örneğin güneş gibi enerjiyi her zaman üretemezler. Güneş her zaman parlamaz. Ancak hidrojen, bu enerjiyi ihtiyaç duyana kadar depolayabilir ve ihtiyaç duyulan yere taşınabilir.

Bazı uzmanlar, hidrojenin bugünkü doğal gaz, petrol, kömür ve elektrik altyapılarının yerini alacak şekilde gelecekteki toplumları besleyecek temel enerji altyapısını oluşturacağını düşünüyor. Mevcut enerji ekonomilerinin yerini alacak yeni bir hidrojen ekonomisi görüyoruz, ancak bu vizyon geleceğe kadar gerçekleşmeyecek. Hidrojen, mükemmel bir güvenlik kaydına sahiptir ve ulaşım, depolama ve diğer birçok yakıtta olduğu kadar güvenlidir. Bununla birlikte, güvenlik, hidrojen enerjisinin her alanında öncelikli olmaya devam etmektedir. Hidrojen topluluğu, depolama ve taşıma konseptlerinin titiz tasarımı ve test edilmesi ve her türlü hidrojen ile ilgili ekipman için kodlar ve standartlar geliştirilerek emniyet konularını ele almaktadır.

Hidrojeni enerji taşıyıcısı olarak kullanan bir enerji altyapısı oluşturma vizyonu "hidrojen ekonomisi" olarak adlandırılan bir kavram, hidrojen enerji teknolojilerinin tam bir ticari uygulamasına doğru en olası yol olarak görülüyor (International Journal of Hydrogen Energy, 2005).

#### **1.1.2.6.2. Hidrojenin depolanması**

Güvenli, etkili ve ucuz bir sistem ile hidrojen depolanması, herhangi bir potansiyel uygulama yapılmadan önce büyük bir engel teşkil etmektedir. H<sub>2</sub> depolamada yüksek enerji yoğunluğunda hala bir teknik engel bulunmaktadır ve bu nedenle devam eden araştırma, ileri hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmıştır (Ioannatos ve Vergyios, 2010; Wang ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2004; Reddy ve

Ramaprabhu, 2008; Rather ve ark., 2009; Shaijumon ve Ramaprabhu, 2005; Sankaran ve Viswanathan, 2006; Panella ve ark., 2005).

Son yıllarda hidrojenin korunması için güvenli ve ucuz bir yol geliştirmek ve farklı depolama teknolojileri araştırılmıştır. Hidrojen depolaması için birkaç önemli teknoloji vardır: metal hidrürler, cam mikroküre deposu, yer altı depolaması, metal-organik çerçeveler (MOF) gibi yüksek yüzey alanlarına adsorbe edilen sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı (sıvılaştırma) Karmaşık hidrürleri ve elektrokimyasal hidrojen depolamasını kullanan kimyasal hidrojen depolaması (Gayathri ve ark., 2010; Ioannatos ve Verykios, 2010; Wang ve ark., 2009; Rather ve ark., 2009; Reddy ve Ramaprabhu, 2007; Panella ve ark., 2005; Li ve Yang, 2007) . İlk iki alternatif güvensiz ya da pahalıdır ve ayrıca depo hacmi, sıkıştırma gereksinimleri, buharlaşmadan kaynaklanan kayıp ve hidrojen enerjisindeki atıklarla ilgili tekniklerin depolanmasında birçok pratik güçlük ile engellenmektedir (Ioannatos ve Verykios, 2010; Zhang ve ark., 2004; Reddy ve Ramaprabhu, 2007; Shaijumon ve Ramaprabhu, 2005). Metal hidritler, atomik hidrojenin depolanması ve fosil yakıtların neden olduğu kirlilik ve tükenme ile ilgili mevcut uzun ömürlü problemlerin çözümü için en iyi yol olarak düşünülebilir. Hidrojen bazı metaller ve alaşımlar ile metal hidrürler oluşturarak gaz ve sıvı depolama yöntemlerine göre önemli güvenlik avantajı sağlayan ılımlı sıcaklık ve basınç altında katı hal saklamaya neden olur. Metal hidritlerin, hidrojen gazı veya sıvı hidrojenen daha yüksek hidrojen depolama yoğunluğu vardır (Reddy ve Ramaprabhu, 2007; Eberle ve ark., 2006). Birçok alaşım, büyük miktarda hidrojeni geri dönüşümlü olarak saklar (Reddy ve Ramaprabhu, 2008; Zhou ve ark., 2006) Öte yandan metal hidrürler, düşük gravimetrik depolama kapasitesi, büyük ağırlık, aşırı üretim maliyeti ve yüksek bozunma sıcaklıkları gibi dezavantajlara sahiptir (Ioannatos ve Verykios, 2010; Shaijumon ve Ramaprabhu, 2005; Sankaran ve Viswanathan, 2006; Zuttel, 2003; Grochala ve Edwards, 2004) . Elektrokimyasal hidrojen depolaması, sulu bir maddenin elektrokimyasal ayrışması sırasında hidrojen depolama malzemelerinde atomik hidrojenin adsorbe edilmesi için uygun bir yöntemdir (Wang ve ark., 2009; Miranda-Hernández ve ark., 2003; Jurewicz ve ark., 2002) . Moleküler hidrojeni atomik hidrojene dönüştürme basamağının yokluğunda, bu yöntem yüksek kapasite sağlayabilir ve son zamanlarda nikel / metal hidrid (Ni / MH) akümülatörlerinde geniş bir uygulama

bulmuştur (Wang ve ark., 2009). Bununla birlikte, incelenen hidrojen depolama alanlarının zayıf çevrim ömrü, pratik uygulamaları kısıtlar. Gaz sıkıştırma, hidrojen sıvılaştırma veya metal hidrit formunda depolama, ciddi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar, yeni depolama kavramlarının nanomalzemelerde fiziksel adsorpsiyon olarak çalışılmasına neden olmuştur. Yüksek yüzey alanındaki gözenekli malzemelerin yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonu, ABD enerji bakanlığı (DOE) tarafından belirlenen kapasite hedeflerini düşük ağırlık avantajları ve desorpsiyon kolaylığı ( ağırlıkça% 6.5) karşılayabilecek potansiyel ile hidrojeni depolamanın en önemli tekniklerinden biridir (Ioannatos ve Verykios, 2010; Rather ve ark., 2009; Viswanathan ve Sankaran, 2009; Sankaran ve Viswanathan, 2006; Sankaran ve ark., 2008; Strobel ve ark., 2006). Yakınlarda kaydedilen ilerlemeye ve bugün hala mevcut olan sorunlara ilişkin mevcut depolama yöntemlerine genel bir bakış Zhou tarafından verilmiştir (Zhou, 2005).

Nano ölçeğindeki malzemeler, bu materyallerin yeni fiziksel ve kimyasal özellikleri sergilediği ve nanosize sahip oldukları için bu yarış için umut vadeden yarışmacılar olduklarını kanıtıyor. Özellikle karbon nanotüpleri, aktif karbon ve karbon nanofiberleri gibi yeni karbon malzemeleri çok ilgi çekmiştir, ancak hidrojen depolama kapasiteleri için değerler birkaç dereceden fazla dağılmıştır (Gayathri ve ark., 2010; Wang ve ark., 2009; Viswanathan ve Sankaran, 2009; Panella ve ark., 2005; Sankaran ve ark., 2008; Anson ve ark., 2004; Sankaran ve Viswanathan, 2007) .

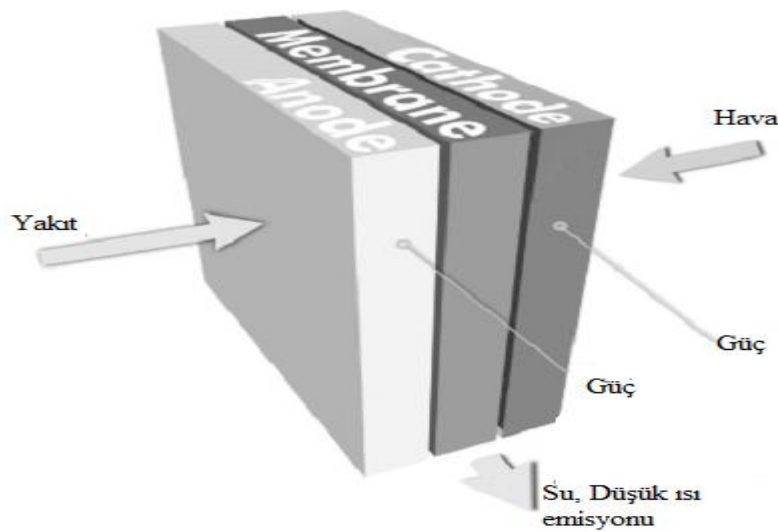
### **1.1.2.6.3. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve yakıt hücreleri**

Yakıt hücreleri, araçta ve sabit dağıtılmış enerji uygulamalarında daha kirli içten yanmalı motorlara lider bir alternatif teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır. Buna ek olarak, taşınabilir elektrik güç kaynaklarının gelecekteki talebi, mevcut pil teknolojisinin kapasitesini aşacak gibi görünmektedir.

Bir yakıt pili, sürekli olarak şarj eden bir aküye benzer bir cihazdır. Hava ile hidrojen ve oksijenin düşük sıcaklıktaki elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik üretir. Önemli bir fark olarak piller enerji depolarken, yakıt hücreleri yakıt ve hava verildiği sürece sürekli elektrik üretebilirler. Herhangi bir hidrojen zengin yakıt, farklı yakıt hücrelerinin tiplerinde (harici veya dahili bir yakıt reformasyon prosesi

kullanıldığında) kullanılabilir, ancak hidrokarbon esaslı bir yakıt kullanmak kaçınılmaz olarak CO<sub>2</sub> emisyonuna yol açar. Hidrojenle çalışan yakıt hücreleri, yalnızca içten yanmalı motorlara kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çalıştığı için, sadece su emisyonuna ve neredeyse hiç kirletici emisyonla, hatta azot oksitlerine sahip olmazlar. Ancak, Hidrokarbon yakıtlarıyla yakıtı bulunan yakıt hücreleri bile, etkin, temiz ve sessiz bir enerji dönüşümü sağlayarak sera gazı ve yerel kirliliğin önemli ölçüde azalmasına katkıda bulunabilir. Yakıt hücreleri, Carnot çevriminin sınırlamalarına tabi olmadıklarından, yakıtları, içten yanmalı motorların veriminin iki katından daha fazla elektriğe dönüştürürler. Ulaşımında, hidrojen yakıt hücresi motorları günümüzde benzinle çalışan otomobil motorları için %25'e kıyasla %65'e varan bir verimlilikle çalışmaktadır. Yakıt hücrelerinde üretilen ısı da kombine ısı ve güç (CHP) sistemlerinde kullanıldığında % 85'i aşan toplam bir verimlilik elde edilebilir (Dutton, 2002).

Değişik ölçeklerde farklı enerji uygulamaları için uygun çeşitli yakıt hücreleri geliştirildi, ancak hepsi katı veya sıvı bir elektrolit veya bir zar ile ayrılmış iki elektrodun (anot ve katot) temel tasarımını paylaşmaktadır (Şekil 1.3). Hidrojen (veya bir hidrojen içeren yakıt) ve hava yakıt hücresinin anotuna ve katoduyla beslenir ve katalizörler tarafından desteklenen elektrokimyasal reaksiyonlar elektrotlarda gerçekleşir. Elektrolit, elektronlar arasında iyonların taşınmasını sağlarken fazla elektronlar elektrik enerjisi sağlamak için harici bir devreden akar.



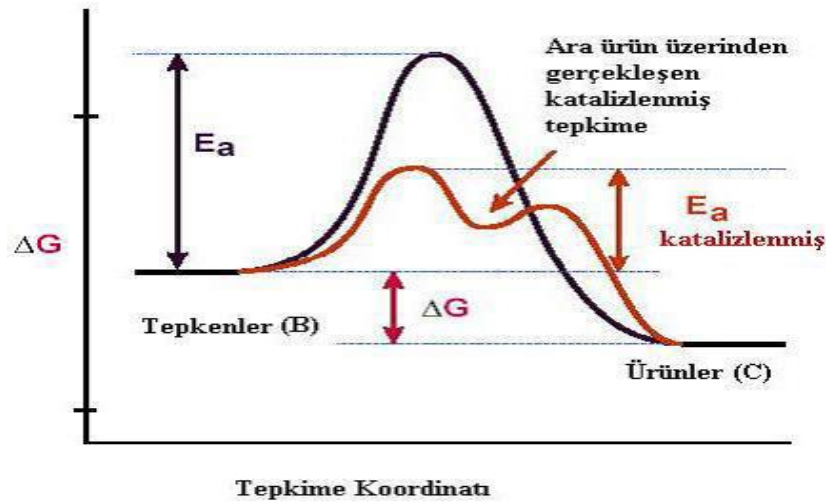
Şekil. 1.3. Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi (Edwards ve ark., 2008).

Yakıt hücreleri, kendi çalışma sıcaklığını, yakıtın türünü ve çeşitli uygulama alanlarını belirleyen elektrolitlerin niteliğine göre sınıflandırılır. Elektrolit asit, baz, tuz veya iyon ileten katı bir seramik veya polimerik membran olabilir (Edwards ve ark., 2008).

## 1.2. Katalizör ve Kataliz

### 1.2.1. Katalizörlerle ilgili genel terimler

Katalizör terimi, Berzelius tarafından 1836 yılında Yunan'daki tümüyle anlamına gelen; "kata" ve çözmek anlamına gelen "lyein" sözcüklerinden türetilmiştir (Mortimer, 2004). Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi yüksekse normal sıcaklıklarda moleküler çarpışmaların sadece küçük bir kısmı reaksiyonla sonuçlanır. Katalizör, bir reaksiyonu hızlandırabilirken net kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Katalizörler, bir tepkimenin katalizlenmemiş halde iken izlediği yavaş hız belirleyici basamağının daha düşük aktivasyon enerjili başka bir yolla ilerlemesini sağlayarak tepkimeyi hızlandıran maddelerdir (Atkins , 1998).



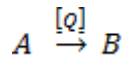
Şekil 1.4. Bir reaksiyonun katalizörsüz ve katalizörlü olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Güngörmez, 2015).



Yüksek seçiciliğe sahip katalizörler, kimya sanayi endüstrisinde enerji tüketimini azaltmaya yardımcı madde olarak kullanılmakla beraber ve atık bertarafı ürün ayırma gibi prosesleri gerçekleştirmede kullanılırlar. Alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalarda yüksek seçiciliğe sahip katalizörler çok önemli bir yere sahiptir. Karbonhidrat türevlerinin, sıvı yakıtlara ve değerli kimyasallara seçici çevrimi biyokütle çevriminin kilit basamağıdır. Son 10 yıl içerisinde laboratuvarlarda yapılan yüzey bilimi çalışmalarında birçok moleküler seviye faktörünün katalitik seçiciliği etkilediği bulunmuştur. Bu da nanoteknoloji ve mühendislik alanında yüksek seçicili katalizörlerin tasarlanmasında etkili olmuştur (Li ve Somorjai, 2010). Seçicilik iyi bir katalizörde bulunması gereken önemli özelliklerden biridir. Seçiciliği yüksek katalizör, istenilen ürünün yüksek verimde elde edilmesini sağlar.

Katalitik çevrim ise başlangıç aşamasından itibaren kapalı bir dizi çevrim olarak tanımlanmıştır. Bu dizide aktif bölüm sürekli kendini yeniliyerek siklik reaksiyonu tekrar ederek tek bir aktif bölümden büyük çevrim sayılarına ulaşmaktadır (Vannice, 2005).

Katalizörün bir tepkimedeki etkinliği çevrim frekansı TOF (Turnover frequency) ile tanımlanmaktadır. Katalitik çevrim frekansı olarak ifade edilen TOF değeri, birim zamanda oluşan ürünün katalitik hızının katalizörün mol miktarına bölünmesiyle hesaplanır. A maddesinin B maddesine dönüşümünde hız ifadesi (V) aşağıdaki denklemde belirtildiği gibidir. Burada Q katalizörün mol sayısını ifade eder.



$$V = \frac{d[B]}{dt}$$

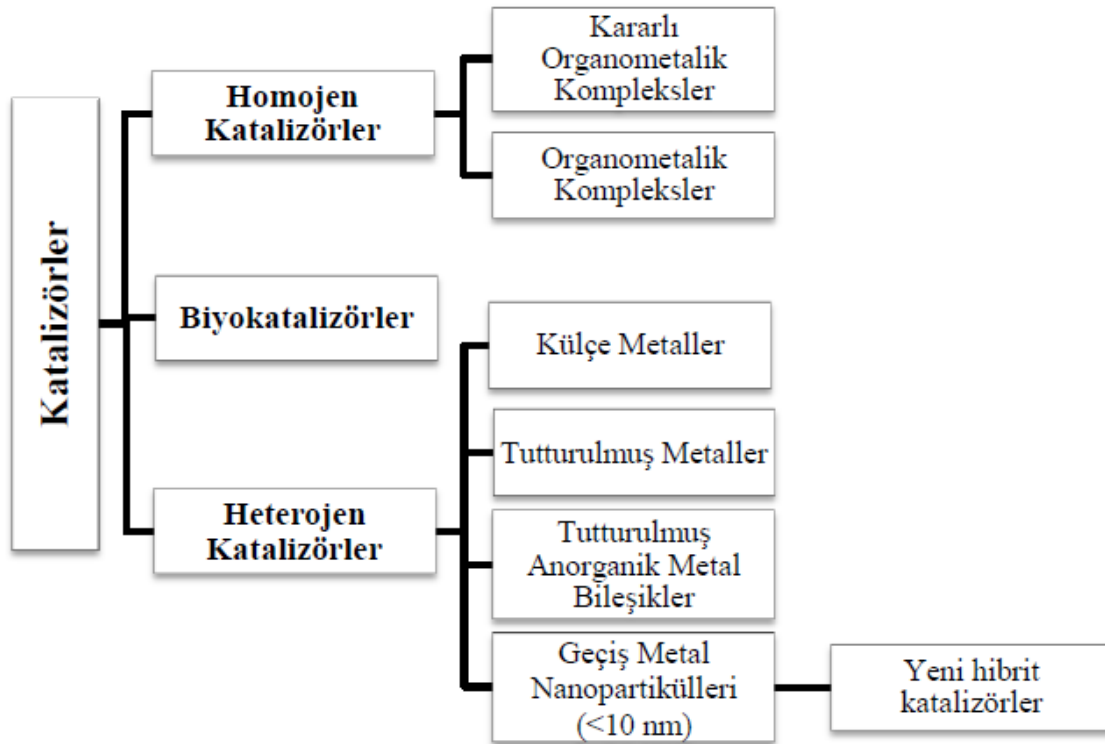
$$TOF = \frac{V}{[Q]} = \frac{\frac{\text{ürünün mol miktarı}}{\text{Zaman}}}{\text{Katalizörün mol miktarı}} = \text{Zaman}^{-1} \quad (1.1)$$

Katalizörün katalitik etkinliğini ifade eden diğer bir kavram ise TON (turnover number) değeridir. Katalizörün reaksiyondaki yaşam ömrü çevrim sayısı olarak

tanımlanır. TON değeri, katalizörün mol sayısının ürünün mol sayısına oranı ile bulunur.

$$\text{TON} = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{Ürünün mol sayısı}}{\text{Katalizörün mol sayısı}} \quad (1.2)$$

Görüldüğü gibi katalizörler 3 temel başlık altında incelenir. Bunlar homojen katalizör, heterojen katalizör ve biyokatalizörlerdir (Şekil 1.5) (Güngörmez, 2015).



Şekil 1.5. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Güngörmez, 2015).

### 1.3.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizör bileşenleri ile reaksiyon karışımındaki substrat tek bir fazda bulunmasıyla beraber genellikle sıvı faz içinde bir araya getirilirler (Piet ve Leeuwen, 2004). Homojen katalizörler, çok hızlı reaksiyona girmekte ve katalizör molekülü başına iyi bir dönüşüm oranı sağlamaktadır. Fakat homojen katalizörler, reaksiyon

ortamı içinde karışabildiği için, reaksiyon ortamından geri kazanımı zor olmaktadır (Hamilton, 2003).

### 1.3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, buldukları çözüldü ortamında farklı faz oluşturdıkları için çözülden ayrılmaları kolay ve tekrar kullanımlarını mümkün kılmaktadır (Sheldon ve Downing, 1999). Heterojen katalizörlerdeki en büyük teşkil eden 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 nanopartiküller yüksek yüzey enerjilerine sahip olmalarından sebep yüzeydeki atomları çok aktif hale getirirler. Bu durum katalizör olarak geçiş metal nanopartiküllerin kullanılmasında avantaj sağlar (Narayanan ve El-Sayed, 2005).

Heterojen katalizörlerin reaksiyon karışımından geri kazanımı, tekrar kullanılabilirliği yeşil kimya açısından homojen katalizörlere göre bir avantaj sağlamaktadır (Li ve Shi, 2012).

Çizelge 1.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Güngörmez, 2015)

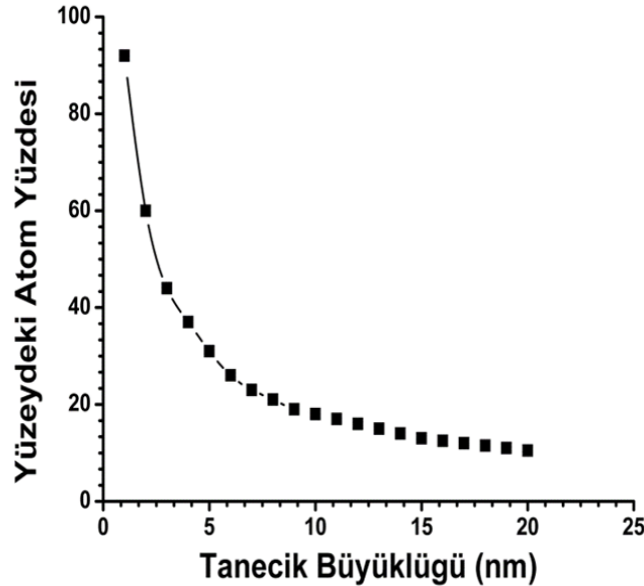
Etkinlik	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Aktif merkezler	Metal atomlar	Sadece yüzey atomları
Derişim	Düşük	Yüksek
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Faz	Sıvı	Katı, Gaz
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Aktivite	İlmlı	Yüksek
Sıcaklık	Düşük < 250 °C	Yüksek ( 250 – 500 °C )

### 1.3. Metal Nanopartiküller

Nanomateriyaller, külçe metallere göre sıradışı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı son yıllarda, nanoboyutlu malzemeler büyük bir ilgi alanı

oluşturmaktadır. Nanomateryaller; katalizörler, yarı iletkenler, manyetik malzemeler, fotokatalizörler ve tıbbi uygulamalarda yerlerini almışlardır (Li ve ark., 2014).

Geçiş metal nanopartiküller boyutları 1 ile 10nm arasında değişen malzemelerdir. Örneğin; metal nanopartiküller, külçe metallerin etkinlik göstermediği katalitik tepkimelerde seçicilik ve yüksek etkinlik gösterebilirler (Schmid, 1994). Tepkimelerde gösterdikleri yüksek katalitik etkinliğinin sebebi ise parçacık boyutlarının küçülmesi ve bununla beraber yüzeylerinde bulunan katalitikçe etkin atom sayısının artmasıdır (Aiken ve Finke, 1999). Geçiş metal nanopartiküllerin sentez yolları ile heterojen katalizörler için neredeyse imkansız parçacık boyutu ve yüzey bileşiminin kontrolünü temin etmek mümkündür (Zahmakiran ve Özkar, 2013).



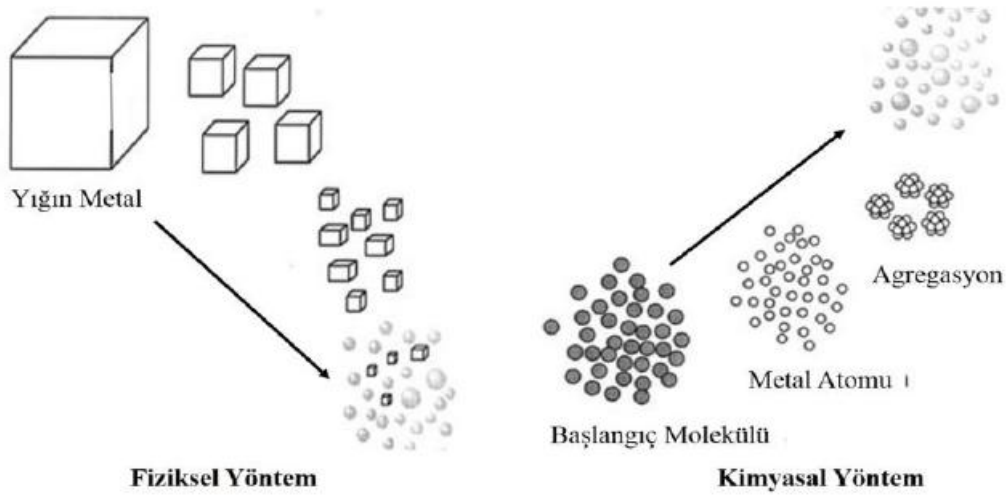
Şekil 1.6. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi (Klabunde ve ark., 1996).

Gösterildiği gibi tanecik boyutu küçüldükçe yüzeydeki etkin atom yüzdesi artmaktadır (Şekil 1.6). Özellikle 5nm'nin altında boyuta sahip geçiş metal nanopartiküllerinde yüzeydeki katalitikçe etkin atom yüzdesi çok belirgin bir şekilde artış göstermektedir.

### 1.3.1. Metal nanopartiküllerin sentezi ve kararlaştırma yöntemleri

#### 1.3.1.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi

Geçiş metal nanopartikülleri kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılarak sentezlenir. Fiziksel yöntemler yukarıdan aşağıya (Top Down) ve kimyasal yöntemler aşağıdan yukarıya (Bottom Up) olarak isimlendirilir (Roucoux ve ark., 2002). Bu sentez yöntemlerinin şematik gösterimi sunulmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Geçiş metal nanopartikül sentez yöntemleri (Roucoux ve ark., 2002).

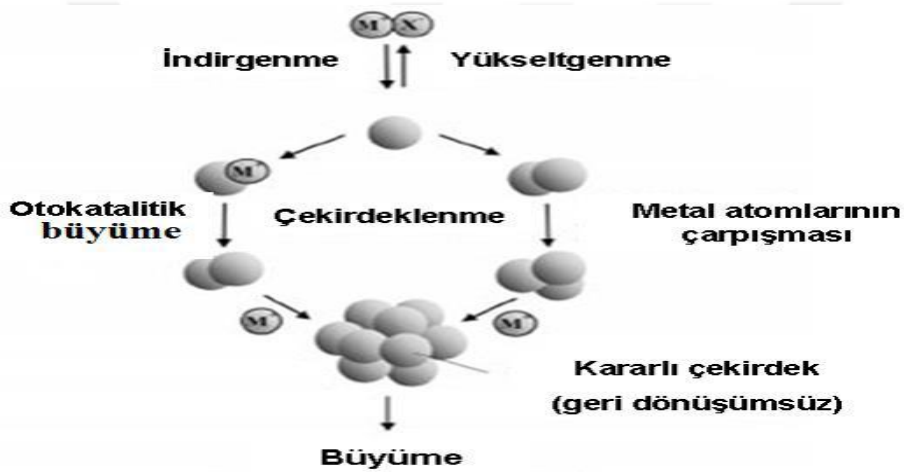
#### 1.3.1.1.a. Fiziksel yöntemle geçiş metal nanopartikül sentezi (Top-down metodu)

Top-down yöntemi olarak bilinen fiziksel yöntemlerle geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi; makro boyuttaki metallerin mekanik olarak öğütülmesi/küçültülmesi yolu ile gerçekleştirilmektedir.

#### 1.3.1.1.b. Kimyasal indirgenme yöntemiyle geçiş metal nanopartiküllerin sentezi (Bottom-up metodu)

Bottom-up yönteminde, geçiş metal nanopartiküllerin sentezinde ise başlangıç metal tuzlarının radyolitik, termolitik, fotolitik veya kimyasal indirgenme yöntemleriyle

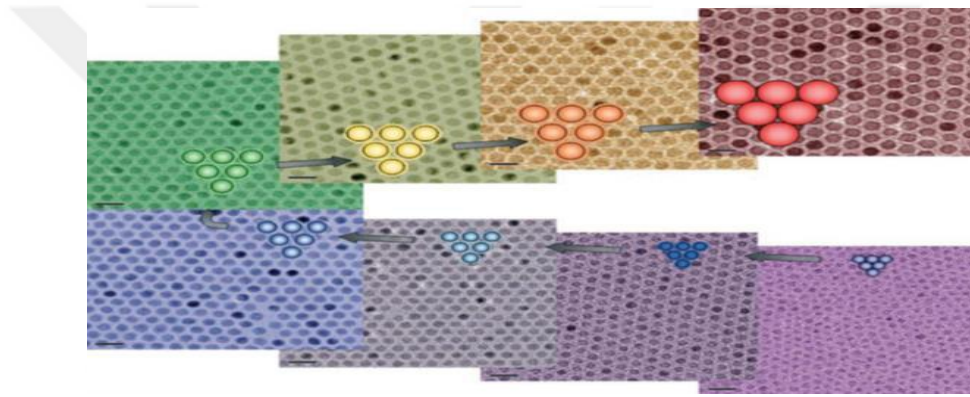
metal öncü moleküllerinin nanoboyuta dönüştürülmesi beklenir. Kolloidal metal nanopartiküller, genellikle uygun bir çözücü içinde çözülmüş metal tuzlarının kimyasal olarak indirgenmesi ile sentezlenmektedirler. Kimyasal yol ile metal nanopartiküller sentezlenirken kullanılacak yöntem, indirgeyici reaktif, kararlılaştırıcı reaktif, başlangıç metal tuzu ve çözücü içermektedir (indirgeme reaktifi reaksiyonda bazen hem çözücü hem de kararlılaştırıcı rol alabilirler). Bu dört kimyasal reaktif ve sıcaklık parçacık boyutunu kontrol eden parametreler olarak bilinmektedir. Metal tuzlarından metal atomlarına indirgenme hızı ve metal atomlarının büyüme hızının kontrol edilmesi, parçacık boyutunun kontrol edilmesini sağlar (Bönnemann ve Nagabhushana, 2008).



Şekil 1.8. Kimyasal indirgenme metodu şematik gösterimi (Bönnemann ve Nagabhushana, 2008).

Metal nanopartiküllerinin sentezinde indirgeme ( $\text{Pd}^{+2} \rightarrow \text{Pd}^0$ ) en önemli aşamalardan biridir. Eğer reaksiyon sulu çözelti içerisinde gerçekleşiyorsa, "in situ" olarak indirgeme yapılır. Sulu çözelti olmayan sistemlerde ise, indirgeyici reaktif genellikle hem indirgeyici hem de çözücü olarak kullanılır. Örneğin; alkol gibi çözücüler geçiş metal nanopartiküllerin sentezinde hem kararlılaştırıcı hem de indirgeyici olarak kullanılır (Schmid, 2010). Parçacık büyümesi, sentez sırasında çözelti içerisine kararlılaştırıcılar eklenerek gerçekleştirilir. Çekirdeklenme aşaması kısa tutulursa parçacıklar tek düze dağılıma sahip olurlar. Parçacık büyümesinde önemli bir faktör ise karşıt metalin yüzeye bağlanma enerjisi olarak söylenebilir.

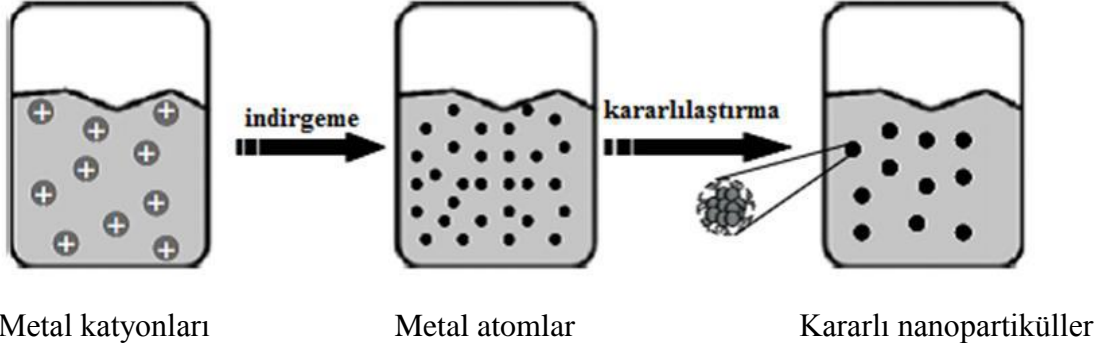
Elektrokimyasal yöntemle geçiş metal nanopartiküllerin sentezi ise 1990'lı yıllarda Reetz tarafından geliştirilmiştir. Bu süreç beş adımda meydana gelir. Bunlar; külçe metalin anotta oksidatif çözünmesi, katotta metal iyonlarının toplanması, katotta sıfır değerlikli metal atomlarının indirgeciyi oluşumu, çekirdek ve metal parçacıklarının büyümesi, nanopartiküllerin büyüme sürecini durdurmak ve kararlılaştırılması ile tamamlanmaktadır (Pachón ve Rothenberg, 2008). Eğer oluşum enerjisi molekülün kaybettiği enerjiden yüksekse, küçük parçacıkların kaybı, büyük parçacıkların sayısının artmasına sebep olmakla beraber bu durum "Ostwald büyümesi" olarak isimlendirilir (Schmid, 2010).



Şekil 1.9. Reaksiyon sıcaklık artışı veya reaksiyon zamanı ayarlanarak, sistematik olarak kontrol edilen Ostwald büyümesiyle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin sentezi (Güngörmez, 2015).

### 1.3.1.2. Kolloidal metal nanopartiküllerin kararlaştırılması

Geçiş metal nanopartikülleri çözelti içinde termodinamik olarak kararsız olduklarından dolayı bunların kümeleşerek topaklanmasının önüne geçilmesi amacıyla sterik ve elektrostatik olarak kararlılaştırıcılar kullanılmalıdır (Schmid, 1992). Ayrıca külçe metal oluşumunu engellemek için surfaktant veya uzun zincirli ligant varlığında reaksiyon gerçekleşir (Ferrando ve ark., 2006).



Şekil 1.10. Kararlılaştırıcılar varlığında metil tuzlarının indirgenmesi ile nanopartikül oluşumu (Pachón ve Rothenberg, 2008).

### 1.3.1.2.1. Elektrostatik kararlaştırma

Elektriksel yüklü katyonlar ve anyonlar tarafından koloidal metil nanopartiküllerin yüzeyi sarılıp ve iki metil arasında elektrostatik itmeler başlar. Bu durum Coulomb yasası ile açıklanmaktadır. Aynı yükler birbirlerini iterek nanopartiküllerin bir araya gelip kümeleşmesine izin verilmez (Aiken ve Finke, 1999).

### 1.3.1.2.2. Sterik kararlaştırma

Metil nanopartiküllerin yüzeyini sterik olarak büyük hacimli yapılar olan surfaktant veya polimerler adsorplanarak birbirine yaklaşmakta olan nanopartiküllerin bir araya gelmesi engellenir. Bu durum nanopartiküllerin sterik olarak kararlaştırılması olayıdır. Sterik kararlaştırmada en yaygın kullanılan polimer poli (N-vinil-2-pirrolidon) PVP'dir.

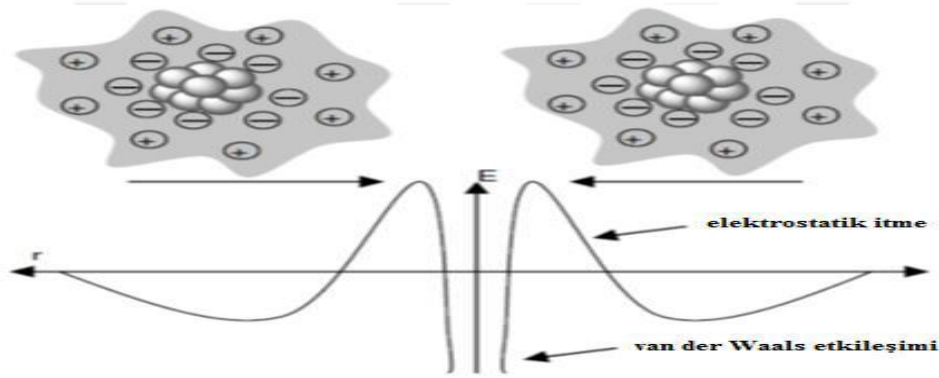


Şekil 1.11. a) Metil nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metil nanopartiküllerinin sterik olarak kararlaştırılmasının şematik gösterimi (Aiken ve Finke, 1999).



### 1.3.1.2.3. Elektrosterik kararlaştırma

Sterik ve elektrostatik iki etkiyi birleştirilerek üçüncü bir seçenek oluşturulur buda elektrostatik denge olarak bilinir (Pachón ve Rothenberg, 2008). Parçacıklar arasındaki van der Waals kuvvetleri negatif yüklü koloidal parçacıklar arasındaki Coulomb kuvvetleriyle dengelenmektedir. Yani itme ve çekme kuvvetlerinin denge durumunun olduğu yerde kararlılaştırma gerçekleşir. İtme kuvvetleri fazla olursa nanopartiküller birbirinden iyice uzaklaşmakla beraber eğer çekme kuvvetleri fazla olursa külçe metal oluşumu gerçekleşecektir.

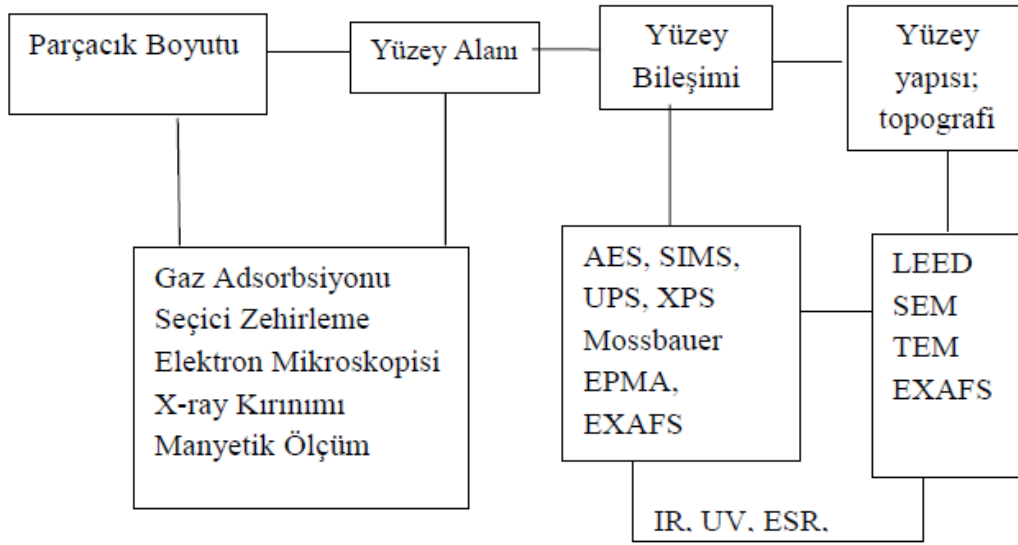


Şekil 1.12. Metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılaştırılması (Pachón ve Rothenberg, 2008)

### 1.3.1.3. Destekli metal nanopartiküller

Geçiş metal nanopartiküllerin katalizör olarak kullanılması sebebiyle, reaksiyonları yürütme mekanizmalarını irdeleyebilmek için, morfolojileri, boyutları, kimyasal ve fiziksel yapıları hakkında bilgi sahibi olmamız gerekmektedir. Bu nedenle çeşitli ileri analitik tekniklerden faydalanmak gerekir. Bunlardan en çok kullanılanlar; HR-TEM (Yüksek çözünürlüklü TEM), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu), XRD (X-ışınları kırınımı) ve XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) teknikleridir. HR-TEM ise tek bir NP'nin yüksek enerji altında atomik boyutta analizinin yapılması imkanını verir. Böylece nanopartikül alaşım veya çekirdek-kabuk yapısında olduğu ve kristal örgü boşluğu hesaplanabilir. TEM analizi, geçiş metal nanopartiküllerinin morfolojisi, parçacık boyutu ve dağılımı hakkında bilgi verir. 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 nanopartiküllerin elementel analizi ve yapıda bulunan metallerin değeri hakkında bilgi vermektedir.

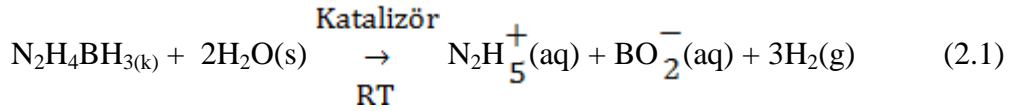


Şekil 1.13. Metal nanopartikül karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan metotlar (Güngörmez, 2015).

## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Uygun hidrojen depolama malzemeleri için hızla artan bir ilgi söz konusudur, çünkü hidrojenin verimli depolanması halen "Hidrojen Ekonomisi" nin ana konularından biridir (U. S. Department of Energy., 2003; Turner ve ark., 2008; van den Berg, 2008) . Bu endişe ile, metal nitrürler ve Hidrojen depolaması için imidler (Chen ve ark., 2002) , karbon nanotüpler (Bacsa ve ark., 2004) , TiO<sub>2</sub> nanotüpler (Lim ve ark., 2005) , zeolitler (Dong ve ark., 2007) , organik polimerler (McKeown ve Budd, 2006) , metal organik çerçeveler (Rood ve ark., 2006) ve CBN bileşikler (Scheideman ve ark., 2008) kullanılmıştır. Bu malzemeler arasında bor bazlı bileşikler, Düşük formül ağırlığına ve yüksek hidrojen yoğunluğuna sahip oldukları için (Hamilton ve ark., 2009) en cazip hidrojen depolama malzemeleridir. Özellikle sodyum borohidrit (NaBH<sub>4</sub>) (Amendola ve ark., 2000; Akdim ve ark., 2009) , amonyak boran (H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>) (Marder., 2007; Stephens ve ark., 2007 ; Xu ve Chandra., 2007; Xu ve Chandra., 2006; Diwan ve ark., 2010; Yang ve ark., 2009; Brockman ve ark., 2010; Umegaki ve ark., 2009) , dimetilamin-boran ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HNBH<sub>3</sub>) ve amonyak triboran (H<sub>3</sub>NB<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) ( Yoon ve Sneddon., 2006) (Havadaki oda sıcaklığında) hafif hidroliz üzerine hidrojen gazı serbest bırakan kimyasal hidrojen depolama malzemeleridir. Burada, umut verici bir hidrojen depolama malzemesi gibi görünen başka bir bor bazlı bileşik olan hidrazin boranın (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>, HB) (A SciFinder literature search with a keyword of “hydrazine borane” yields 62 independent studies and in none of them metal catalyzed hydrolysis of hydrazine borane is reported. ) katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi ilk kez bildirilmektedir. Hidrazin boran, ABD Enerji Departmanı'nın 2015 hedefinden (pratik olarak uygulanabilir bir malzeme için %9 wt hidrojen) daha büyük, ağırlıkça %15.4 bir gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahiptir (Annual energy Outlook 2005 with Projections to 2025., 2005) . Hidrazin boranın 16 saatte 150°C'ye ısıtıldığında hidrojeni çok yavaş yavaş %6.5'e kadar çıkardığı gösterilmesine rağmen (Hu<sup>ı</sup> gle., ve ark., 2009) , metal katalizli hidrolizi ile verimli hidrojen salınımının sağlanabileceğini gösteriyoruz.

Oda sıcaklığında;



Bu reaksiyonda test edilen katalizör sistemleri arasında, rodyum(III) klorürün en yüksek katalitik etkinliği sağladığı bulunmuştur. Rodyum(III) klorürün mevcudiyetinde, hidrazin boranın tam hidrolizi, sadece sulu çözeltide değil aynı zamanda katı hidrazin borana damla damla su eklendiğinde katı halde de elde edilebilir (Karahana ve ark., 2011).

Hidrazin boran ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ , HB) yüksek hidrojen içeriği nedeniyle (%15.4 ağırlık), kolay preparasyon ve fiziksel ve kimyasal özellikleri için son derece ümit verici hidrojen depolama malzemesi olarak kabul edilir. Hidrojen piroliz metanoliz ve hidroliz reaksiyonu ile hidrazin boran üretilebilir. Özellikle,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  komple hidrojen üretimi için umut verici bir yaklaşım sistemin  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  için ağırlıkça %10 teorik gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi (GHSC) tekabül eden,  $\text{BH}_3$  grubunun hidrolizi ve  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  arasında  $\text{N}_2\text{H}_4$  grubunun selektif ayrışmasını gerektirir.  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ 'ün GHSC'si,  $\text{NaBH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ağırlıkça %7,3),  $\text{NH}_3\text{BH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ağırlıkça %5,9) ve  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ağırlıkça %8,0) olmak üzere kriter hidrojen depolama sistemlerinkinden çok daha yüksektir.  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ 'ten komple hidrojen üretimi için uygun katalizör şarttır. Bu yazıda, hidrazin boranın sentezi ve karakterizasyonları kısaca tanıtılmaktadır.  $\text{BH}_3$  grubunun hidrolizinden hidrojen üretimi için katalitik sistemlerin gelişimi ve hafif koşullardaki hidrazin boranın  $\text{N}_2\text{H}_4$  kısmının dehidrojenizasyonu önemli ölçüde gözden geçirilmektedir. Ayrıca, hidrazin boran hidrojen üretim mekanizmasında öz analiz edilir ve hidrazin boran uygulama beklentileri de bu incelemede dikkat çekilmesi gerekmektedir (Zhang ve ark., 2017).

Grafen nanofiberlerin, hidrazin boranın hidrojen açığa çıkarma özelliği üzerindeki potansiyel istikrarsızlaştırıcı etkilerini, ilk defa ilk kez ab initio hesaplamaları yoluyla bildiriyoruz. Bir hidrazin boran kümesinin, sentezlenmiş grafen nanofiberlerde bol miktarda bulunan iki tür grafen yama kenarı ile etkileşimleri araştırılmıştır. Hem zikzak hem de koltuk kenarlarının, hidrazin boranın H-host bağlarını (özellikle orta N-H-bağı) büyük ölçüde zayıflatabileceği bulunmuştur. Hidrojen giderme enerjisindeki dramatik azalma, elektronik yük yoğunluğunun yeniden

dağıtılması ile ilgili olarak hidrazin boran ve grafen yama kenarları arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklanmaktadır (Qian ve ark., 2017).

İlk kez kolay bir yöntemle poli (N-vinil-2-pirolidon) -stabilize edilmiş kobalt-paladyum nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve amonyak boran ve hidrazin boranın hidrolizinden hidrojeni serbest bırakması için aktif katalizörler olarak kullanımı bildirilmiştir. Katalizör, dengeleyici olarak poli (N-vinil-2-pirolidon) mevcudiyetinde sodyum borohidür ile uygun kobalt ve paladyum iyonlarının aynı anda indirgenmesiyle hazırlanmaktadır. UV-Vis spektroskopisi, TEM analizi, X-ışını kırınımı ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterizedirler. Amonyak boran ve hidrazin boranın hidrolizinde  $30 \text{ dakika}^{-1}$  ve  $45 \text{ dakika}^{-1}$  ortalama ciro frekansları sağlarlar. Amonyak boran ve hidrazin boranın hidrolizinde  $6 \pm 2$  ve  $50.6 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  Ayrıca 48 aktivasyon enerjisi sağlarlar (Rakap ve ark., 2017).

Bu çalışmada, ilk kez, hidrazin boranın ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ , HB) bozulmamış ve Al katkılı bor nitrür nanotüpleri (BNNT'ler) üzerindeki adsorpsiyon ve ardından gelen dissosiyatif reaksiyonu, yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları ile incelemiştir. HB ile boru yüzeyi arasındaki etkileşimin doğası, elektron yoğunluğu farkı ve yük transfer analizleri ile araştırılmıştır. Sonuç olarak, HB molekülünün, bozulmamış ve Al katkılı BNNT'lerin dış yüzeyinde gözle görülür adsorpsiyon enerjileri ve yük transferleri ile kuvvetli bir şekilde adsorbe olabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, Al-doping hesaplanan adsorpsiyon enerjilerini artırma eğilimindedir. Bu yüzeyler üzerinde HB ayrışması için olası birkaç yol önerilmiştir. Bir  $\text{H}_2$  molekülü her iki yüzeyi üzerinde endotermiktir ve nispeten büyük bir aktivasyon enerjisi gerekmektedir ( Esrafili ve ark., 2016).

Birinci ilkeleri yoğunluk fonksiyonu teorisi yaklaşımı kullanılarak, ayrıntılı bir gaz fazı hidrojen giderme analizi monomerik hem de lityum hidrazin-boran ( $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) dimerik birimleri için gerçekleştirilmiştir. Moleküler formalizmi (AIM) atomları istenilen reaksiyon yolları boyunca bağlanma özellikleri elde etmek için kullanılmıştır. Potansiyel enerji yüzeylerinin hem monomerik hem dimerik hidrazinidoboranın farklı yapısal izomerlerinden araştırılması, tüm dehidrojenasyon reaksiyonlarının doğada endotermik olduğunu düşündürmektedir. Dimerik lityum hidrazinidoboranın (LiHB) hidrojen üretimi, komşu moleküllerin katı halde meydana

gelen dehidrojenasyon prosesi üzerindeki etkisi hakkında bir fikir vermektedir. Lityum iyonu, hidrazinidoboranın hem monomerik hem dimerik formunun hidrojenasyonunda hidridin transferinde merkezi bir rol oynamaktadır. Özetle, teorik hesaplamaların, alkali metal ikameli hidrazin – boran türü bileşiklerin ayrışma mekanizmasına ışık tutması bekleniyor ( Banu ve ark., 2016).

Şu anda, zehirli ve uçucu hidrazin türevleri, özellikle bazı geleneksel roket tahrik sistemlerinde, sıvı bipropellantlar için ana yakıt seçenekleridir. Bu nedenle, hidrazin türevleri için değiştirmeler olarak daha güvenli hiperbolik yakıtların araştırılması en zorlu görevlerden biri olmuştur. Bu çalışmada, zwitterionik yapıya sahip altı imidazoliliden- boran bileşiği sentezlendi ve karakterize edilerek bunların hipergliklik reaktivitesi incelendi. Beklendiği gibi, bu bileşikler beyaz dumanlı nitrik asit (WFNA) ile temas ettiğinde hızlı spontan yanma sergiledi. Bunların arasında, 5 bileşik, geniş sıvı çalışma aralığı ( $-70-160^{\circ}\text{C}$ ), üstün yükleme yoğunluğu ( $0.99\text{ g cm}^{-3}$ ) WFNA (15 ms) ile aşırı hızlı ateşleme gecikme süreleri ve yüksek spesifik dürtü ( $303.5\text{ sn}$ ), sıvı bipropellant formülasyonlarında daha güvenli hiperbolik yakıtlar olarak umut verici uygulama potansiyelini düşündürmektedir ( Huang ve ark., 2016).

Stabilize paladyum nanopartikülleri ( $3.5 \pm 1.0\text{ nm}$ ), hidrojen gazı vermek üzere hidrazin boranın hidrolitik dehidrojenasyonunda verimli katalizörlerdir. Poli (N-vinil-2-pirolidon) Paladyum metal iyonunun etanol / su karışımı içinde bir alkol indirgeme yöntemi ile indirgenmesi ile hazırlanan katalizör, hidrazin boranın hidrolitik dehidrojenasyonundan çok düşük konsantrasyonlarda ve sıcaklıkta bile hidrojen üretimi için dayanıklı ve etkili katalizörler olup , ortalama bir ciro frekansı sağlar. hidrazin boranın hidrolitik dehidrojenizasyonu için  $54.5 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$  etkinleştirme enerjisiyle  $42.9\text{ dak}^{-1}$ 'dir ( Tunç ve ark., 2015).

Burada, hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , HAP) üzerinde desteklenen rodyum(0) nanopartiküllerin hazırlanması ve karakterizasyonu ve hidrazin-boran hidrolizinde bunların katalitik kullanımı konularında son zamanlarda dikkat çeken Hidrojen depolama malzemeleri. Hidroksiapatit destekli rodyum(0) nanopartikülleri, oda sıcaklığında hidrazin-boranın hidrolizi sırasında yerinde rodyum(III) ile değiştirilmiş hidroksiapatitin hidrazin-boran indirgenmesi ile kolaylıkla hazırlandı. ICP-OES, TEM, SEM, EDX, XRD tarafından elde edilen malzemenin karakterizasyonu spektroskopisi

ve N<sub>2</sub> XPS rodyum(0) oluşumunu nanopartiküller de hidroksiapatit desteğin üzerine yayılır adsorpsiyon-desorpsiyon tekniği gösterir. Bu yeni desteklenen rodyum(0) nanopartiküllerin aktivite, ömür ve tekrar kullanılabilirlik açısından katalitik performansı hidrazin-boranın hidrolizinde test edildi. Düşük sıcaklık ve yüksek başlangıç [substrat] / [katalizör] koşullarında bile bu önemli katalitik reaksiyonda çok aktif, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir katalizör oldukları bulundu. Bu raporda ayrıca hidroksiapatit ile desteklenmiş rodyum(0) nanopartiküllerin katalizör olarak hidrazin-boranın hidrolizinin katalizör konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak ayrıntılı kinetik çalışması da bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve başlangıçtaki [substrat] / [katalizör] koşullarında bile bu önemli katalitik reaksiyonda uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir katalizör. Bu raporda ayrıca hidroksiapatit ile desteklenmiş rodyum(0) nanopartiküllerin katalizör olarak hidrazin-boranın hidrolizinin katalizör konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak ayrıntılı kinetik çalışması da bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve başlangıçtaki [substrat] / [katalizör] koşullarında bile bu önemli katalitik reaksiyonda uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir katalizör. Bu raporda ayrıca hidroksiapatit ile desteklenmiş rodyum(0) nanopartiküllerin katalizör olarak hidrazin-boranın hidrolizinin katalizör konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak ayrıntılı kinetik çalışması da bulunmaktadır (Çelik ve ark., 2012).





### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Rodyum(III) klorür trihidrat ( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99,98%), hidrazin-hemisülfat ( $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), 1,4 dioxan anhydrous ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , 99,8%), multi walled karbon nanotüp (MWCNT) Sigma Aldric® den alındı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Thermo Scientific Barnsted Nanopure System). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik bar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra 150 °C'ye kadar ayarlanmış fırında gece boyunca kurutuldu.

##### 3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır

- Nüve FN 300 marka etüv (0-250°C)
- Mido /2/AL marka etüv (0-250°C)
- Heidolph MR 3002 marka magnetik ısıtıcılar

Rodyum nanokümelerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

Rh@MWCNT yapısındaki kütlece Rh içeriğinin belirlenmesi ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- ICP-OES; ULTIMA 2-HORIBA Jobin-Yvon

TEM analizleri , ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- JEOL JEM -200CX

XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

XRD analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Bruker AXS D8-Advanced diffractometer.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Rh@MWCNT katalizörünün hazırlanması

Rh@MWCNT katalizörünün %2 lik Rh(III) içermesi için  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ' dan 3,11 mg alınarak 1mL suda çözüldü. Daha sonra 50 mg MWCNT tartılarak petri kabına konularak suda çözünmüş olan  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , MWCNT'ye emdirilip petri kabının kapağı kapatılarak  $150^\circ\text{C}$ ' deki etüve konularak 50 dakika bekletildi. 50 dakika sonunda petri kabı etüvden çıkartılıp katalizör alınarak reaksiyonlarda kullanılmak üzere stoklandı. Rh(III)@MWCNT reaksiyon ortamında eş zamanlı olarak HB' nin hidrolizinde ilk önce Rh(0)@MWCNT haline geldikten sonra HB' nin hidrolizini sağlayarak hidrojen üretimi sağlandı. Bu işlem için aşağıdaki sistem kullanıldı. Çıkan hidrojen gazı hacminin zamana karşı elde edilen verileri Origin 8.0 programı kullanılarak grafiklere dönüştürüldü.

### 3.2.2. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin hidrazin boran miktarına bağlı olarak incelenmesi

Hidrazin boran(HB) miktarının hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için katalizör miktarı sabit tutularak farklı derişimlerdeki HB miktarlarının (25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM) katalitik etkinlikleri incelendi. 50 mg Rh(III)@MWCNT sistemdeki ceketli Schlenk tüpü içerisine konuldu ve üzerine 8 mL saf su ilave edildi. Schlenk içerisine mağnet konularak sirkülatörün sıcaklığı  $25^\circ\text{C}$ 'ye ve karıştırma hızı 700 rpm' e ayarlandı. Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg HB (50 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer HB miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

### **3.2.3. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi**

Katalizör miktarının HB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; HB miktarı sabit tutularak Rh(0)@MWCNT katalizörünün 0,48 mM, 0,96 mM, 1,44 mM, 1,92 mM' da katalitik etkinlikleri incelendi. 0,48 mM Rh(III)@MWCNT sistemde ceketli Schlenk içerisine konuldu ve üzerine 8 mL saf su ilave edildi. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg HB (50mM) ilave edilerek Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer katalizör miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

### **3.2.4. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi**

Sıcaklık değişiminin HB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı ve HB miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit bir değerde alınarak farklı sıcaklıklar olan 20, 25, 30, 35, 40 °C' deki katalitik etkinlikleri incelendi. 50 mg (0,96mM) Rh@MWCNT sistemdeki ceketli schlenke konuldu ve üzerine 8 mL saf su konuldu. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg (50mM) HB ilave edildi ve schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. 25°C ve diğer sıcaklıklarda sirkülatör istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra katalizör schlenke konulup üzerine 8 mL saf sueklendikten sonra termal denge sağlanabilmesi için 700 rpm' de 10 dk boyunca karıştırıldı. Diğer sıcaklıklar için de aynı prosedür uygulanarak her defasında

sirkülatörün sıcaklığı çalışılacak sıcaklığa ayarlanarak Rh@MWCNT katalizörünün sıcaklığa bağlı katalitik etkinliği incelendi.

### **3.2.5. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği**

50 mg (0,96mM) Rh@MWCNT sistemdeki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 8 mL saf su ilave edilerek Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm' e ayarlanarak Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg (50mM) HB ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Reaksiyon sonlandıktan sonra septum çıkarılarak Schlenkteki su ve katalizör süzülerek 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra kuruması için 150 °C' de etüvde 40 dk bekletildikten sonra katalizör miktarı tartılıp not edildikten sonra sisteme konularak daha önce uygulanan prosedür toplam katalitik çevrim sayısı 3 olacak şekilde aynen uygulandı.

### **3.2.6. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde recycle deneyi**

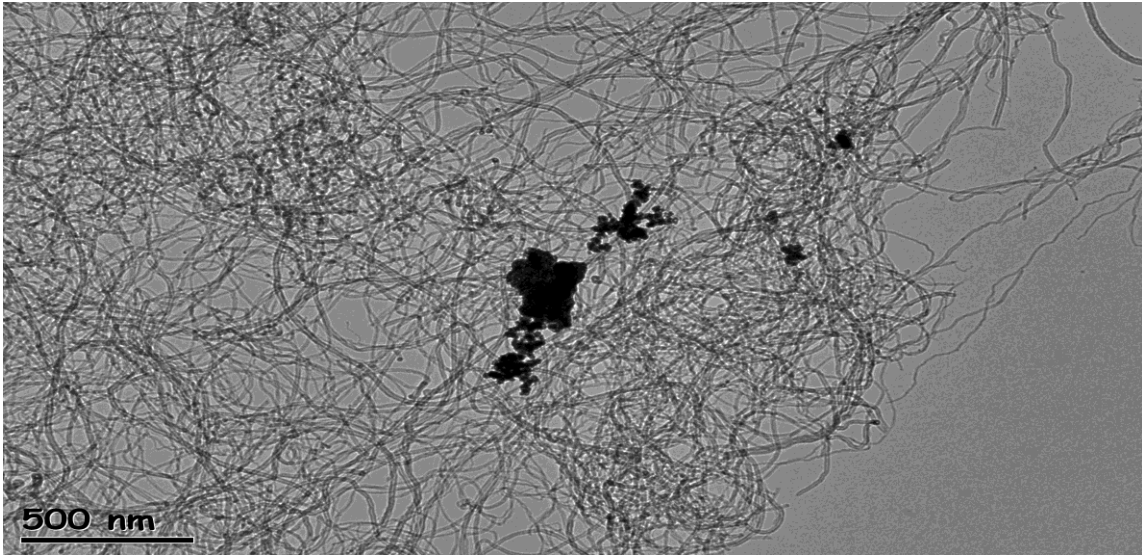
50 mg (0,96Mm) Rh@MWCNT ceketli schlenke konuldu ve üzerine 8 mL saf su ilave edilerek Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm' e ayarlanarak Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg (50mM) HB ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Gaz çıkışı sonlandıktan sonra karıştırıcı durdurulup septum açılarak büretteki gaz boşaltıldıktan sonra 23 mg (50mM) HB ilave edilerek Schlenkin ağzı septumla kapatılıp karıştırıcı açılarak açığa çıkan gaz su dolu büretteki ilerleyişine göre zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. İkinci çevrim tamamlandıktan sonra aynı prosedüre 2 çevrim daha yapılarak katalizörün 4 çevrimdeki katalitik etkinliği incelendi.

## 4. BULGULAR

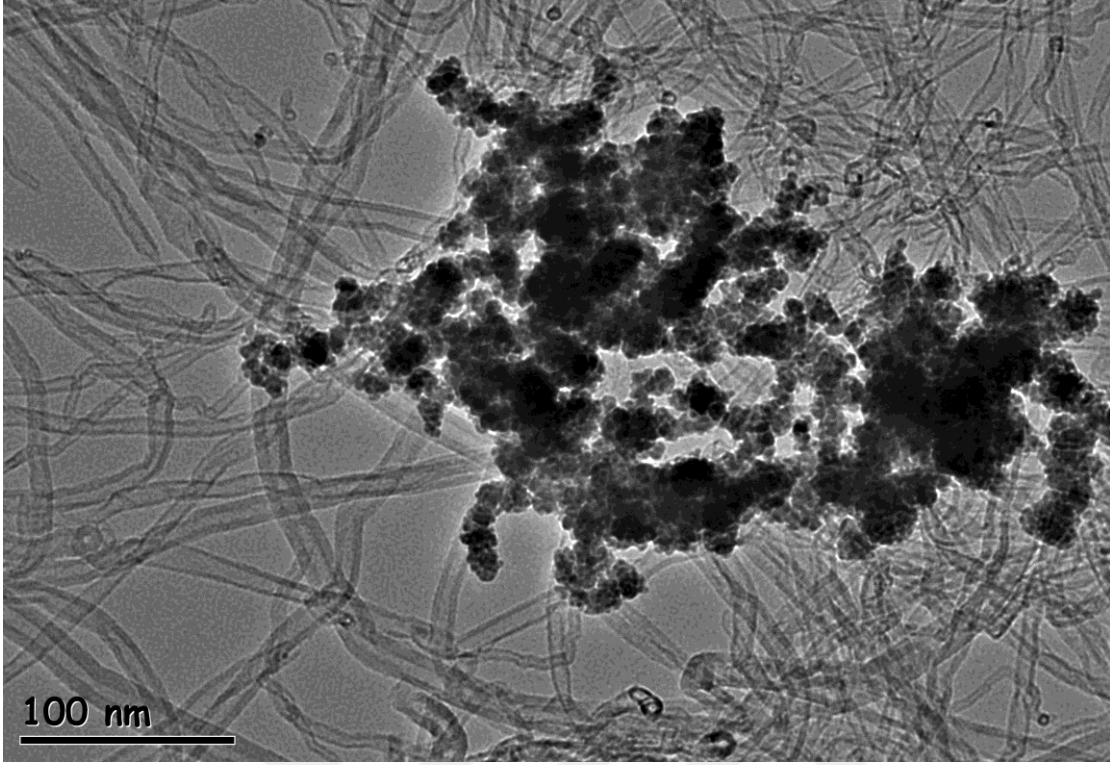
### 4.1. Rodyum nanopartiküllerinin sentezi ve tanımlanması

MWCNT üzerine rodyum(0) nanoküpleri; sulu fazda rodyum(III) tuzunun katı yüzeyine depolanması ve daha sonra tepkime sırasında sodyum borhidür (SBH) çözeltisi kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Rodyum(0) nanopartiküllerinin hazırlanmasında izlenen deneysel yöntem, parçacık büyüklüğü ve dağılımı göz önüne alınarak sıcaklık, çözücü ve indirgeyici parametrelerine bağlı olarak optimize edilmiştir. Son olarak elde edilen katalitik malzeme ICP-OES, XPS, TEM, XRD gibi analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır.

Hazırlanan katalitik malzemeyi tanımlamak amacıyla ilk olarak Rh nanopartiküllerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizi TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) kullanılarak yapıldı. Rutenyum nanopartiküllerinin, hidroliz tepkimesinden sonra alınan ve farklı ölçeklerdeki (500 nm ve 100 nm) TEM görüntüleri verilmektedir (Şekil 4.1), (Şekil 4.2).



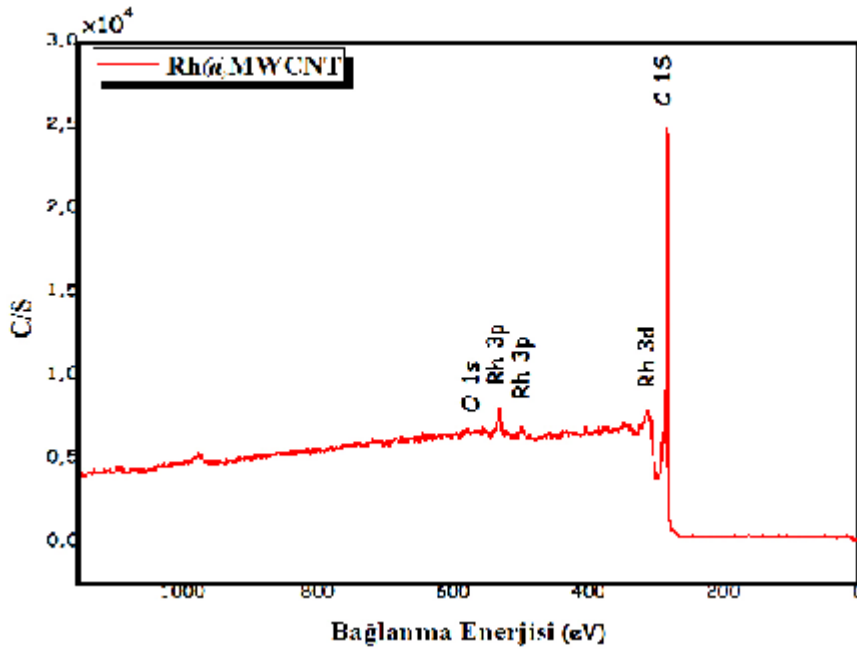
Şekil 4.1. MWCNT yapısında kararlı hale getirilmiş Rh(0) nanopartiküllerinin 500 nm ölçekli TEM görüntüsü.



Şekil 4.2. MWCNT yapısında kararlı hale getirilmiş Rh(0) nanopartiküllerinin 100 nm ölçekli TEM görüntüsü.

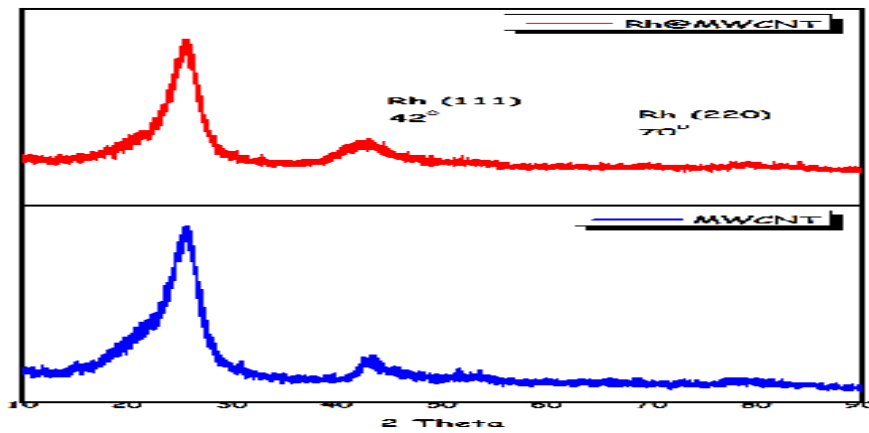
MWCNT yüzeyine tutturulan rodyum metali miktarının tespitini yapmak amacıyla ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi) yöntemi kullanıldı. TEM görüntülerinden rodyum nanopartiküllerinin oluştuğu görülmüş ve ICP-OES analizi ile hazırladığımız bu katalitik malzemedeki Rh yoğunluğunun kütlece % 1,40 olduğu tespit edilmiştir.

Rh@MWCNT katalizöründeki Rh metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda yaklaşık 306.8 ve 311.8 eV'da belirgin bir pik görülmüştür (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. MWCNT yapısında kararlı hale getirilmiş Rh(0) nanopartiküllerinin XPS spektrumu.

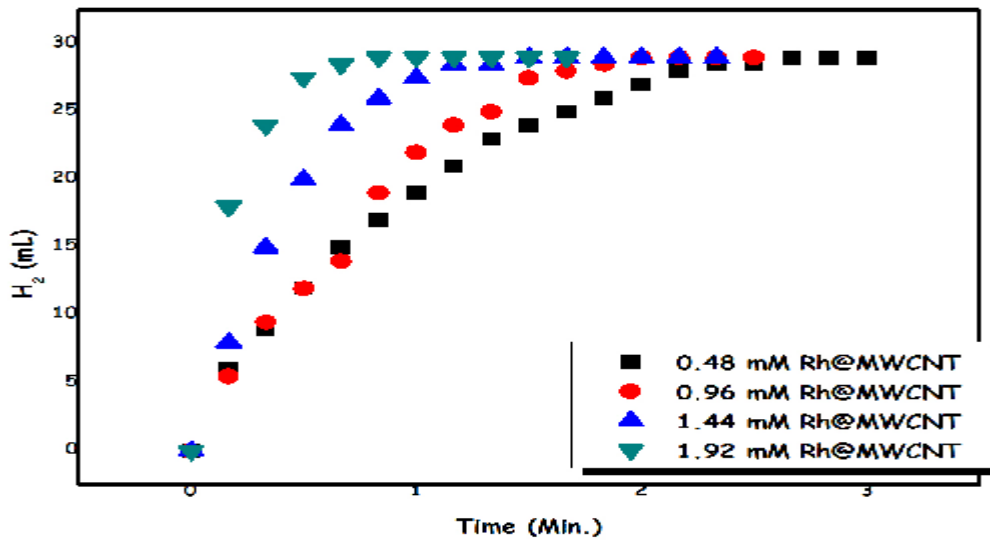
Metal nanokümlerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi ve metal nanokümlerinin kristalliğinin tespiti için XRD analizi yapıldı. XRD deseninden de anlaşılacağı üzere Rh metaline ilişkin sırasıyla  $42^\circ$  ve  $70^\circ$  sinyaller Rh(111) ve Rh(220) yüzeylerine yorumlanabilir (Şekil 4.4). (Günbatar ve ark., 2018). Katı destek malzemesi multi walled karbon nanotüp olduğunda amorf bir maddedir. Dolayısıyla multi walled karbon nanotüp' e ilişkin belirgin sinyaller görmek mümkün değildir.



Şekil 4.4. Rh@MWCNT nanokatalizörüne ait XRD deseni.

#### 4.2. Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin boranın hidrolizinin kinetik çalışmaları ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi

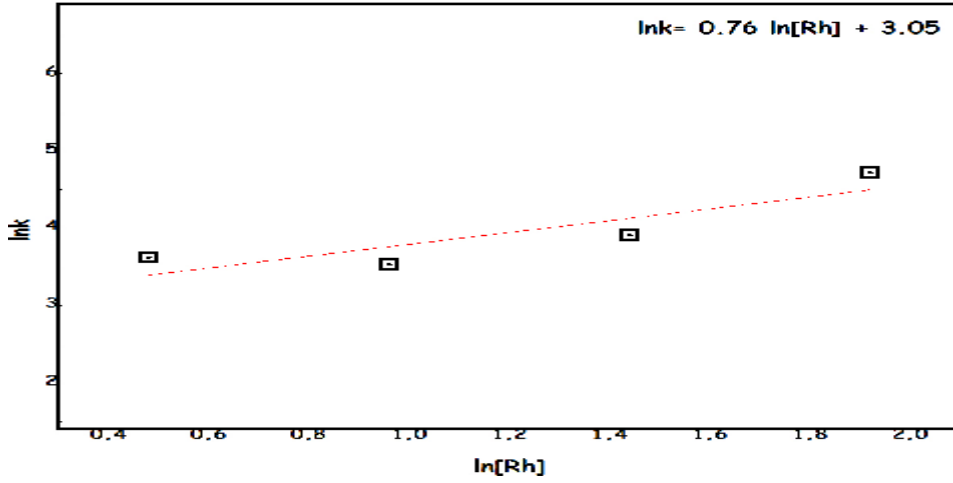
Hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki katalizörün, katalitik tepkimeye etkisini anlamak için 0,48 mM, 0,96 mM, 1,44 mM, 1,92 mM derişimlerdeki Rh@MWCNT katalizörleri hazırlanmış ve her bir derişim için açığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana karşı grafiğı verilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. 0,48 mM, 0,96 mM, 1,44 mM ve 1,92 mM Rh ile  $20.0 \pm 40.0^\circ\text{C}$ 'de katalizlenen 23 mg (50 mM) HB'nin hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan  $\text{H}_2$  gazı miktarı.

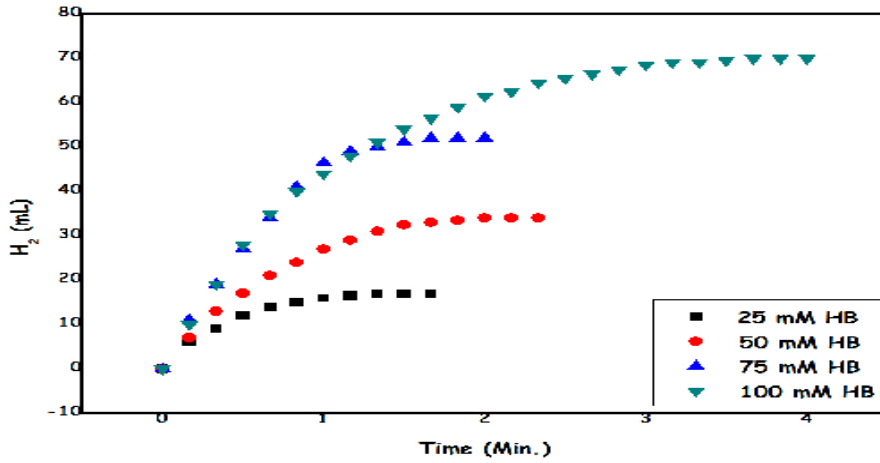
Grafikten her bir Rh@MWCNT katalizör derişimi için hızlar hesaplandı ve  $\ln(k)$ 'ya karşı  $\ln(\text{Rh})$  eğrisi çizildi (Şekil 4.5). Bu grafikten anlaşılacağı üzere çizilen eğrinin doğrusal olduğu görüldü (Şekil 4.6). Bu eğrinin eğimi hesaplandığında eğimin yaklaşık olarak 0.76 olduğu görülmüştür. Bu eğim değeri Rh@MWCNT katalizörlüğünde gerçekleşen HB hidrolizinin, katalizör derişimi açısından 0.76 dereceden ilerlediğini göstermektedir.





Şekil 4.6. Her bir Rh derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Rh derişiminin logaritmik eğrisi.

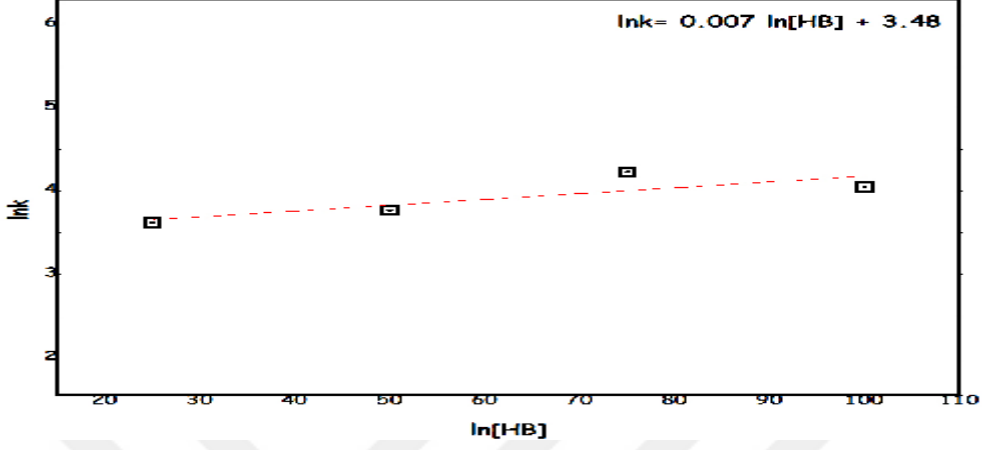
Ayrıca, hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki HB'nin katalitik tepkimeye etkisini anlamak için 25 ile 100 mM derişim aralığındaki HB hazırlanmış ve her bir derişim için ağığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana karşı verilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. 23 mg Rh katalizörlüğünde 20.0±40.0 °C'de katalizlenen HB derişimlerinin hidrolizi için zamana bağlı ağığa çıkan H<sub>2</sub> gazı miktarını gsteren grafik.

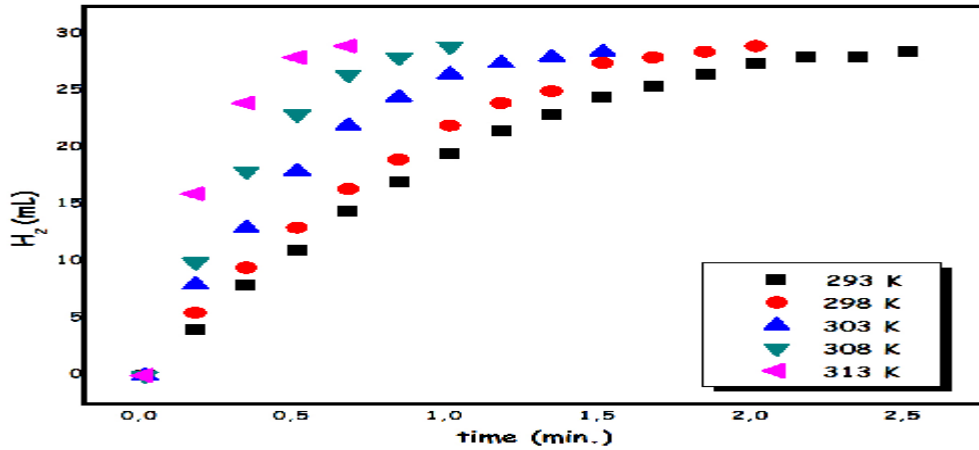
Her bir Rh@MWCNT derişimi için hızlar hesaplandı ve ln(k)'ya karşı ln(Rh) eğrisi çizildi (Şekil 4.8). Bu grafikten anlaşılacağı üzere çizilen eğrinin doğrusal olduğu gürüldü (Şekil 4.8). Bu eğrinin eğimi hesaplandığında eğimin yaklaşık olarak 0.007

olduğu görülmüştür. Bu eğim değeri Rh@MWCNT katalizörlüğünde gerçekleşen HB hidrolizinin, HB derişimi açısından 0.007 dereceden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.8. Başlangıç hızlarının HB derişimlerine karşı logaritmik grafiği.

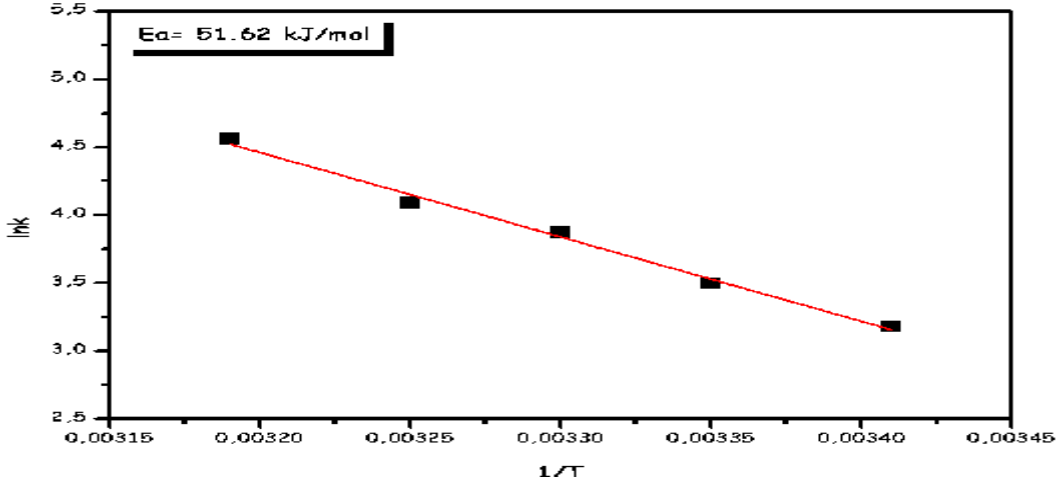
Kinetik çalışmaların son bölümünde kullanılan katalizör (50 mg Rh@MWCNT) HB derişimleri (100 mM) sabit tutularak sıcaklığın katalitik tepkime hızına etkisini anlamak amacıyla, HB'nin hidrolizi beş farklı sıcaklık değerleri (20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40°C) için tekrarlandı. Her bir sıcaklık değeri için zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği verilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda 23 mg Rh katalizörlüğünde 50 mM HB hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H<sub>2</sub> gazı miktarının grafiği.

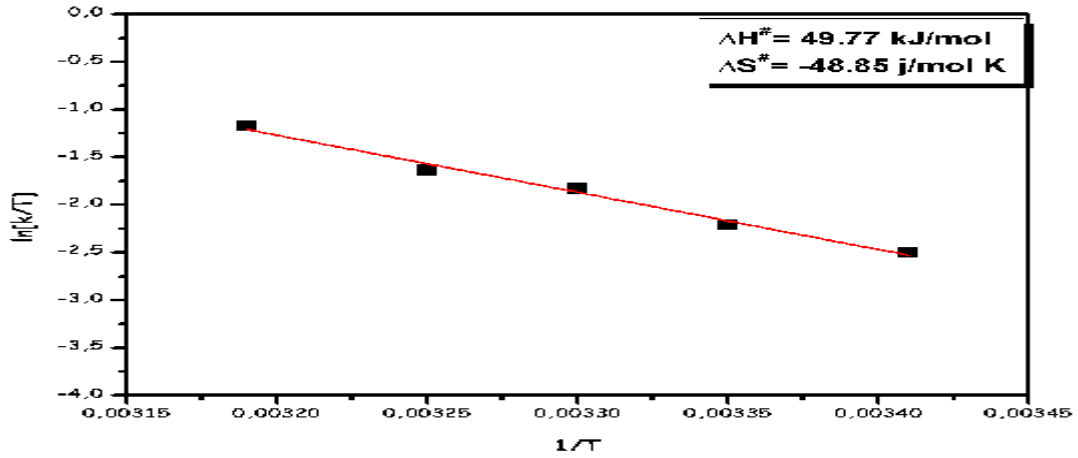
Her bir sıcaklık değerine karşılık gelen gözlenen hız sabiti (k) değerleri hesaplandı (Şekil 4.9). Farklı sıcaklık değerlerinden alınan sonuçlar, aşağıda verilen Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarla aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ), aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) bulundu.

Arrhenius denklemi olan  $k = A e^{-E_a/RT}$  eşitliğinin her iki tarafının logaritması alındıktan sonra elde edilen eşitlikte bulunan  $\ln k$ 'ya karşı  $1/T$  değerleri kullanılarak Arrhenius eğrisi elde edildi (Şekil 4.10). Bu eğrinin eğimi ( $-8167.84$ ),  $-E_a/RT$  ifadesinde yerine yazıldığında bu katalitik tepkime için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) = 51,62 kJ/mol olarak bulundu.



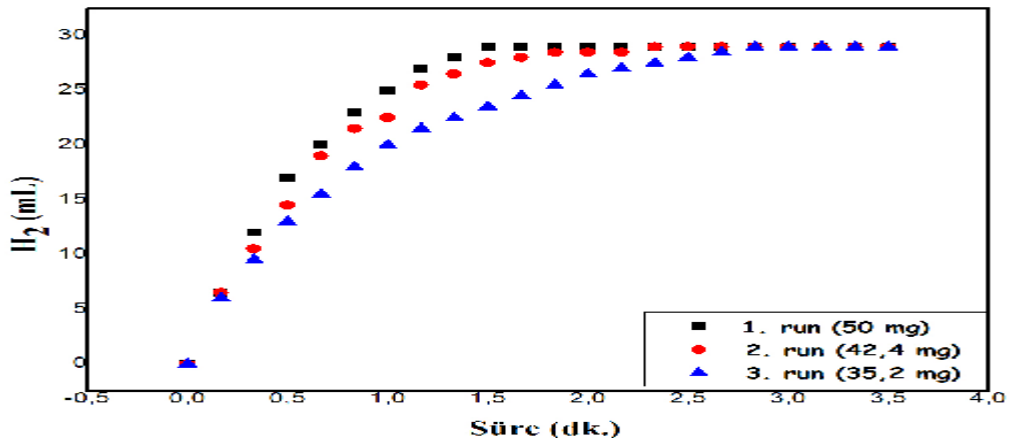
Şekil 4.10. Arrhenius Eğrisi ( $\ln k$ 'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi  $1/T$  ( $K^{-1}$ )).

Ayrıca  $\ln(k/T) = (-\Delta H^\ddagger/RT) + \ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$  olarak bilinen Eyring-Polanyi denkleminden yola çıkarak  $\ln(k/T)$ 'ye karşı  $1/T$  değerleri kullanılarak çizilen grafikten Eyring eğrisi denkleminden de diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) hesaplandı (Şekil 4.11). Eğrinin eğimi  $-\Delta H^\ddagger/R$  ifadesinden  $\Delta H^\ddagger = 49,77$  kJ/mol ve eğrinin kayma değeri  $\ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$  ifadesinden  $\Delta S^\ddagger = -48,85$  J/mol.K olarak hesaplandı. Bu ifadedeki  $k_b$  ve  $h$ , sırasıyla Boltzman ve Planck sabiti olarak bilinen  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K ve  $6.626 \times 10^{-34}$  J/s değerlerine sahiptir.



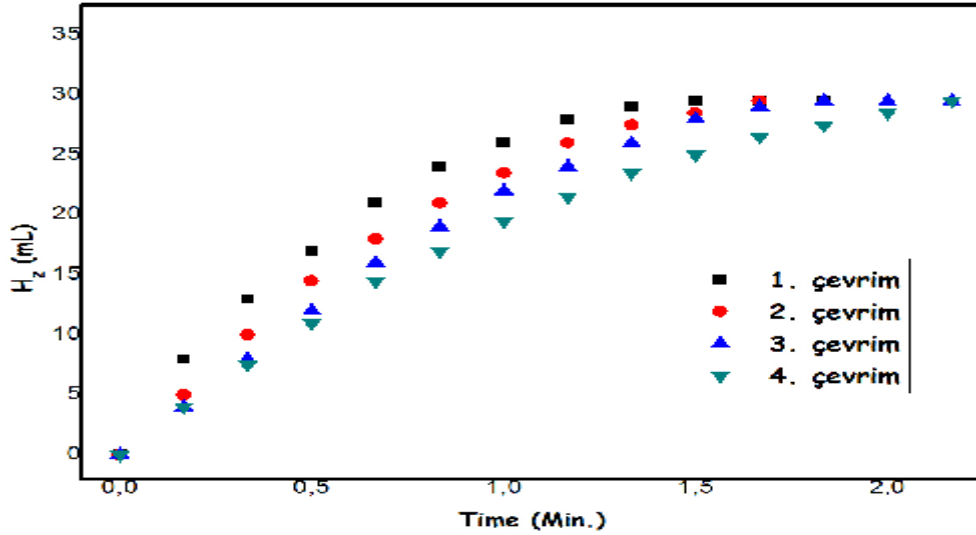
Şekil 4.11. Eyring Eğrisi ( $\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi  $1/T$  ( $K^{-1}$ )).

Rh@MWCNT katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 3 katalitik çevrim sonunda zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği verilmiştir (Şekil 4.12). Bu grafikten 1. katalitik çevrim sonucunda başlangıç TOF değeri  $14690 h^{-1}$  olarak hesaplandı ve 1. katalitik çevrimden sonraki katalitik çevrimlerden 3. katalitik çevrime kadar TOF değerinin gittikçe azaldığı gözlenmiştir. TOF değerinin azalmasının sebebi; birinci katalitik çevrimden başlayarak ilerleyen katalitik çevrimlerde katalizör yüzeyinin kapanmasından dolayı katalizörün etkinliğini yitirdiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.12. Rh@MWCNT ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik (reusability).

Rh@MWCNT katalizörünün hidrzin-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik recycle deneyinde 4 defa HB eklenmesi sonucu zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği verilmiştir (Şekil 4.13). Bu grafikten, birinci ekleden dördüncü eklemeye doğru zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiğinin eğiminin azaldığı ve buna bağlı olarak birinci eklemeye 18081 h<sup>-1</sup> (002 dk<sup>-1</sup>) olan TOF değerinin ikinci eklemeye 11300 h<sup>-1</sup> (625 dk<sup>-1</sup>) ve dördüncü eklemeye ise 9040 h<sup>-1</sup> (5 dk<sup>-1</sup>) olarak hesaplandı. TOF değerinin ve grafiğin eğiminin azalmasının sebebi; birinci ekleden başlayarak dördüncü eklemeye doğru ilerleyen eklemelerde katalizör yüzeyinin kapanmasından dolayı katalizörün etkinliğini gittikçe kaybetmesi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.13. Rh@MWCNT ile geri dönüştürülebilirlik (recyclability) performansına ilişkin çıkan gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde yapılan çalışmada MWCNT destekli malzemesi üzerine tutturulan Rh(0) nanokümelerinin hidrazin boranın katalitik etkinlik, katalitik çevrim sayısı, ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametreler dikkate alınarak analitik işlemler yapılmıştır. Yapılan analitik işlemlerin sonucunda elde edilen deneysel veriler aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O tuzunun sulu fazda çözündüğü ve MWCNT'ye tutturularak hidrazin boranın (HB) hidroliziyle hidrojen üretimi sağlandığı görülmüştür.
- Katı destek maddesi üzerine tutturulmuş Rh(0) nanokümeleri XRD (X ışınları kırınımı), XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi), TEM (geçirimli elektron mikroskobu ve ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır.
- Rh@MWCNT metal nanokümelerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizini yapmak üzere farklı değerlerde TEM görüntüleri alınarak incelenmiştir.
- Rh@MWCNT katalizöründeki Rh metaline ait yükseltgenme basamağının tespiti için XPS analizi yapılmış ve Rh(0)'a ait Şekil 4.3'de verilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda yaklaşık 306.8 ve 311.8 eV'da belirgin bir pik görülmüştür. Ayrıca metal nanokümelerinin yüzeyde oluşumu sonucu XRD analizi destek malzemesinin kristal yapısı incelenmiştir. Şekil 4.4'de XRD deseninden de anlaşılacağı üzere Rh metaline ilişkin sırasıyla 42<sup>0</sup> ve 70<sup>0</sup> sinyaller Rh(111) ve Rh(220) yüzeylerine yorumlanabilir (Günbatır ve ark., 2018).
- Elde edilen katalitik malzemenin hidrazin boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği; tekrar kullanılabilirlik ve katalitik çevrim sayısı (TOF) gibi parametreler yardımıyla incelenmiştir. Rh@MWCNT yapısında kararlaştırılmış Rh(0) nanokümelerinin başlangıç TOF değeri 14690 saat<sup>-1</sup> değeri olarak hesaplanmıştır. Kararlı hale getirilen nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirlik

performansını incelemek için 3 katalitik çevrim yapılmıştır. Bu çevrimler sonucunda katalitik etkinliğin azaldığı görülmüştür.

- Rh@MWCNT katalizörüyle katalizlenen hidrazin boranın (HB) dehidrojenlenmesi tepkimesinde aktivasyon parametrelerinin ve hız ifadesinin belirlenmesi için farklı katalizör-substrat değişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda kinetik çalışmalar yapılarak deneysel veriler elde edilmiştir. Rh@MWCNT katalizörüyle katalizlenen hidrazin boranın (HB) dehidrojenlenmesi tepkimesi katalizör derişimine göre 0,007. dereceden ilerlediği, yapılan kinetik çalışmalarda elde edilen deneysel veriler sonucunda belirlenmiştir.
- Rh@MWCNT katalizörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrazin boranın (HB) hidrolizinin aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ( $E_a$ ) = 51.62; Eyring-Polanyi denkleminde yararlanarak aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) = 49.77, aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) = -48.85 olarak hesaplandı. Elde edilen  $\Delta H^\ddagger$  değerinin pozitif ve  $\Delta S^\ddagger$  değerinin ise negatif çıkması katalitik tepkimenin birleşmeli mekanizmayla yürüdüğünü göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- Aiken, I., Finke, R. 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem*, **145**: 1-44.
- Akdim , O., Demirci , U., Miele, P. 2009. More reactive cobalt chloride in the hydrolysis of sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy*, **34**: 9444-9449.
- Amendola, S., Janjua, J., Spencer, N., Kelly, M., Petillo, P., Sharp-Goldman, S., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, **25**:969-975.
- Anson , A., Callejas, M., Benito , A., Maser, W., Izquierdo, M., Rubio , B.,. 2004. Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes. *Carbon*; **42**: 1243–1248.
- Atkins , P. 1998. *Physical Chemistry* Oxford University Press. *Tokyo*, 1014.
- Bacsa, R., Laurent, C., Morishima, R., Suzuki , H., Lelay , M. 2004. Hydrogen storage in high surface area carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition. *J Phys Chem B*, **108**:12718-12723.
- Balat , M. 2005. Usage of energy sources and environmental problems. *Energy Exploration and Exploitation*, **23**: 141–168.
- Balat, M. 2009. Balat M. Review of modern wind turbine technology. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **31(17)**: 1561–1572.
- Banu, T., Sen, K., Ash, T., AK, A. 2016. Dehydrogenation of lithium hydrazinidoborane: Insight from computational analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **41, 42,(9)**: 18953-18962.
- Bergmann, A., Colombo , S., Hanley , N. 2008. Yenilenebilir enerji gelişmeleri için kırsal ve kentsel tercihler karşılaştırması. *Ekolojik Ekonomi*, **65**: 616-625.
- BGR. 2007. Reserves, resources and availability of energy resources 2005. In: Federal Institute for Geosciences and Natural Resources, H. (Ed.). • *BGR, 2007. Reserves, Resources and Availability of Energy Resources 2005. In: Federal Institut Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.*
- Blaabjerg, F., Teodorescu, R., Chen, Z., Liserre, M. (Blaabjerg F, Teodorescu R, Chen Z, Liserre M. Power converters and control of renewable energy sy 2004. Power converters and control of renewable energy systems. *In: Proceedings of 6th International Conference on Power Electronics (ICPE'04), Busan, Korea, October, 18–22.*
- Bossel, U., Eliasson, B., Taylor, G. 2003. The future of the hydrogen economy: bright or bleak? *Cogeneration and Distributed Generation Journal*, **18(3)**: 29–70.
- Bönnemann, H., Nagabhushana, K. 2008. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control. *Elsevier*, 21-42.
- BP. 2006. *BP Statistical Review of World Energy 2006. British Petroleum.*
- BP. 2007. *BP Annual Review 2007. British Petroleum (2007).*
- BP. 2007b. *BP Statistical Review of World Energy. BP Statistical Review of World Energy 2007 British Petroleum.*

- Brockman, A., Zheng, Y., Gore, J. 2010. A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions. *Int J Hydrogen Energy*, **35**:7350-7356.
- Chedid, R., Kobrosly, M., Ghajar, R. 2007. A supply model for crude oil and natural gas in the Middle East. *Energy Policy* **35**: 2096–2109.
- Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K. 2002. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature*, **420**: 302-304.
- Coyle, W. 2007. The future of biofuels: a global perspective. *Amber Waves* **5**: 24–29.
- Çelik, D., Karahan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S. 2012. Hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine-borane catalyzed by rhodium(0) nanoparticles supported on hydroxyapatite. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**(6): 5143-5151.
- Demirbas, M. 2006. Technological options for producing hydrogen from renewable resources. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **28**(13): 1215–1223.
- Demirbas, M. 2007. Electricity production using solar energy. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*; **29**(6): 563–569.
- Demirbaş, A. 2000. Biyokütle dönüştürme teknolojilerindeki son gelişmeler. *Enerji Eğitimi Bilimi ve Teknolojisi*, **6**: 19-40.
- Diwan, M., Hanna, D., Varma, A. 2010. Method to release hydrogen from ammonia borane for portable fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy*, **35**: 57784.
- Dong, J., Wang, X., Xu, H., Zhao, Q., Li, J. 2007. Hydrogen storage in several microporous zeolites. *Int J Hydrogen Energy*, **32**: 4998-5004.
- Dursun, B., Gokcol, C. 2011. The role of hydroelectric power and contribution of small hydropower plants for sustainable development in Turkey. *Renewable Energy* **36**: 1227–1235.
- Dutton, A. 2002. *Hydrogen energy technology*. Mayıs 15, 2008 tarihinde Tyndall Working Paper TWP 17, Tyndall Centre for Climate Change: [/http://www.tyndall.ac.uk/publications/working\\_papers/wp17.pdf](http://www.tyndall.ac.uk/publications/working_papers/wp17.pdf) adresinden alındı
- Eberle, U., Arnold, G., Helmholt, R. 2006. Hydrogen storage in metal–hydrogen systems and their derivatives. *J Power Sources*; **154**: 456–460.
- Edwards, P., Kuznetsov, V., David, W., Brandon, B. 2008. Hydrogen and fuel cells. *Towards a Sustainable Energy Future Energy Policy* **36**: 4356–4362.
- EIA. 2007. Annual Energy Review 2006. *Energy Information Administration, US Department of Energy*.
- EIA. 2007b. International Energy Outlook 2007 Energy Information Administration. *Washington (2007)*.
- Esfarili, M., Mohammadian-Sabet, F. 2016. Catalytic decomposition of hydrazine borane over pristine and Al-embedded boron nitride nanotubes: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy* **41** (44): 20-26.
- Farla, J. 1997. Energy efficiency developments in the pulp and paper industry - A cross-country comparison using physical production data. *Energy Efficiency Developments In The Energy Policy* **25**: 745–758.
- Fernandes, S. 2007. *Global biofuel use. Global Biogeochem*, **21**, 1850-2000.
- Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. (2006). Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **108** (3): 849-904.

- Fridleifsson, I. 2001. Geothermal energy for the benefit of the people. **Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5(3): 299–312.**
- Gayathri , V., Devi, N., Geetha, R. 2010. Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes. ***Int J Hydrogen Energy*, 35: 1313–20.**
- Goldemberg, J. 2006. The promise of clean energy Energy Policy. *Article*, 2185–2190.
- Grochala, W., Edwards, P. (2004). Thermal decomposition of the noninterstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. ***Chem Rev*, 104: 1283–316.**
- Günbatır , S., Aygun, A., Karataş, Y., Gülcan, M., Şen, F. 2018. Carbon-nanotube-based rhodium nanoparticles as highly-active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of dimethylamineborane at room temperature. ***Journal of Colloid and Interface Science* 530: 321–327.**
- Güngörmez. 2015. ***Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif ve Ekonomik bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu3Pd Alaşım Nanopartikülleri. Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı.***
- Hall, D. 1997. Biomass energy in industrialised countries—a view of the future. ***Ecol. Manage.* 91: 17–45.**
- Hamilton , C., Baker, R., Staubitz, A., Manners, I. 2009. B-N compounds for chemical hydrogen storage. ***Chem Soc Rev*, 38: 279-293.**
- Hamilton, C. 2003. Homogeneous catalysis-New approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. ***Science*, 299: 1702–1706.**
- Hao, X., Guo , L., Mao , X., Zhang , X., Chen, X. 2003. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water. ***International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 55–64.**
- Hu, gle., T., hnel, M., Lentz , D. 2009. Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material. ***J Am Chem Soc*, 131: 7444-7446.**
- Huang, S., Qi, X., Liu, T., Wang, K., Zhang, W., Li, J., ve ark. 2016. Towards Safer Rocket Fuels: Hypergolic Imidazolylidene-Borane Compounds as Replacements for Hydrazine Derivatives. ***Chemistry - A European Journal* 22 (29): 10187-10110.**
- IEA. 2004. Biofuels for Transport: An International Perspective. ***International Energy Agency* .**
- IEA. 2007. World Energy Outlook 2007 China and India Organisation for Economic Co-operation and Development. ***Paris and Washington: International Energy Agency.***
- IEA. 2007b. ***International Energy Agency.***
- IEA. 2007b. World Energy Outlook 2007 China and India Organisation for Economic Co-operation and Development. Paris and Washington:, DC (2007): ***International Energy Agency.***
- International Journal of Hydrogen Energy. 2005. **30: 795 – 802.**
- Ioannatos , G., Verykios, X. 2010. H2 storage on single- and multi-walled carbon nanotubes. ***Int J Hydrogen Energy*, 35: 622–628.**
- Jurewicz, K., Frackowiak, E., Beguin , F. 2002. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons. ***Fuel Process Technol*; 77–78: 415–421.**

- Kalogirou, A. 2004. Solar thermal collectors and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**: 231–295.
- Karahan, S., Zahmakiran, M., Ozkar, 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., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D., Decker, S., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, **100**: 12142–12153.
- Li, C., Shi, G. 2012. Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, **4**: 5549.
- Li, T., Zhou, H., Huang, J., Yin, J., Chen, Z., Liu, D., 2014. Facile preparation of Pd–Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. *Colloids and Surfaces A. Eng. Aspects*, **463**: 55–62.
- Li, Y., Somorjai, G. 2010. Nanoscale Advances in Catalysis and Energy Applications. *Nano Lett*, **10**: 2289–2295.
- Lim, S., Luo, J., Zhong, Z., Ji, W., Lin, J. 2005. Room-temperature hydrogen uptake by TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Inorg Chem*, **44**: 4124–4126.
- Marder, T. 2007. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia-borane? *Angew Chem Int Ed*, **46**: 8116–8118.
- Mason, J. 2007. J.E. Mason World energy analysis: H<sub>2</sub> now or later? *Economics*, **35**: 1315–1329.
- McKeown, N., Budd, P. 2006. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem Soc Rev*, **35**: 675–683.
- Meher Kotay, S., Das, D. 2008. Biohydrogen as a renewable energy resource—Prospects and potentials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 258–263.
- Mills, D. 2004. Advances in solar thermal electricity technology. *Solar Energy*, **76**: 19–31.
- Miranda-Hernández, M., Ayala, J., Rincón, M. 2003. Electrochemical storage of hydrogen in nanocarbon materials: electrochemical characterization of carbon black matrices. *J Solid State Electrochem*, **7**: 264–270.
- Mortimer, R. 2004. *Fizikokimya (II) Palme Yayincılık*, 806.
- Nagrath, I., Kothari, D. 1994. Power system engineering. *New Delhi: Tata McGrawHill*.
- Narayanan, R., El-Sayed, M. 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem.*, **109**: 12663–12676.
- Ozgener, O., Ulgen, K., Hepbasli, A. 2004. Ozgener O, Ulgen K, Hepbasli A. Wind and wave power potential. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **26(9)** 891–901.
- Özkar, S. 2009. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous Catalysis. *Applied Surface Science*, **256**: 1272–1277.
- Pachón, L., Rothenberg, G. 2008. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Appl. Organometal. Chem.*, **22**: 288–299.

- Panella, B., Hirscher, M., Roth, S. 2005. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*; **43**: 2209–2214.
- Panwar, N., Kaushik, S., Surendra, K. 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**: 1513–1524.
- Piet, W., Leeuwen, V. 2004. Homogeneous Catalysis., *18 p. Netherlands*.
- Pryor, S., Barthelmie, R. 2010. Climate change impacts on wind energy. *a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 430–437.
- Qian, Z., Raghubanshi, H., Sterlin Leo Hudson, M., Srivastava, O., Liu, X., Ahuja, R. 2017. Ab initio insight into graphene nanofibers to destabilize hydrazine borane for hydrogen release. *Chemical Physics Letters*, **669**, 404-411.
- Rakap, M., Abay, B., Tunç, N. 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(2)**: 221-232.
- Rather, S., Naik, M., Hwang, S., Kim, A., Nahm, K. 2009. Room temperature hydrogen uptake of carbon nanotubes promoted by silver metal catalyst. *J Alloys Compd*; **475:L**, 17–21.
- Rathore, N., Panwar, N. 2007. Sürdürülebilir kalkınma için yenilenebilir enerji kaynakları. • *Rathore NS, Panwar Yeni Delhi, Hindistan: Yeni Hindistan Yayın Ajansı*.
- Ravindranath, N., Hall, D. 1995. *Biyokütle, Enerji ve Çevre: Hindistan'dan Gelişmekte Olan Ülke Perspektifi*. Oxford, Birleşik Krallık.: • Ravindranath NH, Hall DO. *Biyokütle, enerji ve çevre: Hindi Oxford University Press*.
- Reddy, A., Ramaprabhu, S. 2007. Design and fabrication of carbon nanotube-based microfuel cell and fuel cell stack coupled with hydrogen storage device. *Int J Hydrogen Energy*, **32**: 4272-4278.
- Reddy, A., Ramaprabhu, S. 2008. Hydrogen adsorption properties of single-walled carbon nanotube – nanocrystalline platinum composites. *Int J Hydrogen Energy*, **33**: 1028–1034.
- Reddy, A., Subramanian, D. 1980. Kırsal enerji merkezlerinin tasarımı Hint Bilim Akademisi, *Bangalore*, 109-130.
- Rood, J., Noll, B., Henderson, K. 2006. Synthesis, structural characterization, gas sorption and guest-exchange studies of the lightweight, porous metal-organic framework alpha- [Mg<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>6</sub>]. *Inorg Chem*, **45**: 5521-5528.
- Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H. 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chem. Rev.*, **102**: 3757-3778.
- Royal Belgian Academy Council of Applied Science. 2006, 09.01. 2013 tarihinde Report, Hydrogen as an energy carrier: Royal Belgian Academy Council of Applied Science. Report, Hydrogen as an energy carrier. [Website: http://www.kvab.be/downloads/lezingen/hydrogen\\_energycarrier.pdf](http://www.kvab.be/downloads/lezingen/hydrogen_energycarrier.pdf); 2006 [accessed 09.01.13]. adresinden alındı
- Sankaran, M., Viswanathan, B. 2006. The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage. *Carbon*, **44**: 2816–2821.
- Sankaran, M., Viswanathan, B. 2007. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*, **45**: 1628–1635.

- Sankaran, M., Viswanathan, B., Srinivasa Murthy, S. 2008. Boron substituted carbon nanotube – how appropriate are they for hydrogen storage? *Int J Hydrogen Energy*, **33**: 393–403.
- Scheideman, M., Wang, G., Vedejs, E. (2008). Amine-directed hydroboration: Scope and limitations. *J Am Chem Soc*, **130**: 8669-8676.
- Schmid, G. 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, **92**: 1709.
- Schmid, G. 1994. Clusters and colloids: From theory to applications. *VCH publishers*, **547 p**, New York, USA.
- Schmid, G. 2010. Syntheses and Characterizations. Nanoparticles, Wiley-VCH Publishers. *Weinheim*.
- Shaijumon, M., Ramaprabhu, S. 2005. Studies of yield and nature of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of ferrocene and hydrogen adsorption studies of carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy*, **30**: 311–317.
- Sheldon, R., Downing, R. 1999. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Appl. Catal. A*, **189**: 163-183.
- Singh, S., Bhatti, T., Kothari, D. 2004. Indian scenario of wind energy: problems and solutions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **26(9)**: 811–819.
- Stephens, F., Pons, V., Baker, T. 2007. Ammonia borane the hydrogen source par excellence? *Dalton Trans*, **25**: 2613-2626.
- Strobel, R., Garche, J., Moseley, P., Jorissen, L., Wolf, G. 2006. Hydrogen storage by carbon materials. *J Power Sources*, **159**: 781–801.
- Thapar, V., Agnihotri, G., Sharma, A. 1999. Thapar V, Agnihotri G, Sharma A. Wind farm development – Government incentives. In: Proceedings of the National Conference on Wind Energy Commercialisation, Maulana Azad College of Technology, Bhopal, India, March 5–6. Thapar V, Agnihotri G, Sharma A. Wind farm development – Government incentives. *In: Proceedings* 152–155.
- Thomas, B., Urquhart, J. 1996. Wind energy for the 1990s and beyond. *Journal of Energy Conversion and Management*: **37**, 1741–1752.
- Topal, E., Shafiee, S. 2008. An econometrics view of worldwide fossil fuel consumption and the role of US. *Energy Policy*, **36**: 775–786.
- Tunç, N., Abay, B., Rakap, M. 2015. Hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized palladium nanoparticles. *Journal of Power Sources* **299(20)**: 403-407.
- Turner, J., Sverdrup, G., Mann, K., Maness, P., Kroposki, B., Ghirardi, M. 2008. Renewable hydrogen production. *Int J Energ Res*, **32**: 379-407.
- Umegaki, T., Yun, J.-M., Zhang, X.-B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q. 2009. Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy*, **34**: 2303-2311.
- US Department of Energy. 2003. Basic research needs for the hydrogen economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, Office of Science, Washington, DC: [/http://www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html](http://www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html). adresinden alınmıştır
- van den Berg, A. 2008. Areal CO. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chem Commun*, **6**: 668-681.

- Vannice, M. 2005. Kinetics of Catalytic Reactions. *Springer Science, 234p, Printed in the United States of America.*
- Viswanathan, B., Sankaran, M. 2009. Hetero-atoms as activation centers for hydrogen absorption in carbon nanotubes. *Diamond Relat Mater, 18:* 429–432.
- Wang, Y., Deng, W., Liu, X., Wang, X. 2009. Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy, 34:* 1437–1443.
- WCI. 2007. Coal Meeting the Climate Challenge. *World Coal Institute.*
- WEC. 2007. Survey of Energy Resources World Energy Council. *London.*
- Xiao, C., Luo, H., Tang, R., Zhong, H. 2004. Solar thermal utilization in China. *Renewable Energy, 29:* 1549–1556.
- Xu, Q., Chandra, M. 2007. A portable hydrogen generation system: catalytic hydrolysis of ammonia-borane. *J Alloys Compd, 446:* 729-732.
- Xu, Q., Chandra, M. 2006. A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *J Power Sources, 156:* 190-194.
- Yang, X., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J. 2009. Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Int J Hydrogen Energy, 34:* 8785-8791.
- Yoon, C., Sneddon, L. 2006. Ammonia triborane: a promising new candidate for amineborane-based chemical hydrogen storage. *J Am Chem Soc 2006, 128:* 13992-13993.
- Yukseker, O., Komurcu, M., Yuksel, I., Kaygusuz, K. 2006. The role of hydropower in meeting Turkey's electric energy demand. *Energy Policy, 34:* 3093–3103.
- Yuksel, I. 2008. Hydropower in Turkey for a clean and sustainable energy future Renewable and Sustainable Energy. *Energy Reviews, 12:* 1622-1640.
- Zahmakiran, M., Özkır, S. 2013. Transition Metal Nanoparticles in Catalysis for the Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane. *Top Catal., 56:* 1171-1183.
- Zakhidov, R. 2008. Orta Asya ülkeleri enerji sistemi ve yenilenebilir enerji kaynakları rolü. *Applied Solar Energy, 44 (3):* 218-223.
- Zhang, H., Fu, X., Chen, Y., Yi, S., Zhu, Y.,. 2004. The electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition using a lanthanum nickel hydrogen storage alloy as catalyst. *Physica B, 352:* 66–72.
- Zhang, H., Bruns, M., Logan, B. 2006. Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor. *Water Research, 40:* 728–734.
- Zhang, S., Yao, Q., Lu, Z. (2017, 4 29). Synthesis and Dehydrogenation of Hydrazine Borane(Review). *Review, 426-434.*
- Zhou, Z., Gao, X., Yan, J., Song, D. 2006. Doping effects of B and N on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes through density functional calculations. *Carbon, 44:* 939–947.
- Zhou, L. 2005. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renew Sustain Energy Rev, 9:* 395–408.
- Zuttel, A. 2003. Materials for hydrogen storage. *Mater Today, 6:* 24–33.





## ÖZ GEÇMİŞ

1988 yılında Ağrı'nın Patnos ilçesinde doğdu. İlkokul ve Orta Okulu Cengiz Topel İlköğretim Okulu'nda, Ortaöğretimi Patnos Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında ÖSYM tarafından Hakkari Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen ve Teknoloji Öğretmenliği'ne yerleştirildi ve 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.



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

Tarih: 27/05/2019

Tez Başlığı / Konusu: MWCNT Destekli Rodyum Nanokümlerinin Sentezi Tanımlanması ve  
Hidrazin Boranın Hidrolizi İçin Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 81 sayfalık kısmına ilişkin, 27/05/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 ( üç) dür.

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 kelimedenden 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.



27/05/2019

Adı Soyadı: Ömer TANYOL

Öğrenci No: 159102098

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI  
UYGUNDUR



Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR

  
Prof. Dr. Suat ŞENSOY  
Enstitü Müdürü