

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

**AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
HETEROJEN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEPKİME
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Bahtiyar SAYGIN
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2018

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

**AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
HETEROJEN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEPKİME
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Bahtiyar SAYGIN

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından **2015-FBE-YL138** No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında, Bahtiyar SAYGIN tarafından sunulan “**Amonyak boranın hidrolizinden hidrojen üretimi için heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve tepkime kinetiğinin İncelenmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Bahtiyar SAYGIN

ÖZET

AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN HETEROJEN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEPKİME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

SAYGIN, Bahtiyar
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ
Temmuz 2018, 37 sayfa

Bu çalışmada aktif karbon (C) üzerine bakır(0) nanokümelere, sulu fazda bakır(II) tuzunun katı destek maddesi yüzeyine depolanmasıyla uygun indirgeyiciler kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Bakır(0) nanokümelere hazırlanmasında izlenen deneysel yöntem; parçacık büyüklüğü, sıcaklık, çözücü ve indirgeyici parametreleri kullanılarak işlemler gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilen katı katalitik malzeme, indüktif olarak çiftleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), toz X- ışınları kırınımı (P-XRD) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlandı. Aktif karbon yapısında kararlaştırılmış Cu(0) nanoparçacıklarının katalitik etkinliği ile Cu/C katalizörü varlığında amonyak-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinin kinetiği; farklı katalizör ve substrat derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Amonyak-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri (Arrhenius aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$) değerleri), elde edilen kinetik veriler kullanılarak hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, Amonyak boran, Bakır, Hidrojen, Hidroliz, Nanoküme, Nanopartikül, Tepkime kinetiği.



ABSTRACT

DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM AMMONIA BORANE AND INVESTIGATION OF REACTION KINETICS

SAYGIN, Bahtiyar
M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ
July 2018, 37 pages

In this study, copper (0) nanoclusters on carbon was formed by the reduction of the copper (II) salt in the aqueous phase by using suitable reductants after supported on the surface. Experimental method for the preparation of copper (0) nanoclusters; particle size, temperature, solvent and reductive parameters. The solid catalytic material obtained was as a result of the processes carried out can be selected from the group consisting of inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), powder X-ray diffraction (P- XRD) The catalytic activity of the Cu(0) nanoparticles was determined in the active carbon structure and the kinetics of the ammonia-borane hydrolysis reaction in the presence of the Cu/C catalyst were investigated with different catalyst and substrate concentrations and temperature. The rate expression and activation parameters (Arrhenius activation energy (E_a), activation enthalpy (ΔH^\ddagger) and activation entropy (ΔS^\ddagger) values) of the hydrolysis reaction of ammonia-borane were calculated using the kinetic data obtained.

Keywords: Activated carbon, Ammonia borane, Copper, Hydrogen, Hydrolysis, Nanocluster, Nanoparticle, Reaction kinetics.



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmam süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan Danışman Hocam Prof. Dr Mehmet TUNÇ, Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN, Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN, Öğretim Görevlisi Yaşar KARATAŞ'a ve Laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar her daim yanımda olan ve her konuda beni destekleyen canım aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Maddi desteğinden dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (**Proje No: 2015-FBE-YL138**) teşekkür ederim.

2018

Bahtiyar SAYGIN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Enerjisi	3
1.2. Kataliz.....	7
1.2.1. Katalizin Genel Prensipleri.....	7
1.3. Geçiş Metal Nano Partiküllerinin Hazırlanması.....	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
2.1. Materyaller.....	13
2.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler	13
2.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar.....	13
2.2. Yöntem.....	14
2.2.1. Cu(II)/C nanokatalizörünün hazırlanması ve tanımlanması.....	14
2.2.2. Cu/C katalizörünün Amonyak boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin amonyak boranın derişimine bağlı olarak incelenmesi	15
2.2.3. Cu/C katalizörünün smonyak boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi	16
2.2.4. Cu/C katalizörünün amonyak boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı incelenmesi	16
2.2.5. Cu/C katalizörünün Amonyak boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği.....	17
2.2.6. Cu/C katalizörünün Amonyak boranın hidrolizi tepkimesinde recycle deneyi	17

	Sayfa
3. BULGULAR.....	19
3.1. Bakır(II) Nanopartiküllerinin sentezi ve tanımlanması.....	19
3.2. Cu/C katalizörlüğünde amonyak boranın hidrolizinin kinetik çalışmaları ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi.....	22
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	29
KAYNAKLAR.....	31
ÖZ GEÇMİŞ.....	35



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. ABD Enerji Bakanlığının raporuna göre 2015 yılı itibariyle hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanılacak malzemenin içermesi gereken en az hidrojen miktarı.....	7
Şekil 1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması	8
Şekil 1.3. X, Y'in Z'yi verdiği varsayılan bir ekzotermik kimyasal reaksiyonda bir katalizörün etkisini gösteren genel potansiyel enerji diyagramı	10
Şekil 2.1. AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.....	15
Şekil 3.1. Aktif karbon yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin (a) 50 nm ve (b) 100 nm ölçekli TEM görüntüleri	19
Şekil 3.2. Aktif karbon yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin (c) 200 nm ve (d) 500 nm ölçekli TEM görüntüleri	20
Şekil 3.3. Aktif karbon yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin parçacık boyut analizine ilişkin histogram.....	20
Şekil 3.4. Cu/C nanokatalizörüne ait XRD spektrumu.....	21
Şekil 3.5. Aktif karbon(C) yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin genel tarama (a) ve Cu 2p bölgesine ait yüksek çözünürlük modundaki XPS spektrumları.	22
Şekil 3.6. 1.30 mM, 1.73 mM, 2.16 mM ve 2.59 mM Cu ile 25.0±0.5°C'de katalizlenen 100 mM AB'nin hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H ₂ gazı miktarı.....	22
Şekil 3.7. Her bir Cu derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Cu derişiminin logaritmik eğrisi.	23
Şekil 3.8. 1.73 mM Cu katalizörlüğünde 25.0±0.5 °C'de katalizlenen AB derişimlerinin hidrolizi için zamana bağlı açığa çıkan H ₂ gazı miktarını gösteren grafik	23
Şekil 3.9. Farklı derişimlerde AB kullanılarak Cu/C ile katalizlenen AB'nin hidroliz tepkimesine ait başlangıç hızlarının AB derişimine karşı logaritmik grafiği.	24

Şekil**Sayfa**

- Şekil 3.10. Farklı sıcaklıklarda 1.73 mM Cu katalizörlüğünde 100 mM AB hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H₂ gazı miktarının grafiği.....25
- Şekil 3.11. Arrhenius Eğrisi (lnk'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi 1/T (K⁻¹)).....25
- Şekil 3.12. Eyring Eğrisi (ln(k/T)'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi 1/T (K⁻¹)).....26
- Şekil 3.13. Tekrar kullanılabilirlik deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.....27
- Şekil 3.14. Recycle deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği. ..27



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
Ea	Aktivasyon Enerjisi
k	Hız Sabiti
v	Katalitik Hız
NH₃BH₃	Amonyak Boran
m	Metre
m²	Metre kare
m³	Metre küp
km	Kilometre
W	Vat
kW	Kilovat
kg	Kilogram
kWh	Kilovat saat
MPa	Mega paskal
H₂	Hidrojen
NaH	Sodyum Hidrür

AC

Aktif Karbon

Kısaltmalar

Açıklama

AB

Amonyak Boran

TOF

Çevrim Frekansı (Turnover Frequency)

TON

Çevrim sayısı (Turnover Number)

XPS

X ışınları fotoelektron spektroskopisi

TEM

Geçirgenli Elektron Mikroskopu

ICP-OES

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon
Spektrometresi

nm

Nanometre

dk

Dakika

nm

Nanometre

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji tüketimi, artan nüfus popülasyonu ve yaşam standartlarının değişmesi nedeniyle önemli derecede artmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacı, enerji üretim kapasitesinde olağanüstü bir büyüme, daha güvenli ve çeşitli enerji kaynaklarını ve sera gazı salınımını azaltmaya yönelik başarılı stratejiler gerektirmektedir (Züttel ve ark. 2008). Bugün dünyanın karşı karşıya olduğu en önemli sorunlardan birisi; birincil enerji ihtiyacının yüksek oranda fosil yakıtlardan karşılanması ve buna bağlı çevresel sorunlardır. Fosil yakıtlar uygulanabilirliği ve rahat kullanımı nedeniyle çeşitli enerji taleplerinin karşılanmasında en çok tercih edilen yakıt türüdür. Ancak, dünyada fosil yakıt üretiminin bir noktaya kadar artacağı sonra azalmaya başlayacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, dünya çapında yaşayan ve artan nüfusun hayat seviyesinin yükselmesiyle küresel enerjiye ihtiyaç duyularak fosil yakıt tüketiminin önümüzdeki birkaç yılda daha da artması beklenmektedir. Dünya üzerinde daha fazla fosil yakıt tüketimi sonucu iki önemli sorun ortaya çıkmaktadır: (1) öngörülebilir bir gelecekte fosil yakıtların tükenmesi ve (2) fosil yakıtlar ve fosil yakıtların yanma ürünlerinin neden olduğu küresel çevre sorunları (USA Energy Report, 2005). Bu sorunların önüne geçebilmek için yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanma faydalı olacaktır. Ancak yenilenebilir enerji üretimi maliyetinin yüksek ve düzensiz olması alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu hale getirmektedir. Bunu önlemek için en iyi yöntem üretilen enerjinin depolanmasıdır. Bu amaçla çeşitli alternatifler arasında hidrojen üretimi yer almaktadır. Hidrojen küresel açıdan kabul görmüş başlıca temiz enerji taşıyıcısıdır ve hidrojen yakıt hücreli araçlar ve portatif elektronik aletler gibi farklı alanlarda temiz ve güvenli enerji kaynağı olarak gelecekte kullanılabilir (Züttel ve ark. 2008; USA DOE Report, 2003). Hidrojenin en etkin kullanım alanı yakıt pillerinde kullanılarak elektrik enerjisi elde etmede kullanılmasıdır. Hidrojen yakıt pillerinde kullanıldığı gibi doğrudan yakılarak da kullanılmaktadır (Haile, 2003).

Hidrojen ekonomisi; enerji üretilmesi ve depolanması olarak değerlendirilmektedir. Bu alanla ilgili olarak bilimsel araştırmalar sürdürülmekte birlikte her geçen gün hızlı bir yükseliş gözlenmektedir. Dünyada artan enerji

ihtiyacının karşılanması, ihtiyaç karşılanırken çevreye zarar verilmemesi ve süreklilik arz etmesi bilim adamlarınca en çok tercih edilen teknoloji olarak kabul görmektedir.

Araçlardaki uygulamalar ve ondan başka tüm kullanımlar, güvenli ve kolay bir şekilde hidrojen salabilen hidrojen depolama materyallerini keşfetmek için bilimsel bir çabayı zorunlu kılmıştır. Son on yıllık periyotta metal hidrürler (Schlapbach ve Züttel, 2001; Orimo ve ark. 2007), metal organik kafes yapıları (Rosi ve ark. 2003; Van den Berg ve Arean, 2008) ve organik maddeler (Makowski ve ark., 2009) gibi hidrojen depolama maddeleri üzerinde çok sayıda yayın bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalarındaki maddelerin hiçbirinin geri dönüşüm, düşük maliyet gibi oldukça önemli sayılabilecek talepleri karşılamadığı görülmüştür.

Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojeni üretmek ve daha sonra kullanılmak üzere hidrojeni uygun bir metot ile depolamak gerekmektedir. Bu bağlamda, hidrojen ekonomisinin temel unsuru olan üretim noktasından kullanım noktasına ve ihtiyaca göre depolama ortamından uygun olarak hidrojen salınımına imkan sağlayacak bir malzemeye ihtiyaç vardır. Bugüne kadar karbon nanotüpler, metal hidrürler ve polimerik malzemeler hidrojen depolama malzemesi olarak test edilmişlerdir. Ancak arzu edilen hidrojen depolama kapasitesine ve düşük sıcaklıklarda etkin hidrojen salınım kinetiğine ulaşılamamıştır. Son zamanlarda yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, hidrojenin bir kimyasal bileşikte depolanmasının (kimyasal hidrojen depolama) hidrojen depolama sorununun çözümünde umut vaat ettiğini göstermektedir. Kimyasal hidrojen depolama materyali olarak, yüksek miktarda hidrojen içermeleri nedeniyle katı haldeki malzemeler tercih edilir. Ancak onların da hidrojen salmak için çok yüksek sıcaklığa ihtiyaç duymaları pratik açıdan kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu yüzden ılıman koşullarda kolaylıkla hidrojeni salan sıvı faz hidrojen depolama materyalleri arzu edilir. Amonyak boran (NH_3BH_3) gibi bor kaynaklı bileşiklerin sulu ortamdaki hidrolizi oldukça dikkat çekicidir. Amonyak boranın sulu çözeltisinde uygun katalizör eşliğinde hidrojen gazı ve amonyum metaborat vermektedir.

Bugüne kadar bu tepkime için kullanılan katalizörler incelendiğinde yüksek etkinliklerin genelde homojen katalizörler ile elde edildiği görülmektedir (Staubitz ve ark., 2010). Yalnız bu katalizörlerin sentezlerinde karşılaşılan zorluklarının (düşük verim, uzun ve zorlu sentez basamakları vb gibi) yanı sıra tepkime sonu izole

edilebilmeleri ve tekrar kullanılabilirliklerindeki problemler, amonyak boranın hidrolizi için izolasyonu kolay, tekrar kullanılabilirliği yüksek ve katalitikçe etkin heterojen katalizörler geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir.

Bu tepkime için şimdiye kadar kullanılan heterojen katalizörler göz önüne alındığında büyük bir çoğunluğunun “klasik heterojen katalizörler” olarak adlandırılan metal boyutunun ve dağılımının kontrol altına alınmadığı katı yüzeyine tutturulmuş metallere veya hiç bir kararlaştırıcı ligant kullanılmadan doğrudan metal tuzunun kullanıldığı katalizörler olduğu görülmektedir. Heterojen katalizörler sınırlı bir yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle katalitik etkinlikleri kısıtlıdır. Bu kısıtlamanın önüne geçebilmek için nanokümlerin kullanılması gerekir. Geçiş metal nanokümleri birçok organik ve anorganik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır (Zahmakıran ve Özkar, 2010). Bu bağlamda amonyak boranın uygun metallere nanokümlerinin hazırlanıp etkin katalizör olarak kullanılması oldukça önemlidir.

Şöyle ki katı destekleyici yüzeylerine tutturulmuş bu tepkime için etkin metal nanokümlerinin hazırlanması tepkime kinetiğinin kontrolü açısından da çok büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında hidroliz tepkimelerindeki aktivitesi bilinen bakır metalinin karbon katı destekleyicisi üzerine tutturulmuş nanokümleri hazırlandı, ileri analitiksel yöntemlerle tanımlandı. Tanımlanan bu nanokatalizörün amonyak boranın hidrolizinde katalitik etkinliği katalitik çevrim sayısı, recycle, tekrar kullanılabilirliği gibi katalitik parametreler ve tepkime kinetiği göz önüne alınarak incelenmiştir.

1.1.Hidrojen Enerjisi

Günümüzde artan enerji ihtiyacı dolayısıyla %80 den fazlası fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (Zerta ve ark., 2008). Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını sağlayan fosil kaynaklar gün geçtikçe tükenmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Artan enerji gereksinimi ile beraber fosil yakıt kaynaklarının azalması sebebiyle insanları yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı da yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili birçok çalışmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarında enerji üretiminin yüksek maliyetinin

yanında bazılarında ise sürekli olmama sorunu hala bulunmaktadır. Enerji kaynaklarının süreklilik göstermemesine karşı düşünülebilecek çözüm enerjinin depolanmasıdır. Bu manada hidrojen temiz bir enerji taşıyıcısı olarak göze çarpmaktadır. 21. Yüzyılın enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarından en önemlisi hidrojen enerjisi olarak kabul edilmiştir. Enerji taşıyıcısı olan hidrojen, bu problemlerin çözülmesi amacıyla potansiyel olarak görülmektedir.

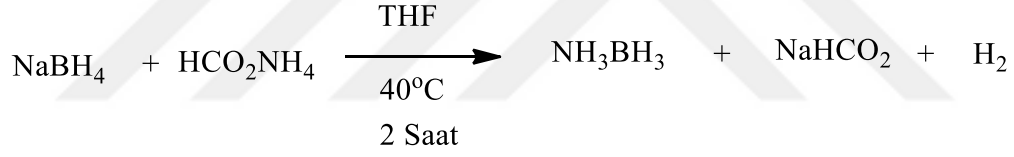
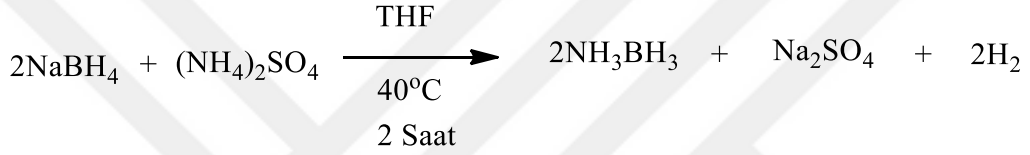
Hidrojen, kullanılan bütün yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip bulunmaktadır. 1 kg hidrojen, 2.1 kg doğalgaz veya 2.8 kg petrol enerjisine eşdeğerdir. Fakat birim enerji başına hacmi yüksektir. Evrendeki en hafif ve en çok bulunan elementtir. En fazla güneşte bulunmakta ve evrendeki tüm maddelerin %80'ini oluşturmaktadır.

Bor ve azot içeren bileşikler (LiNH_2 ve NaBH_4) yüksek hidrojen içermesi sebebiyle hidrojen depolanması için kullanımı yaygın olarak bulunmaktadır (Amendola ve ark., 2000; Chen ve ark., 2002). Bununla birlikte amin-boranlar da yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu için dikkat çeken diğer bir adaydır (Umegaki ve ark., 2009). Amin-boranların hidrojen depolama kapasiteleri, hidrojen salıverme reaksiyonları ve çevrilebilir olma potansiyelleri benzinden daha yüksektir (Dixon ve Gutowski, 2005). Ancak amin boranlardan yüksek oranlarda hidrojen elde etmek için uygun bir katalizör gerekmektedir.

Yeni hidrojen depolayıcı malzemelerin geliştirilmesi yakın gelecekte hidrojenin önemli bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımını sağlayacaktır. Günümüzde, amin boranlar (amonyak boran (NH_3BH_3), metilamin boran (MeNH_2BH_3), dimetilamin boran (Me_2NHBH_3), trimetilamin boran (Me_3NBH_3), hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ v.s) düşük sıcaklıkta hidrojen sağladığı için hidrojen ekonomisinde sıklıkla denenmektedir.

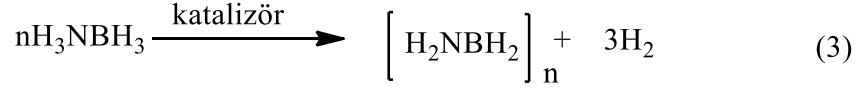
Hidrojen depolama kapasitesi bakımından özellikle amonyak ağırlıkça %18 hidrojen içeriği ile ilginç bir maddedir ve sentezi için klasik endüstriyel yöntemler kullanılır. Amonyakın hidrojen depolayıcı sıvı madde olarak kullanımı, kontrollü termal ayrışmanın ardından, Haber-Bosch yöntemiyle hidrojene dönüşümünü sağlamaktadır. Ancak amonyakın kararlı olmasından dolayı hidrojeni salıvermesi zordur ve sadece yüksek sıcaklıkta katı oksit yakıt hücreleri ve kompleks katalizör varlığında sağlanabilir. Ayrıca amonyak genel kullanım için uygun olmayan çok zehirli bir

bileşiktir. Amonyakın bahsedilen bu dezavantajlarından dolayı onun yerine amonyak boran (NH_3BH_3) (Kang ve ark., 2009), hidrazin-boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$), dimetilaminboran ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) ve lityum amidoboran (LiNH_2BH_3) gibi bileşikler ilgi çekmektedir (Xiong ve ark., 2008). Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasına yönelik yapılan çalışmalar 2007 yılından itibaren önemli bir bor bileşiği olan amonyak-boranın (NH_3BH_3) bu amaçla kullanılmasını incelemeye almıştır (Staubitz ve ark., 2010). Amonyak-boran oda koşullarında katı halde bulunan bir Lewis asit-baz yapısıdır ve sentezi sodyum borhidrürün amonyum sülfat(2) veya amonyum format(3) ile THF içerisindeki tepkimeleriyle ılımlı koşullar altında (40°C), kısa sürede (2 saat) ve yüksek verimle ($> \% 96$) gerçekleştirilebilmektedir (Ramachandran ve Gagare, 2007).



Amonyak-boran, büyük elektronegativite farkına sebep olan B-N bağı ve hem hidritik B-H hem de protonik N-H bağı içeren bir bileşiktir.

Bu sebeple moleküller arası güçlü çekim kuvvetine sahiptir. Bu nedenle oda sıcaklığında ve belli bir sıcaklık aralığında kararlı katı haldedir. Amonyak boran aynı zamanda zehirsiz ve çevre dostudur (Can, 2013). Amonyak-borandan hidrojen eldesi; yüksek sıcaklıkta termal bozunmayla (termoliz) (Al-Kukhun ve ark., 2013) (1), suda katalitik hidroliziyle (Zahmakıran ve Özkar, 2009), alkollerde katalitik alkoliziyle (Çalışkan ve ark., 2010) (2) ve organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme (dehydrocoupling) (3) tepkimesiyle gerçekleştirilebilir (Jaska ve ark., 2003). Depolanan hidrojenin salıverilmesini sağlayan bu yöntemlerden termal bozunma yöntemi tepkime kinetiğinin kontrol edilememesinden dolayı (Staubitz ve ark., 2010; Al-Kukhun ve ark., 2013) hidrojenin kullanılacağı yakıt hücrelerinde uygulanabilecek uygun bir yöntem değildir.



Amonyak-boranın hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanılmasının başlıca önemli avantajları özetlenmek istenirse;

1. Amonyak-boran oda koşullarında katı halde bulunmaktadır ve katı halde saklama koşullarında bozunmaya karşı oldukça dayanıklıdır (erime noktası $> 110^\circ\text{C}$ ve termal bozunmaya başlama sıcaklığı $> 90^\circ\text{C}$ 'dir) (Al-Kukhun ve ark., 2013).

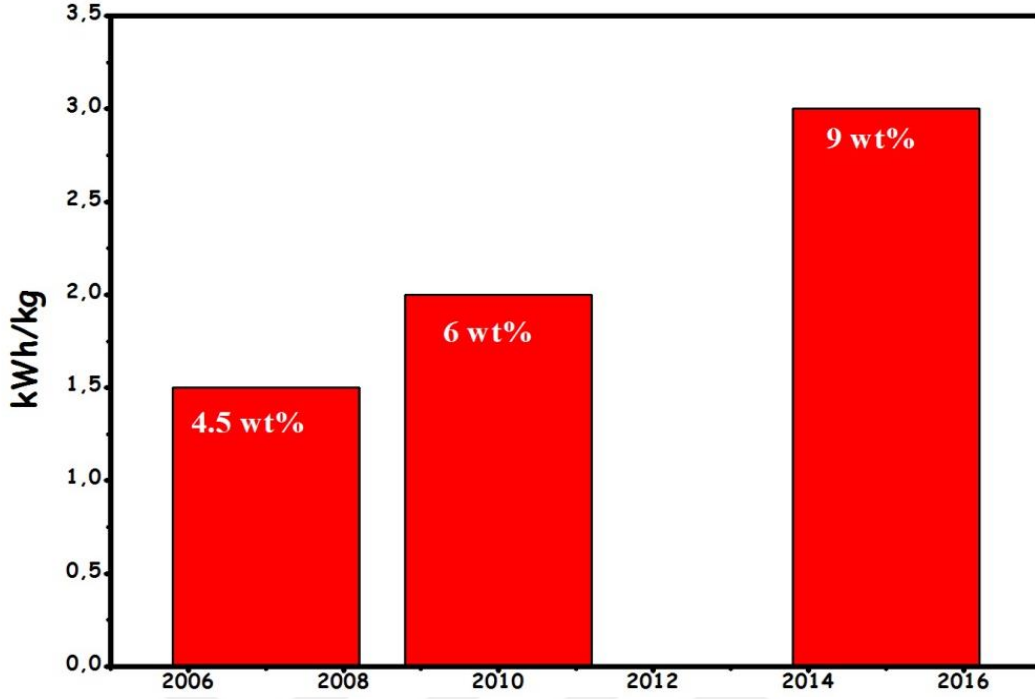
2. Amonyak-boran saklama koşullarında yanıcı ve patlayıcı özellik göstermez (Staubitz ve ark., 2010),

3. Amonyak-boran herhangi bir toksik özellik göstermediği için çevreyle dosttur (Peng ve Chen, 2008),

4. Amonyak-boran su ve metanol gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünür (Chandra ve Xu, 2006),

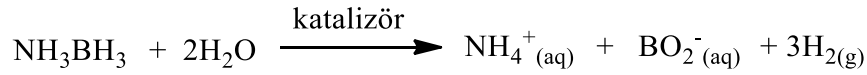
5. Amonyak-boran hem kütlece (% 19.6) hem de hacimce (140 g/L) yüksek miktarda hidrojeni depolayabilmektedir, bu miktarlar aynı koşullar altında bir çok metal-hidrürden yüksektir (Şekil 2.1) (Staubitz ve ark., 2010).

6. Amonyak-boran çözelti içerisinde (suda, alkollerde ve organik çözücüler içerisinde) katalizörsüz ortamda kendiliğinden hidroliz tepkimesi gerçekleştirmez (Zahmakıran ve Özkar, 2009b).



Şekil 1.1. ABD Enerji Bakanlığının raporuna göre 2015 yılı itibariyle hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanılacak malzemenin içermesi gereken en az hidrojen miktarı.

Amonyak-boran depoladığı hidrojeni oda sıcaklığında sadece uygun bir katalizör eşliğinde hidrolizi sonucu açığa çıkarır (Jiang ve ark., 2010a):



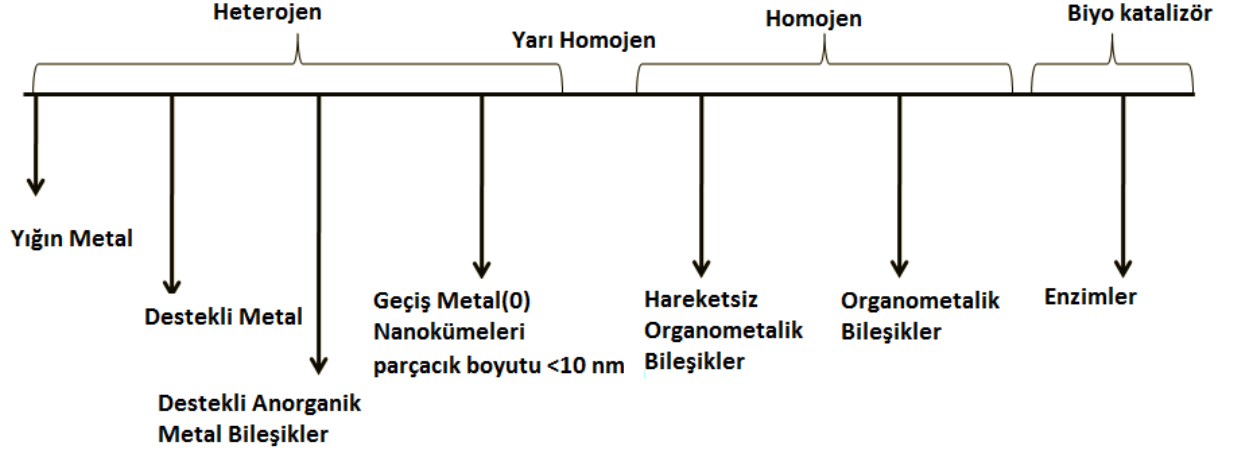
1.2. Kataliz

1.2.1. Katalizin genel prensipleri

Katalizör, reaksiyon sürecinde stokiyometrik olarak etkilenmeksizin bir reaksiyonu hızlandıran maddedir. Bir katalizör, reaksiyon ortamına etki ettiği zaman oluşan olaya kataliz adı verilir. Bir katalizör reaksiyon sürecinden etkilenmez. Her katalizör tekrarlanan pek çok çevrimde yer alabilir. Bu yüzden tepken miktarına göre az miktarda katalizöre ihtiyaç duyulabilir. Lewis asitleri, organometalik kompleksler,

organik veya anorganik polimerler, enzimler ve benzeri gibi çok çeşitli katalizörler vardır. Katalizörler üç ana kategoriye ayrılabilir (şekil 1.1) (Metin 2010)

- (a) heterojen katalizörler
- (b) homojen katalizör
- (c) biyokatalizörler



Şekil 1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

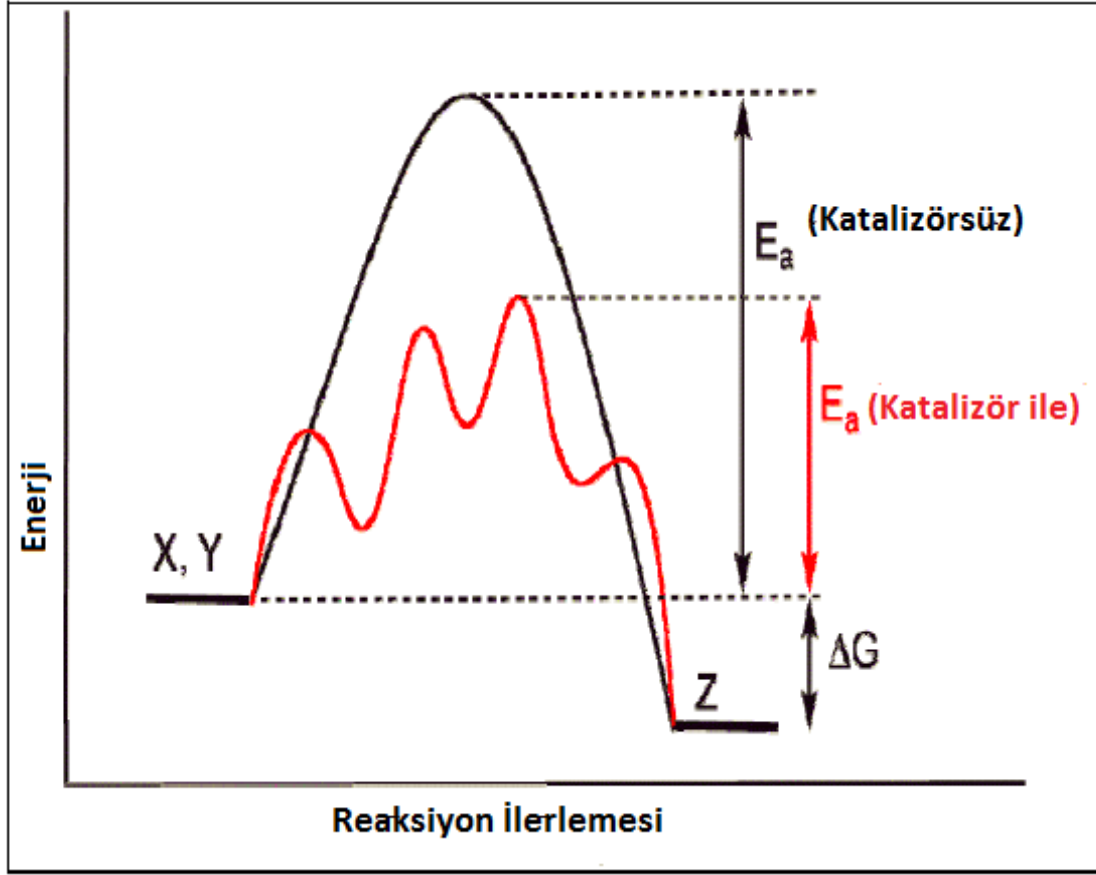
Homojen ve heterojen katalizin sınıflandırılması katalizörün tepken ile aynı fazda olup olmadığına bağlıdır. Homojen katalizde, katalizör girenler ve ürünler ile aynı fazdadır. Pek çok homojen katalizör, bir ligand tarafından kararlaştırılmış geçiş metali atomudur. Bu ligandlar genellikle metal atomuna saldırarak organik moleküllerdir. Homojen katalizörlerin özellikleri ligandların türüne göre değişim göstermektedir.

Heterojen katalizörler tepkenlerden farklı fazda etki ederler. Heterojen katalizde, reaktif katalizör yüzeyine (genellikle metalin yüzeyine) yayılır ve kimyasal bağ kurarak adsorbe olur. Reaksiyon sonrası ürünler yüzeyden desorbe olur ve diğer taraflara yayılır. Katı heterojen katalizör için, katalitik yaşam alanının kullanılabilirliği saptanırken katalizörün yüzey alanı kritik bir öneme sahiptir. Heterojen kataliz, kimyasal ve enerji endüstrilerinin pek çok alanında oldukça önemlidir. Doğadaki katalitik işlemlerin çoğu heterojen olup tipik olarak katı bir katalizör ve gaz veya sıvı reaktifler içerirler. Bugünlerde reaksiyon ürünlerinin kolay ayrılması, tekrarlanabilirlik, kararlılık, düşük maliyet ve düşük zehirlilik gibi avantajlardan dolayı endüstriyel işlemlerin çoğunluğunda heterojen kataliz kullanılır (Gates ve ark., 1997). Heterojen kataliz

1918’de Fritz Haber ve Carl Bosch, 1932’de Irving Langmuir, 2007’de Gerhard Ertl ve Ziegler-Natta gibi bilim insanlarına Nobel ödülünü kazandırdı.

Biyokataliz, homojen ve heterojen kataliz arasında bir yerde oldukça özel bir duruma sahiptir. Biyokatalizör genellikle canlı hücredeki reaksiyonları katalizleyen bir enzim veya bir kompleks proteindir (Anthonsen ve ark., 1999). Biyokatalizörler sadece 1000 katalitik çevrimde katalizleyebilen katalizörler değil aynı zamanda çok seçici katalizörlerdir.

Katalizörler, farklı geçiş basamakları içeren bir alternatif mekanizma sağlayarak reaksiyon hızını yükseltirler ve Geçiş Hali Teorisi olarak adlandırılan aktivasyon enerjisini düşürürler. Geçiş Hali Teorisinde, katalizlenmiş bir reaksiyonun aktivasyon entropisi katalizlenmemiş reaksiyona göre genellikle daha düşüktür. Çünkü geçiş hali translyasyon (öteleme), serbestlik kaybı nedeniyle katalizör yüzeyi üzerinde sabitlenir (şekil 1.3). Sonuç olarak, moleküler çarpışmalar geçiş durumuna varmak için gerekli olan enerjiye sahiptirler (Metin 2010). Bu nedenle katalizörler, kinetik bir bariyer tarafından yavaşlayan başka bir deyişle bloke olan reaksiyonları etkinleştirebilirler. Ancak, gözlenen aktivasyon enerjisi terimi ($E_{gözlenen}$) genellikle çok basamaklı katalitik bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi için kullanılır. Çünkü bu tür reaksiyonlarda yan ürün eldesi için birçok yol ve bu yüzden de sıcaklık tarafından etkilenen birçok hız sabiti ($k_{gözlenen}$) vardır. $E_{gözlenen}$, bu hız sabitlerinin kombinasyonudur. Katalizörler reaksiyon derecesini değiştirmezler. Tersinir reaksiyonun her iki yöndeki hızını etkilediği için katalizörler, reaksiyonun kimyasal dengesi üzerinde etkiye sahip değildirler. Eğer bir katalizör dengeyi değiştirirse, o zaman katalizör reaksiyon esnasında tükenmiştir ve o artık bir reaktiftir. Bir katalizörün aktivitesi çevrim sayısı (TON) ile katalitik verimi ise çevrim frekansı (TOF) ile açıklanabilir (Metin 2010).



Şekil 1.3. X,Y'ın Z'yi verdiği varsayılan bir ekzotermik kimyasal reaksiyonda bir katalizörün etkisini gösteren genel potansiyel enerji diyagramı. Katalizör varlığı düşük bir aktivasyon enerjisiyle farklı bir reaksiyon yolu başlatır (kırmızı renkli reaksiyon). Son ürün ve tüm termodinamikler aynıdır.

1.3. Geçiş metal nanopartiküllerinin hazırlanması

Geçiş metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılır. Fiziksel yöntem ile geniş parçacık boyutlu (>10 nm), zayıf dağılımlı nanopartiküller oluşur ve bu nanopartiküller yeniden üretilmediğinden tekrarlanabilir katalitik aktivite vermez (Willner ve Mandler 1989). Bu nedenle parçacıkların boyutunu kontrol etmek için kimyasal yöntemler daha uygundur. Kimyasal yöntemlerle nanopartiküller 5 yolla elde edilebilir:

1- Geçiş metali komplekslerinin kimyasal indirgemesi (Bönneman ve Richards 2001; Crooks ve 2001; Fu ve ark., 2002; Narayanan ve El-Sayed 2004),

2- Termal, fotokimyasal veya sonokimyasal ayrışma (Esumi ve ark., 1989; Tano ve ark., 1989; Esumi ve ark., 1990; Suslick ve ark., 1991; Esumi ve ark., 1992; Dhas ve Suslick 2005),

3- Organometalik ayrışma (Duteil ve ark., 1993),

4- Metal buhar sentezi (Cardenas-Trivino ve ark., 1989; Habdas ve ark., 1989; Klabunde ve ark., 1989),

5- Elektrokimyasal indirgeme (Helbig ve ark., 1996; Reetz ve ark., 1996; Quaiser ve ark., 1996)

Bugün, geçiş metal nanopartiküller alanında en önemli amaç geleneksel asıltı partiküllere karşı tekrarlanabilir modern nanopartiküllerin sentezlenmesi ve geliştirilmesidir. İyi bir nanopartikülün parçacık boyutu 1-10 nm arasında, sentezi tekrarlanabilir, iyi tanımlanabilmeli, izole edilebilir ve çözülebilir olmalıdır (Feldheim ve Foss, 2002).



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % 2), Amonyak Boran (AB, % 97), aktif karbon (C) alındı. Deneylerde kullanılan kimyasallar, Merck ve Sigma-Aldrich gibi firmalardan satın alındı. Bütün işlemlerde saf su kullanıldı. Saf su, musluk suyundan cihazdan geçirilerek saflaştırma işlemi yapıldı. Deneylerde kullanılan cam malzemeler asetonla temizlenerek saf suyla yıkandı. Yıkama işleminin ardından cam malzemeler 100 °C'ye ayarlanmış fırında kurutuldu.

2.1.2. Deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Nüve FN 300 marka etüv (0-2500C)
- Mido/2/AL marka etüv (0-2500C)
- Heidolph MR 3002 marka mağnetik ısıtıcılar

Bakır nanokümlerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

TEM analizleri, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

- Hitachi TEM

XPS analizi, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

- Specs-Flex

XRD analizi, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Geliştirme merkezi laboratuvarında;

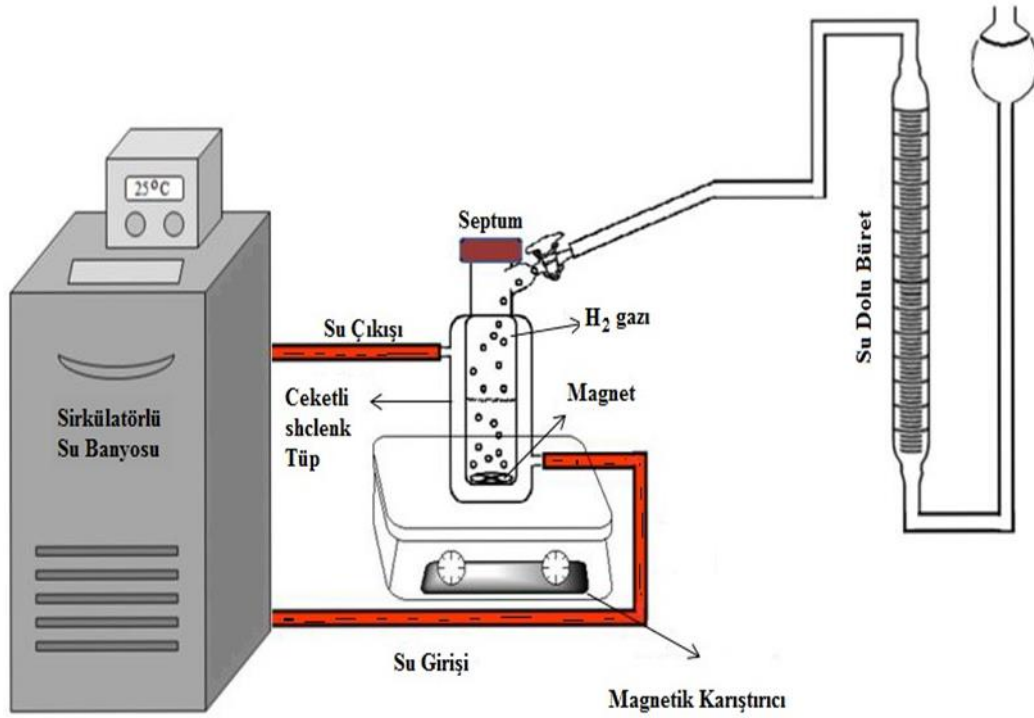
ES analizi, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

-Apilent7800, ICP-MS

2.2. Yöntem

2.2.1. Cu(0)/C Nanokatalizörünün hazırlanması ve tanımlanması

Katalizörün % 2 lik Cu(II) içermesi için $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan 7,64 mg alınarak 5 mL suda çözüldü. Daha sonra 140 mg aktif karbon (C) tartılarak karışıma eklendi ve ağzı kapalı olarak 2 saat 700 rpm de karıştırıldı. Böylece bakır metalinin C katı destek malzemesinin yüzeyine emdirilmesi sağlandı. Bu süre sonunda metalin indirgenmesi için Metal/İndirgeyici etken (metal/ NaBH_4) mol oranı 15 olacak şekilde NaBH_4 tartılarak 1 ml suda çözüldü ve damla damla ilk karışıma ilave edildi. Muhteva 40 dakika karıştırılarak indirgenme işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzülür ve 3x10 mL saf su ile iyice yıkandıktan sonra 150 °C'ye ayarlanmış vakumlu etüvde 45 dakika bekletilerek kurutuldu. Hazırlanan bu malzeme amonyak boranın (AB) hidroliz tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve gaz çıkış hızları ve dönüşümleri incelenerek bakır metali nanokümlerinin katalitik etkinliği belirlendi. Hazırlanmış olan heterojen katalizörün tanımlanmasında ileri analitiksel yöntemler (ICP-OES, XRD, XPS, TEM) kullanıldı. Bu yöntemlerin kullanım amaçları ise sırasıyla ICP-OES: kütlece % metal yüklenmesinin hesaplanması, XRD: metal kompleksini ve metal katalizörünü taşıyacak olan destekleyici malzemenin her iki işlem sonrası kristal yapısının kontrol edilmesi, TEM: katalitik malzemelerin yüzeyinde bulunan metallerin parçacık büyüklüğünün tespiti, XPS; metalin indirgenme sonrası yükseltgenme basamağının incelenmesi ve yüzey kompozisyonunun belirlenmesi.



Şekil 2.1. AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.

2.2.2. Cu/C Nanokatalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin amonyak-boranın derişimine bağılı olarak incelenmesi

Amonyak boran miktarının AB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için katalizör miktarı sabit tutularak AB miktarları 50 mM, 75 mM, 100 mM, 125 mM miktarlarının katalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg (1.73 mM) Cu(II)/C Şekil 2.1'deki sistemdeki ceketli Schlenk tüpü içerisine konuldu ve üzerine 9 mL saf su ilave edildi. Schlenk içerisine magnet konularak sirkülatörün sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlandı. Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 100 mg AB (100 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 AB miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

2.2.3. Cu/C katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör derişimine bağlı olarak incelenmesi

Katalizör miktarının AB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; AB miktarı sabit tutularak Cu(0)/C katalizörünün 1.30 mM, 1.73 mM, 2.16 mM, 2.59 mM konsantrasyonlarda katalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg (1.73 mM) Cu(II)/C Şekil 2.1' deki sistemde ceketli Schlenk içerisine konuldu ve üzerine 9 mL saf su konuldu. Schlenk'e mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karışırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 31.82 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik karışırıcı 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 de aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

2.2.4. Cu/C katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Sıcaklık değişiminin AB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı ve AB miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit bir değerde alınarak farklı sıcaklıklar olan 25, 35, 45, 55 ve 65 °C'deki katalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg (1.73 mM) Cu(0)/C Şekil 2.1'deki sistemdeki ceketli schlenke konuldu ve üzerine 9 mL saf su konuldu. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karışırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 31.82 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik karışırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. 35 °C ve diğer sıcaklıklarda sirkülatör istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra katalizör Schlenke konulup üzerine 9 mL saf su eklendikten sonra termal denge sağlanabilmesi için 700 rpm'de 10 dk boyunca karışırıldı. Diğer sıcaklıklar için de aynı prosedür uygulanarak her defasında sirkülatörün sıcaklığı çalışılacak sıcaklığa ayarlanarak Cu/C katalizörünün sıcaklığa bağlı katalitik etkinliği incelendi.

2.2.5. Cu/C katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği

150 mg (2.59 mM) Cu(0)/C Şekil 2.1'deki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 9 mL saf su ilave edilerek Schlenke magnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 31.82 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik 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 45 dakika bekletildikten sonra katalizör miktarı tartılıp not edildikten sonra Şekil 3.1'deki sisteme konularak daha önce uygulanan prosedür toplam katalitik çevrim sayısı 5 olacak şekilde aynen uygulandı.

2.2.6. Cu/C katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde recycle deneyi

100 mg (1.73 mM) Cu(0)/C Şekil 2.1'deki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 9 mL saf su ilave edilerek Schlenke magnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 31.82 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Gaz çıkışı sonladıktan sonra karıştırıcı durdurulup septum açılarak büretteki gaz boşaltıldıktan sonra 31.82 mg AB (100 mM) 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 prosedürle 3 çevrim daha yapılarak katalizörün 5 çevrimdeki katalitik etkinliği incelendi.

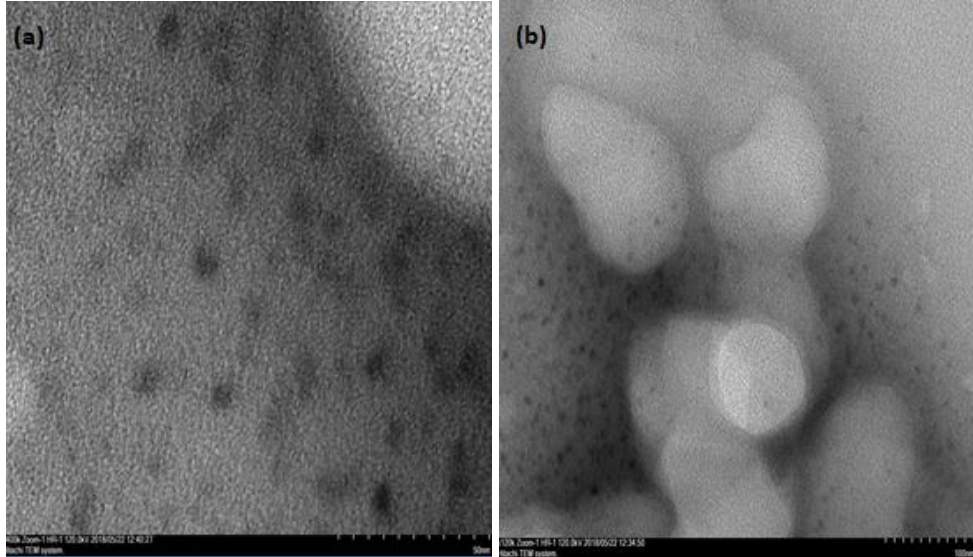


3. BULGULAR

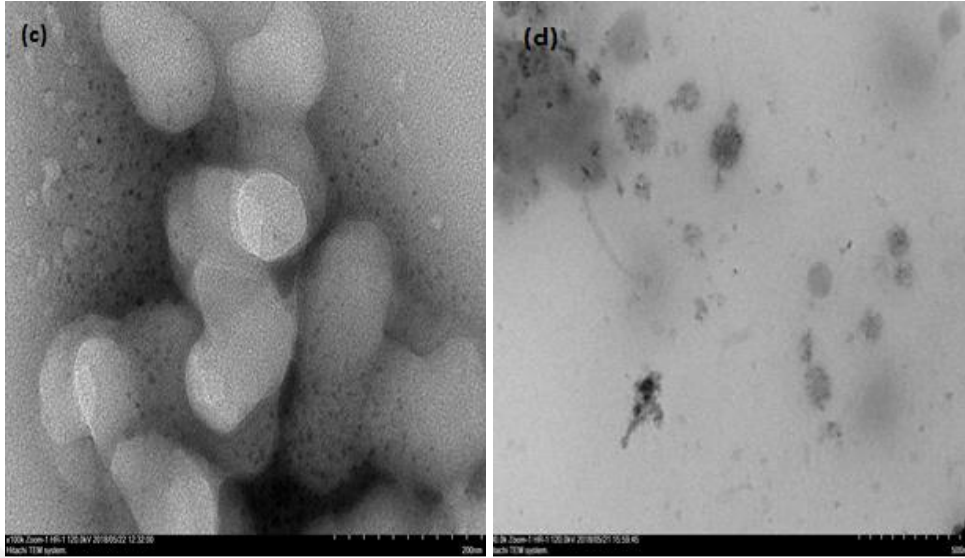
3.1. Bakır(II) nanopartiküllerinin sentezi ve tanımlanması

Aktif karbon (C) üzerine bakır(0) nanoküpleri; sulu fazda bakır(II) tuzunun katı yüzeyine depolanması ve daha sonra tepkime sırasında (*in-situ*) amonyak-boran kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Bakır(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 ve XRD gibi analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır.

Hazırlanan katalitik malzemeyi tanımlamak amacıyla ilk olarak Cu nanopartiküllerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizi TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) kullanılarak yapıldı. Şekil 3.1 de ve 3.2 de bakır nanopartiküllerinin, hidroliz tepkimesinden sonra alınan ve farklı ölçeklerdeki (50 nm, 100 nm, 200 nm ve 500 nm) TEM görüntüleri verilmektedir.

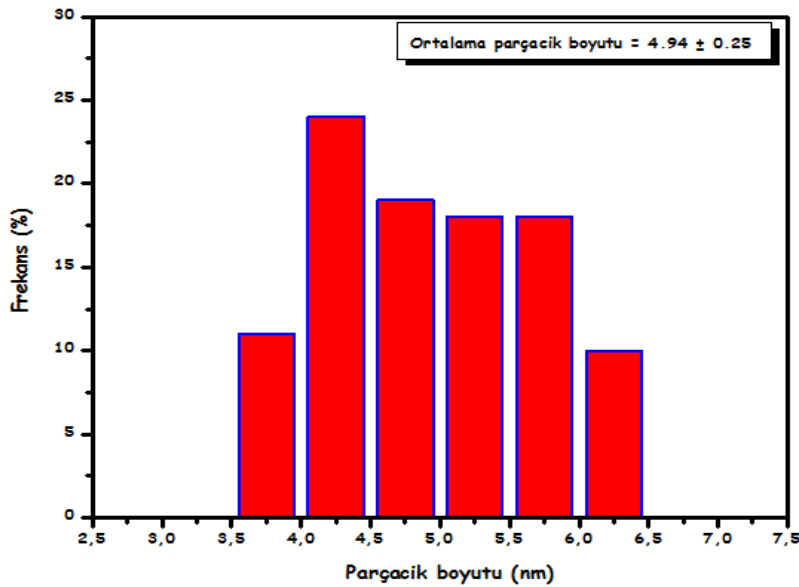


Şekil 3.1. Aktif karbon yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin (a) 50 nm ve (b) 100 nm ölçekli TEM görüntüleri.



Şekil 3.2. Aktif karbon yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin (c) 200 nm ve (d) 500 nm ölçekli TEM görüntüleri.

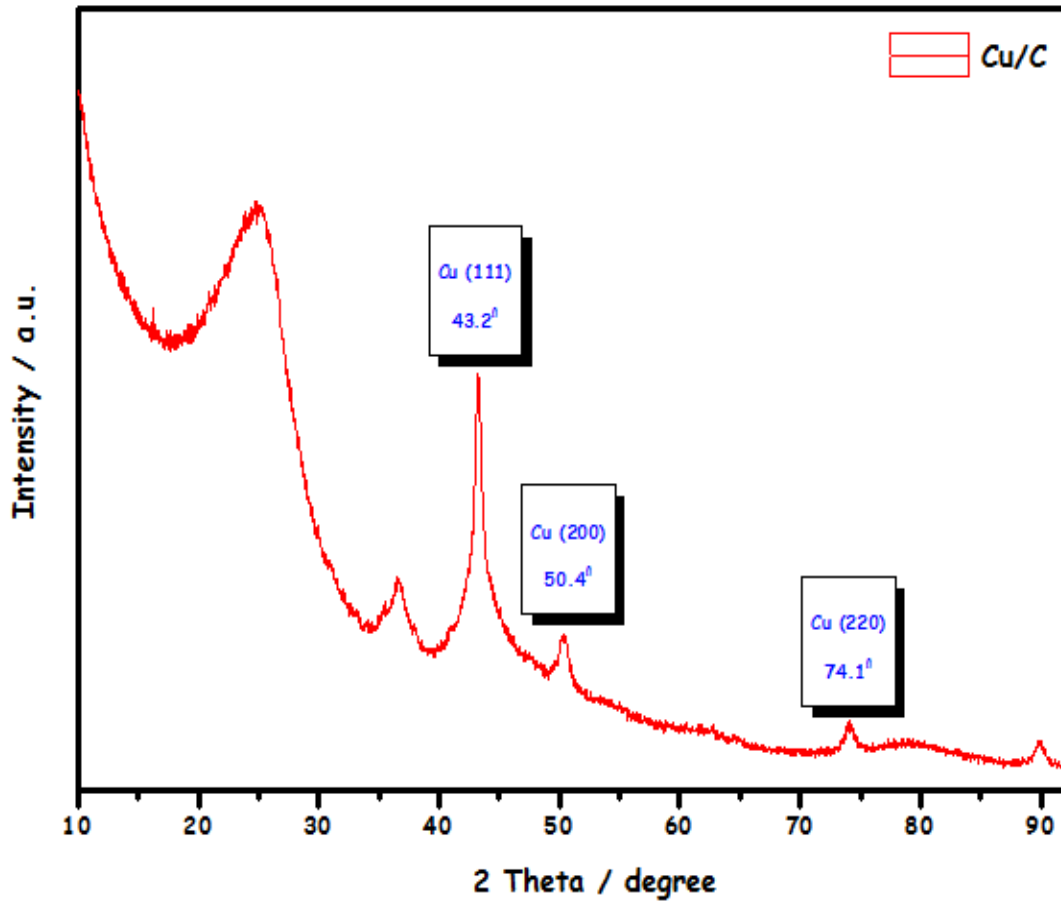
Şekilde verilen TEM görüntülerinde görülen Cu(0) nanopartiküllerinin boyutları yaklaşık 100 tane parçacık tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak Şekil 3.3'te verilen parçacık boyut histogramı oluşturulduğunda, Cu/C için ortalama parçacık boyutu 4.94 ± 0.25 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.3. Aktif karbon yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin parçacık boyut analizine ilişkin histogram.

Aktif karbon yüzeyine tutturulan bakır metali miktarının tespitini yapmak amacıyla ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi) yöntemi kullanıldı. TEM görüntülerinden bakır nanopartiküllerinin oluştuğu görülmüş ve ICP-OES analizi ile hazırladığımız bu katalitik malzemedeki Cu yoğunluğunun kütlece % 1.10 olduğu tespit edilmiştir.

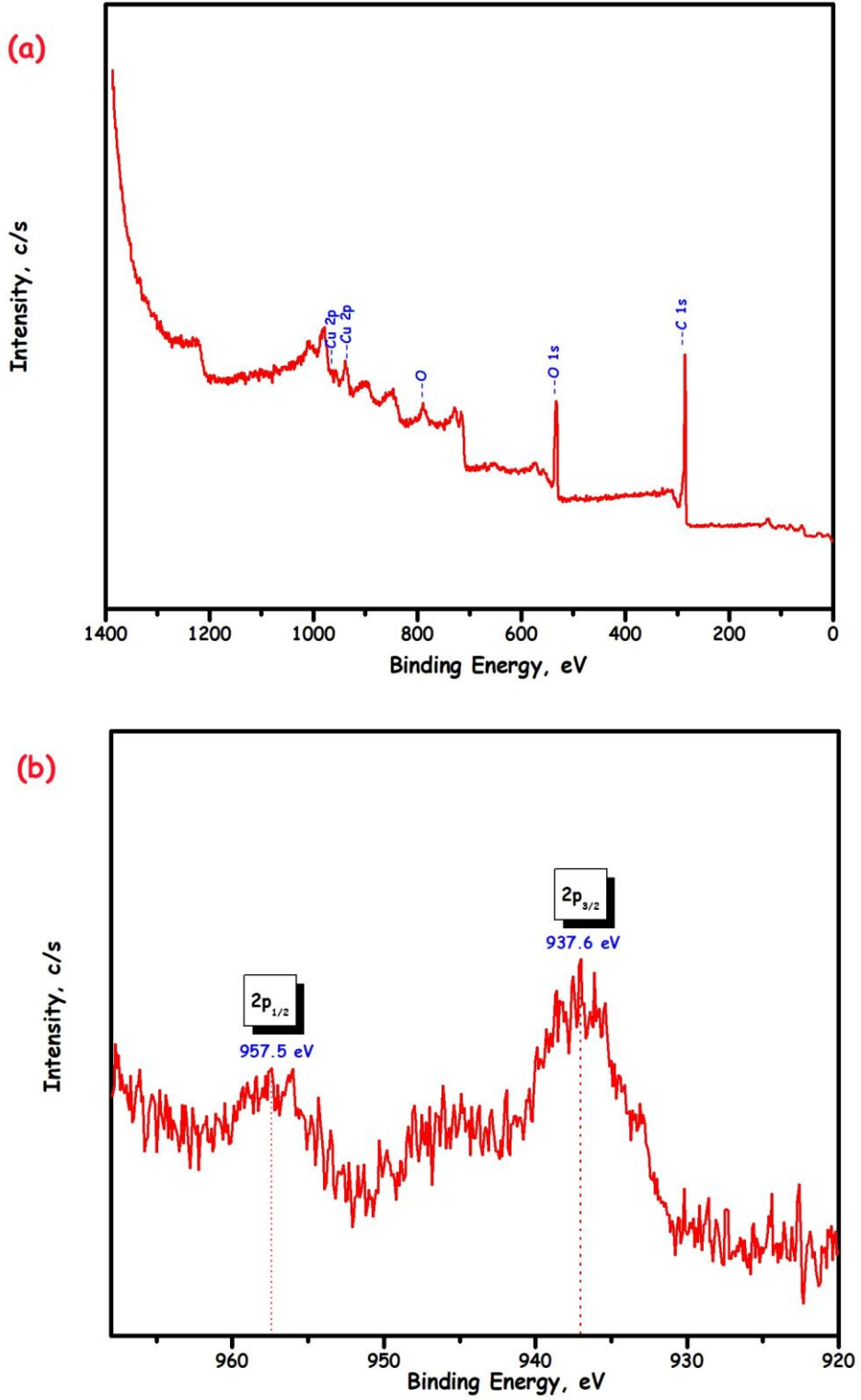
Metal nanokümlerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi ve metal nanokümlerinin kristalğinin tespiti için yapılan XRD analizine ait desen Şekil 3.4'te verilmiştir. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Cu elementine ait (111), (200) ve (220) yansıma pikleri Cu/C yapısındaki katalitik malzemede bazı değişikliklere uğradığı görülmüş ve bu durumun kaynakçada verilen fiziksel Cu/C nanokümleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 3.4. Cu/C nanokatalizörüne ait XRD deseni.

Cu/C katalizöründeki Cu metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Şekil 3.5 (a)'da verilen genel tarama modundaki XPS spektrumunda hem katı destek malzemesine ait elementler hem de Cu elementinin fotopikleri açık bir biçimde görülmektedir. Aktif karbon(C) yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin Cu 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu da Şekil 3.5 (b)'de verilmektedir. Spektrumda 937.6 eV ve 957.5 eV bağlanma enerjilerinde ortaya çıkan fotopiklerin sırasıyla Cu(0) 2p_{3/2} ve Cu(0) 2p_{1/2} elektronlarına ait olduğu değerlendirilmektedir (Sanyal ve Jagirdar, 2012).

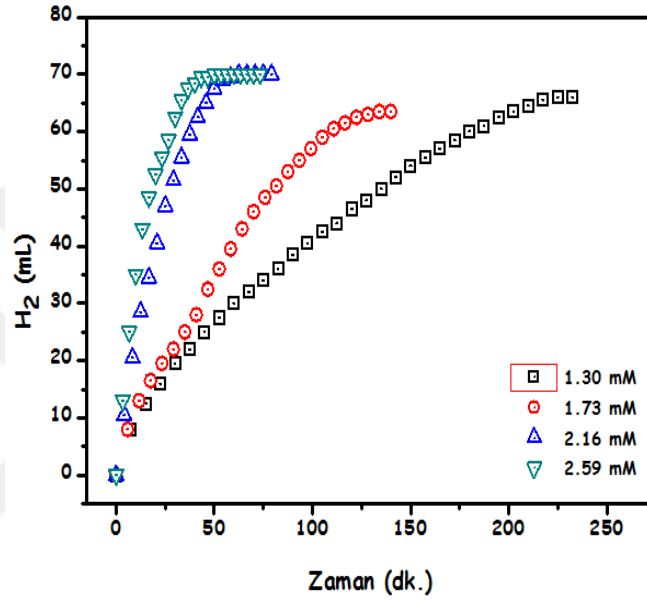




Şekil 3.5. Aktif karbon(C) yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin genel tarama (a) ve Cu 2p bölgesine ait yüksek çözünürlük modundaki XPS spektrumları.

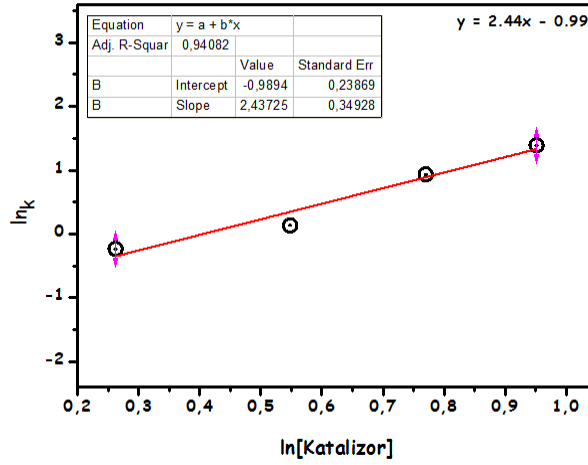
3.2. Cu/C Katalizörlüğünde Amonyak-boranın Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları ve Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki katalizörün, katalitik tepkimeye etkisini anlamak için 1.30 mM, 1.73 mM, 2.16 mM, 2.59 mM derişimlerindeki Cu/C katalizörleri hazırlanmış ve her bir derişim için açığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana karşı grafiğı Şekil 3.6'da verilmiştir.



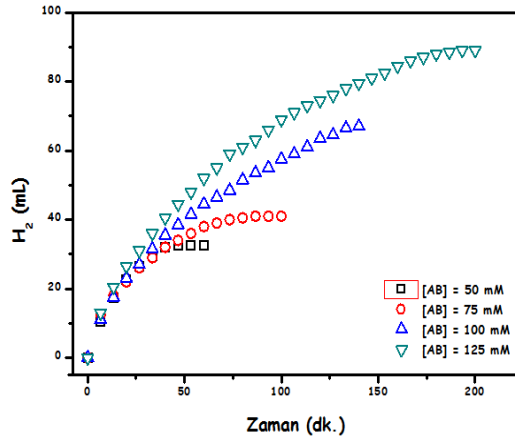
Şekil 3.6. 1.30 mM, 1.73 mM, 2.16 mM ve 2.59 mM Cu ile $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de katalizlenen 100 mM AB'nin hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H_2 gazı miktarı.

Şekil 3.6'daki grafikten her bir Cu/C katalizör derişimi için hız hesaplandı ve $\ln(k)$ 'ya karşı $\ln[\text{katalizör}]$ grafiğı çizildi. Şekil 3.7'den de anlaşılacağı üzere çizilen eğrinin doğrusal olduğu görüldü. Bu eğrinin eğimi hesaplandığında eğimin yaklaşık olarak 2.44 olduğu görülmüştür. Bu eğim değeri Cu/C katalizörlüğünde gerçekleşen AB hidrolizinin, katalizör derişimi açısından 2.44 dereceden ilerlediğini göstermektedir.



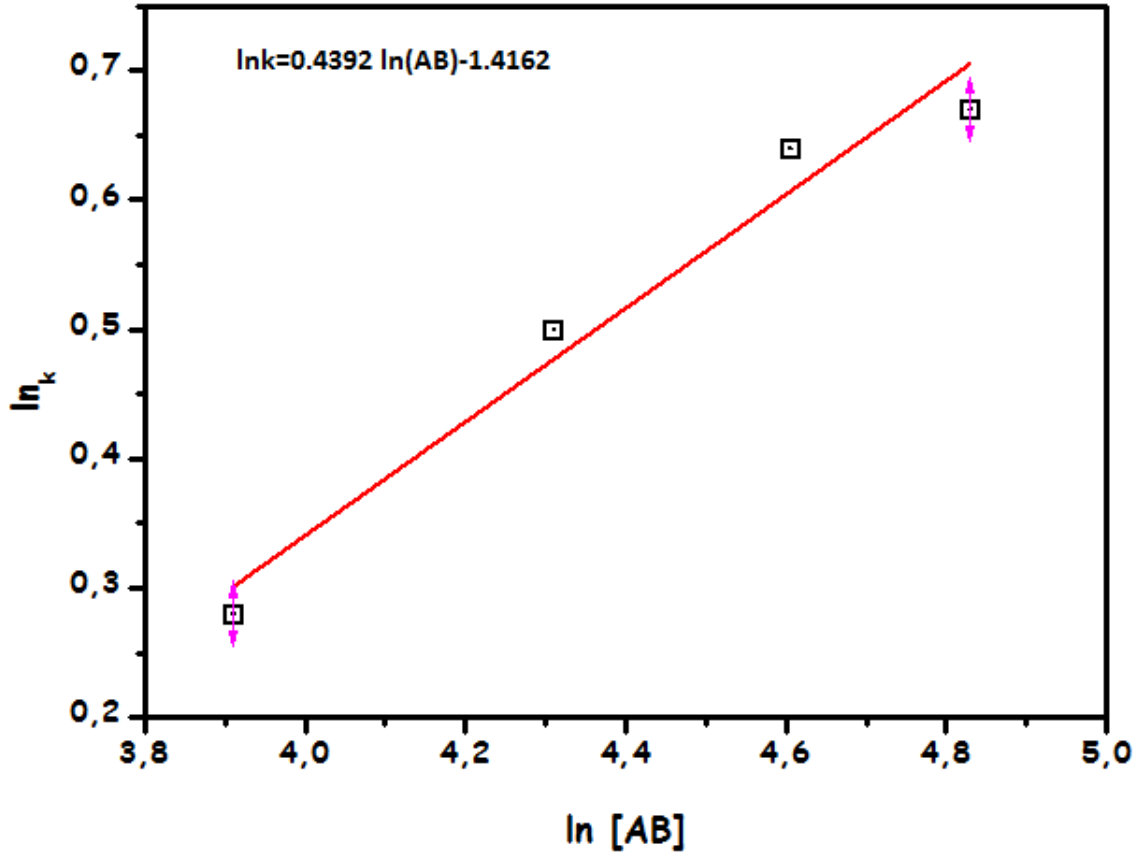
Şekil 3.7. Her bir Cu derişimi için hesaplanan hızı karşı her bir Cu derişiminin logaritmik eğrisi.

Ayrıca, amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki AB'nin katalitik tepkimeye etkisini anlamak için 50 ile 125 mM derişim aralığındaki AB çözeltisi hazırlanmış ve her bir AB derişimi için açığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana karşı Şekil 3.8'de verilmiştir.



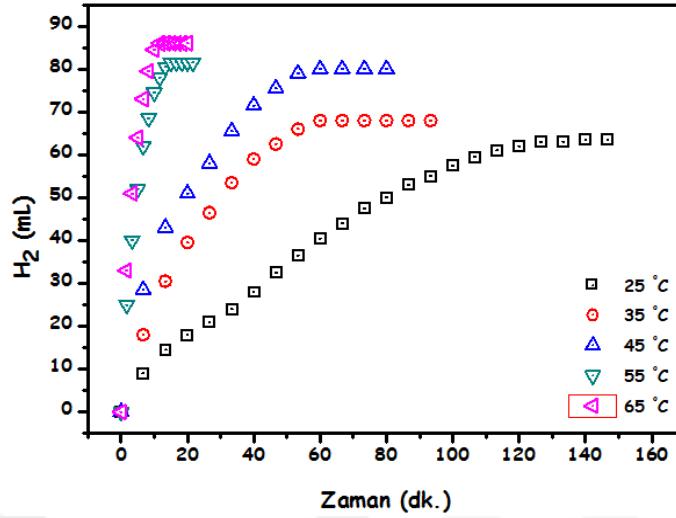
Şekil 3.8. 1.73 mM Cu katalizörlüğünde 25.0 ± 0.5 °C'de katalizlenen AB derişimlerinin hidrolizi için zamana bağlı açığa çıkan H_2 gazı miktarını gösteren grafik.

Şekil 3.8'deki her bir Cu/C derişimi için hız hesaplandı ve $\ln(k)$ 'ya karşı $\ln[AB]$ eğrisi çizildi. Şekil 3.9'dan da anlaşılacağı üzere çizilen eğrinin doğrusal olduğu görüldü. Bu eğrinin eğimi hesaplandığında eğimin yaklaşık olarak 0.44 olduğu görülmüştür. Bu eğim değeri Cu/C katalizörlüğünde gerçekleşen AB hidrolizinin, AB derişimi açısından 0.44 dereceden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 3.9. Farklı derişimlerde AB kullanılarak Cu/C ile katalizlenen AB'nin hidroliz tepkimesine ait başlangıç hızlarının AB derişimine karşı logaritmik grafiği.

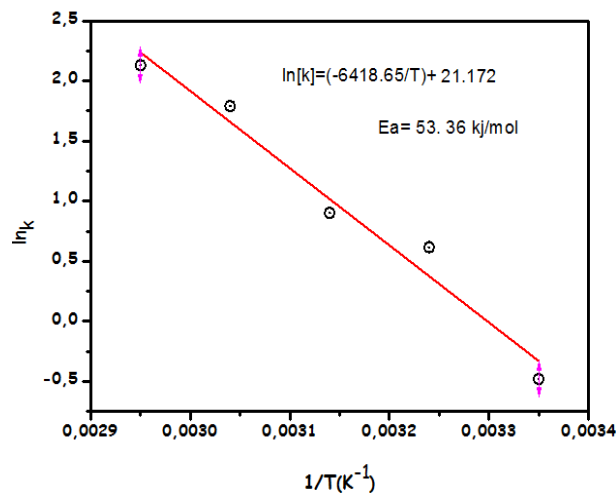
Kinetik çalışmaların son bolumunde kullanılan, katalizor (1.73 mM Cu/C) ve AB derişimleri (100 mM) sabit tutularak sıcaklığın katalitik tepkime hızına etkisini anlamak amacıyla, AB'nin hidrolizi beş farklı sıcaklık değerleri (25 C, 35 C, 45 C, 55 C, 65 C) için tekrarlandı. Her bir sıcaklık değerleri için zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Farklı sıcaklıklarda 1.73 mM Cu katalizörlüğünde 100 mM AB hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H₂ gazı miktarının grafiği.

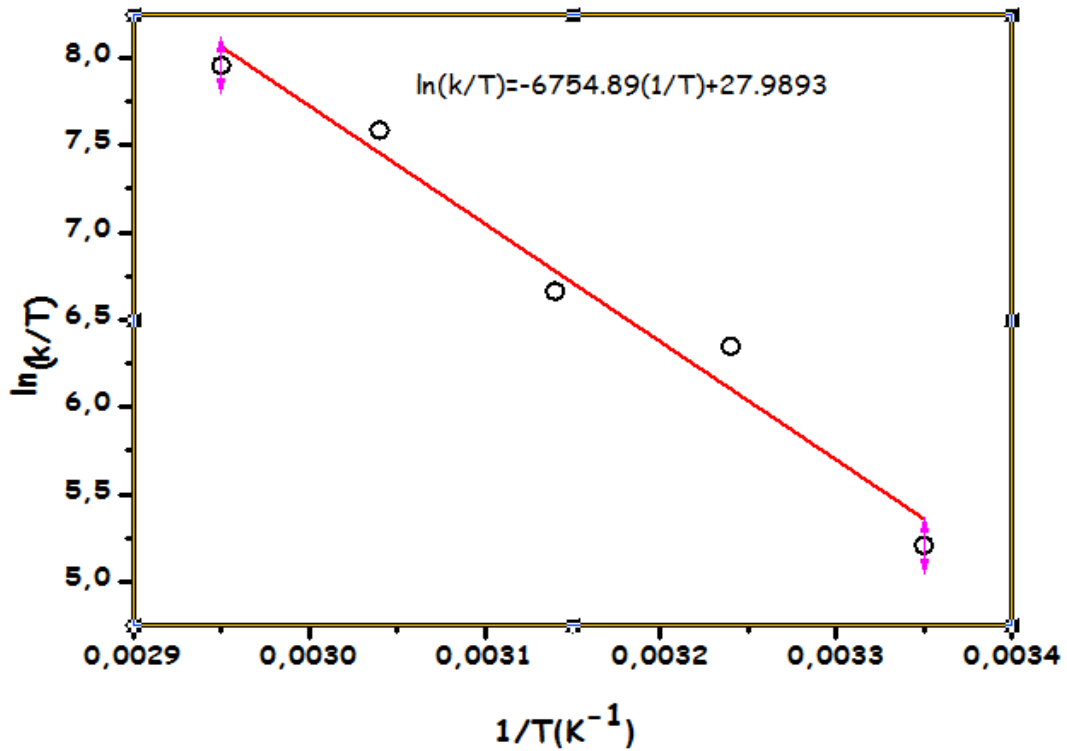
Şekil 3.10'daki her bir sıcaklık değerine karşılık gelen gözlenen hız sabiti (k) değeri hesaplandı. Farklı sıcaklık değerlerinden alınan sonuçlar, aşağıda verilen Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarla aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) ve aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger) bulundu.

Arrhenius denklemi olan $k = Ae^{-E_a/RT}$ denkleminin logaritması alınıp $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ değerleri kullanılarak Şekil 3.11'deki Arrhenius eğrisi elde edildi. Bu eğrinin eğimi $(-6418.65) -E_a/RT$ ifadesinde yerine yazıldığında bu katalitik tepkime için aktivasyon enerjisinin (E_a) = 53.36 kJ/mol olduğu görüldü.



Şekil 3.11. Arrhenius eğrisi ($\ln k$ 'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ (K^{-1})).

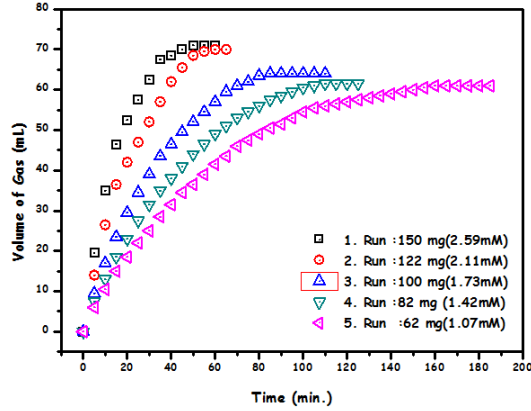
Ayrıca $\ln(k/T) = (-\Delta H^\ddagger/RT) + \ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$ olarak bilinen Eyring-Polanyi denkleminden yola çıkarak $\ln(k/T)$ 'ye karşı $1/T$ değerleri kullanılarak çizilen Şekil 3.12'deki Eyring eğrisi denkleminden de diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) ve aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger) hesaplandı. Eğrinin eğimi $-\Delta H^\ddagger/R$ ifadesinden $\Delta H^\ddagger = 56.15$ kJ/mol ve eğrinin kayma değeri $\ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$ ifadesinden $\Delta S^\ddagger = 35.15$ J/mol.K olarak hesaplandı. Bu ifadedeki k_b ve h , sırasıyla Boltzman ve Planck sabiti olarak bilinen 1.38×10^{-23} J/K ve 6.626×10^{-34} J/s değerlerine sahiptir.



Şekil 3.12. Eyring Eğrisi ($\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ (K⁻¹)).

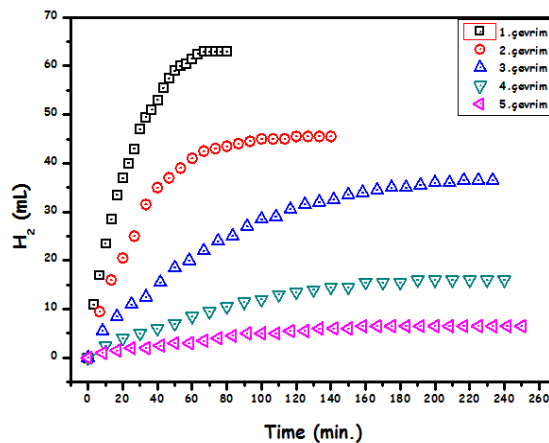
Cu/C katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 5 katalitik çevrim sonunda zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği Şekil 3.13'te verilmiştir. Bu grafikten 1. katalitik çevrim sonucunda başlangıç TOF değeri 367.405 sa⁻¹, 5. katalitik çevrim sonucundaki TOF değeri 190.49 sa⁻¹ olarak hesaplandı. Böylece 1. katalitik çevrimden 5. 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 3.13. Tekrar kullanılabilirlik deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.

Cu/C katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde recycle deneyinde 5 defa AB eklenmesi sonucu zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği Şekil 3.14'te verilmiştir. Bu grafikten, birinci ekleden beşinci eklemeye doğru zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiğinin eğiminin azaldığı ve buna bağlı olarak birinci eklemeye 367.405 sa^{-1} olan TOF değerinin beşinci eklemeye 190.49 sa^{-1} olarak hesaplandı. TOF değerinin ve grafiğin eğiminin azalmasının sebebi; birinci ekleden başlayarak beşinci eklemeye doğru ilerleyen eklemelerde katalizör yüzeyinin kapanmasından dolayı katalizörün etkinliğini gittikçe kaybetmesi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.14. Recycle deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.

Ayrıca bütün bu kinetik çalışmalara ek olarak AB'nin katalitik hidrolizinde kullanılan destek malzemesi olan C, AB'nin hidrolizinde herhangi bir etkinlik gösterip göstermediğine bakıldı. Bu amaçla kinetik çalışmaların yapıldığı Schlenk içerisine 140 mg C, 10 mL su ile 100 mM AB eklendi. Reaksiyon başlatıldıktan saatler sonra bile herhangi bir etkinlik gözlenmedi. Bu sonuç, yaptığımız çalışmalarda kullanılan destek malzemesinin hidroliz tepkimesine herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Çalışmalarımızda kaydettiğimiz bütün ölçüm değerleri C ile kararlaştırılmış Cu(0) nanopartiküllerine aittir.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tezle yapılan çalışmada, karbon destek maddesi üzerine tutturulan bakır(0) nanokümelerinin amonyak boran hidrolizindeki katalitik etkinlik, katalitik çevrim sayısı, recycle ve tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler dikkate alınarak analitik işlemler yapıldı.

Yapılan analitik işlemler sonucunda bilimsel olarak elde edilen veriler maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır.

- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu sulu fazda çözülerek aktif karbona tutturularak amonyak boranın hidroliziyle hidrojen üretimi sağlandığı görülmüştür.
- Katı destek maddesi üzerine tutturulmuş bakır(0) nanoküpleri; XRD (X-Işınları Kırınımı), XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopu) ve ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tamamlanmıştır.
- Cu/C metal nanokümelerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizini yapmak üzere farklı değerlerde TEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda TEM görüntüleri kullanılarak histogram oluşturulmuştur. Oluşturulan histogramda ortalama parçacık büyüklüğü 4.94 nm olarak bulunmuştur.
- Cu/C katalizöründeki Cu metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Şekil 3.5 (a)'da verilen genel tarama modundaki XPS spektrumunda hem katı destek malzemesine ait elementler hem de Cu elementinin fotopikleri açık bir biçimde görülmektedir. Aktif karbon(C) yapısında kararlı hale getirilmiş Cu(0) nanopartiküllerinin Cu 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu da Şekil 3.5 (b)'de verilmektedir. Spektrumda 937.6 eV ve 957.5 eV bağlanma enerjilerinde ortaya çıkan fotopiklerin sırasıyla Cu(0) 2p_{3/2} ve Cu(0) 2p_{1/2} elektronlarına ait olduğu değerlendirilmektedir (Sanyal ve Jagirdar, 2012). Ayrıca XRD analizi ile metal nanokümelerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek

malzemesinin Kristal yapısının incelenmesi yapılmıştır.. XRD deseninden de (Şekil 3.4'ten de anlaşılacağı üzere bakır metaline ilişkin sırasıyla 43.2° 50.4° ve 74.1° sinyaller Cu(111),Cu(200) ve Cu(220) yüzeylerine yorumlanabilir (Chen ve Wu., 2000)

- Elde edilen katalitik malzemenin amonyak boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği; tekrar kullanılabilirlik ve katalitik çevrim sayısı (TOF) gibi parametreler yardımıyla incelenmiştir. Cu/C yapısında kararlaştırılmış Cu(0) nanokümlerin başlangıç TOF değeri 367.405 sa⁻¹ olarak bulunmuştur. Kararlı hale getirilen nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 5 katalitik çevrim yapılmıştır. Bu çevrimler sonucunda etkinliğin azaldığı görülmüştür.
- Cu/C katalizörüyle katalizlenen amonyak boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinde, aktivasyon parametrelerinin ve hız ifadesinin belirlenmesi için farklı katalizör-substrat derişimlerde farklı sıcaklıklar kullanılarak kinetik çalışmaları yapılmıştır. Cu/C ile katalizlenen amonyak boranın dehidrojenlenmesi katalizör derişimine göre 2.44 dereceden ilerlediği yapılan kinetik çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.
- Cu/C katalizörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen amonyak boranın hidrolizinin aktivasyon enerjisi ($E_a = 53.36$ kJ/mol) , aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 56.15$ kJ/mol) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = 35.15$ J/mol.K) olarak hesaplanmıştır. Eyring-Polanyi denkleminde hareketle hesaplanan ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger değerleri, katalitik tepkimenin ayrışmalı mekanizmayla oluştuğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2003. USA DOE Report. <https://www.energy.gov/management/downloads/us-department-energy-2003-annual-report>. Erişim tarihi: 18.09.2018.
- Anonim, 2005. USA Energy Report. <https://www.energy.gov/ig/listings/calendar-year-2005>. Erişim tarihi: 18.09.2018.
- Al-Kukhun, A., Hwang H-T., Varma A., 2013. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. *Int. J. Hydr. Energy*, **38**: 169-179.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Kelly, MT., Petillo, PJ., Binder, M., 2000. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *J. Power Sources*, **85**: 186-189.
- Amendola, SC., Sharp-Goldman, SL., Janjua Saleem, M., Spencer, NC., Kelly, MT., Petillo, PJ., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**: 969-975.
- Amendola, SC., Sharp-Goldman, SL., Saleem Janjua, M., Kelly, MT. ve Petillo, PJ., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator: Aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources*, **420**: 302-304.
- Andreas Züttel., Andreas Borgschulte., Louis Schlapbach., 2008. Hydrogen As A Future Energy Carrier. *Book Review*, **3**: 343-344.
- Anthonsen, T., 1999. *Reactions Catalyzed by Enzymes In Applied Biocatalysis*, **2**. Harwood Academic Publishers, UK.
- Bossel, U., Eliasson, B. and Taylor, G., 2005. *The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?, Final Report*, 1-36.
- Bönneman, H., Braun, G.A., 1996. Enantioselective hydrogenations on platinum colloids, *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 35-42.
- Can, H., 2013. *Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Chandra, M., Xu, Q., 2006. A high performance hydrogen generation system: Transition metal catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia borane. *J. Power Sources*, **156**: 190-194.
- Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K.L., 2002. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature*, **420**: 302.
- Crooks, R.M., Zhao, M., Sun, L., Chechik, V., Yeung, L.K. 2001. *Acc. Chem. Res.*, **34**: 181-195.
- Çalışkan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S., 2010. Zeolite confined rhodium(0) nanoclusters as highly active, reusable and long-lived catalyst in the methanolysis of ammonia borane, *Appl. Catal. B : Environ.*, **93**: 387-394.
- Dhas, N.A., Suslick, K.S., 2005. Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 2368-2380.
- Dixon, DA. ve Gutowski, MJ., 2005. Thermodynamic properties of molecular borane amines and the $[\text{BH}_4^-][\text{NH}_4^+]$ salt for chemical hydrogen storage systems from AB initio electronic structure theory, *J. Phys. Chem. A*, **109** (23): 5129-5135.

- Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C. Bradley, J.S., 1993. Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives, *Chem. Mater.*, **5** (3): 341-347.
- Esumi, K., Tano, T., Torigoe, K., Meguro, K. J., 1992. Preparation of organopalladium sols by thermal decomposition of palladium acetate. *Colloid Interface Sci*, **149**: 295.
- Feldheim, D. R., Foss Jr C.A., 2002. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications.*, New York, USA.
- Fu, X., Wang, Y., Wu, N. ve Gui, L., 2002. Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized pt colloid, *Langmuir*, **18**: 4619-4624.
- Gates, B. C., Catalytic Chemistry; Academic Press: New York.
- Thomas, J. M., Thomas, W. J., 1992. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, New York, USA.
- Haile S.M., (2003). Fuel cell materials and components. *Acta Materialia.*, 51, 5981.
- Hydrogen Energy, 2008. Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 3021.
- Jaska C. A., Temple K., Lough A. J., Manners I., 2003. Transition metal catalyzed formation of boron nitrogen bonds: Catalytic dehydrocoupling of amine borane adducts to form aminoboranes and borazines. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 9424-9434.
- Jiang, H. L., Singh, S. K., Yan, J. M., Zhang, X. B., Xu. Q., 2010a. Liquid-phase chemical hydrogen storage: Catalytic hydrogen generation under ambient conditions. *Chem. Sus. Chem.*, **3**: 541-549.
- Kang, X. D., Ma, L. P., Fang, Z., Gao, L., Luo, J., Wang, C., Wang, P., 2009. Promoted hydrogen release from ammonia borane by mechanically milling with magnesium hydride: a new destabilizing approach. *phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**: 2507–2513.
- Makowski, P., Thomas, A., Kuhn. P., Goettmann, F., 2009. Organic materials for hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorption in organic molecules. *Energy Environ. Sci.* **2**: 480-490.
- Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. and Sun, S., 2010. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 1468–1469.
- Narayanan, R., El-Sayed M.A., 2004. Effect of nanocatalysis in colloidal solution on the tetrahedral and cubic nanoparticle shape: electron-transfer reaction catalyzed by platinum nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 5726-5733.
- Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Outlook 2005. With projections to 2025, *US department of energy*.
- Orimo, S. I., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Zuttel, A., Jensen, C. M., 2007. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev.*, **107**: 4111–4132.

- Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J.R., Züttel, A., Jensen, C.M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.*, 107, 4111.
- Peng, B., Chen, J., 2008. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy Environ. Sci.*, 1: 479-483.
- Ramachandran, P.V., Gagare, P. D., 2007. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis and regeneration. *Inorg. Chem.*, 46: 7810- 7817.
- Rosi, N.L. Eckert, J., Eddaoudi, M. Vodak, D.T. Kim, J. O’Keeffe, M. Yaghi, O.M., 2003. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*, 300, 1127.
- Sanyal, U., Jagirdar, B.R., 2012. Metal and Alloy Nanoparticles by Amine-Borane Reduction of Metal Salts by Solid-Phase Synthesis: Atom Economy and Green Process. *Inorg. Chem.* 51 (23): 13023-13033.
- Schlapbach, L.; Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Manners I., 2010. Ammonia borane and related compounds as hydrogen donors. *Chem. Rev.*, 110: 4079-4124.
- Tano, T., Esumi, K., Meguro, K., 1989. Journal of colloid and interface science. *J. Colloid Interface Sci.*, 133: 530-571.
- Umegaki, T., Yan, JM., Zhang, XB., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Boron and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34: 2303.
- Van den Berg, A.W.C.; Arean, C.O., 2008. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chem. Comm.*, 668.
- Willner, I., Mandler, D., 1989. Characterization of pd-cyclodextrin colloids as catalysts in the photosensitized reduction of bicarbonate to formate. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1330.
- Xiong, Z. T., Yong, C. K., Wu, G. T., Chen, P., Shaw, W., Karkamkar, A., Autrey, T., Jones, M. O., Johnson, S. R., Edwards, P. P., David, W. I. F., 2008. High capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes. *Nat. Mater.*, 7: 138– 141.
- Xu, Q. ve Chandra, M., 2006. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature. *Journal of Power Sources.*, 163: 364-370.
- Zahmakiran, M., Özkar, S. 2009. Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime. *Appl. Catal. B-Environ.*, 89: 104-110.
- Zahmakiran, M., Özkar S., 2009a. Zeolite framework stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst for the hydrolysis of ammonia borane in air: Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89: 104-110.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2009b. Preparation and characterization of zeolite framework stabilized cuprous oxide nanoparticles. *Mater. Lett.*, 63: 1033- 1036.
- Zahmakiran, M.; Özkar, S. 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, 3: 3462-3481.
- Zerta, M., Schmidt, P.R., Stiller, C., Landinger, H., 2008. Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 3021-3025.

Züttel, A., Borgschulte, A., Schlapbach L., 2008. *Hydrogen as a Future Energy, Carrier*. Wiley- VCH, Weinheim.



ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında Muş'un Hasköy ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne yerleşti ve 2005 yılında mezun oldu. 2012 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi İdari ve Mali İşler Daire Başkanlığında memur olarak başladı ve hala görevine devam etmektedir. Ayrıca 2013 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: 21/11/2018

Tez Başlığı / Konusu: “Amonyak boranın hidrolizinden hidrojen üretimi için heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve tepkime kinetiğinin incelenmesi”

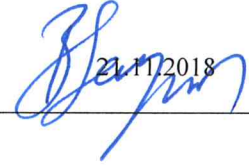
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 16 sayfalık kısmına ilişkin, 20/11/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 (bir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayımlar 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.


21.11.2018

Adı Soyadı: Bahtiyar SAYGIN

Öğrenci No:139102005

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. İzzet GENSOY
Enstitü Müdürü