

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

**MIL-101 METAL ORGANİK KAFES YAPISI KARARLI PALADYUM(0)
NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK-BORANIN
METANOLİZ TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nurdan CANER
DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

VAN-2018

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

**MIL-101 METAL ORGANİK KAFES YAPISI KARARLI PALADYUM(0)
NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK-BORANIN
METANOLİZ TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nurdan CANER

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2015-FBE-YL354** No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında, Nurdan CANER tarafından sunulan “**MIL-101 Metal Organik Kafes Yapısı Kararlı Paladyum(0) Nanokümelere: Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak-Boranın Metanoliz Tepkimesindeki Katalitik Performanslarının İncelenmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 01/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Feyyaz DURAP

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

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.

Nurdan CANER

ÖZET

MIL-101 METAL ORGANİK KAFES YAPISI KARARLI PALADYUM(0) NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK-BORANIN METANOLİZ TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

CANER, Nurdan
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN
Haziran 2018, 33 sayfa

Metal organik kafes yapısında kararlı Pd(0) nanokümelere (Pd@MIL-101) çözelti fazından emdirme-indirgeme yöntemiyle hazırlandı. Elde edilen Pd@MIL-101 malzemesinin tanımlanması ICP-OES, EA, P-XRD, XPS, DR-UV-vis, BFTEM, HRTEM, STEM-EDX ve N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılan tanımlama sonuçları bize ortalama parçacık boyutları 5.6 ± 2.2 nm olan Pd(0) nanokümelere MIL-101 yapısında oluştuğunu göstermiştir. Pd@MIL-101'in katalitik performansı, etkinlik ve kararlılık açısından uygun koşullar altında (25 °C'de) amonyak-boranın (NH₃BH₃) metanoliz tepkimesinde incelendi. Pd@MIL-101 katalizörü yüksek dönüşümde (>% 95) ve 1748 sa⁻¹ çevrim frekansı ile amonyak-boranın metanoliz tepkimesini katalizlediğini tespit ettik. Ayrıca, MIL-101 destekli paladyum nanokümelere sızma ve sinterleşmeye karşı oldukça kararlı olduğu bulundu, bu da Pd@MIL-101 katalizörünün etkinliğini kaybetmeksizin amonyak-boran metanoliz tepkimesinde tekrar kullanılabilir heterojen katalizör olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Amonyak-Boran, Metanoliz, MOF, Nanoküme, Paladyum.

ABSTRACT

MIL-101 METAL ORGANIC FRAMEWORK STABILIZED PALLADIUM(0) NANOCLUSTERS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC PERFORMANCE IN THE METHANOLYSIS OF AMMONIA-BORANE

CANER, Nurdan

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

June 2018, 33 pages

Palladium(0) nanoclusters stabilized by metal-organic framework (Pd@MIL-101) were prepared by wet-impregnation followed by simultaneous reduction with sodium borohydride at room temperature. The characterization of the resulting Pd@MIL-101 material was done by using multi-pronged analyses including ICP-OES, EA, P-XRD, XPS, DR-UV-vis, BFTEM, HRTEM, STEM-EDX and N₂ adsorption-desorption technique, which revealed that the formation of palladium(0) nanoclusters (5.6 ± 2.2 nm) within the framework of MIL-101 by keeping the host framework intact (Pd@MIL-101). The catalytic performance of Pd@MIL-101 in terms of activity and stability was demonstrated in the methanolysis of ammonia-borane (NH₃BH₃) under mild conditions (at 25 °C). We found that Pd@MIL-101 catalyst catalyzes the methanolysis of ammonia-borane at almost complete conversion (> 95%) with a turnover frequency value of 1748 h⁻¹ at room temperature. Moreover, the resulting palladium nanoclusters were found to be highly stable against leaching and sintering, which makes Pd@MIL-101 reusable heterogeneous catalyst without losing of significant activity in the methanolysis of ammonia-borane.

Keywords: Ammonia-Borane, Methanolysis, MOF, Nanocluster, Palladium.



ÖN SÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen tez çalışmamın ortaya çıkmasında büyük emeği olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a;

Tez çalışmam boyunca bana yardımlarını esirgemeyen Mehmet YURDERİ, Ahmet BULUT, İsmail Burak BAĞUÇ ve İlknur Efecan ERTAŞ'a;

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Murat RAKAP ve Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ'ye;

Bu çalışmayı 2015-FBE-YL354 no'lu proje ile destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına (BAPB);

Son olarak bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan anneme ve babama her zaman yanımda olan kardeşime teşekkür ederim.

2018

Nurdan CANER



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Ekonomisi.....	1
1.2. Katı Hidrojen Depolayıcı Malzeme Olarak Amonyak-Boran (NH_3BH_3)	2
1.3. Amonyak-Boran Metanolizi İçin Homojen ve Heterojen Katalizörler	5
1.3.1. Homojen katalizörler	5
1.3.2. Heterojen katalizörler	6
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
2.1. Materyaller.....	9
2.1.1. Kimyasallar	9
2.1.2. Cihazlar.....	9
2.1.3. Amonyak-boranın katalitik metanoliz tepkimesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının ölçülmesi	10
2.2. Yöntem.....	11
2.2.1. MIL-101 metal organik kafes yapısının sentezi	11
2.2.2. MIL-101 destekli Paladyum nanokümlerinin hazırlanması	11
2.2.3. Amonyak-boranın katalitik metanoliz tepkimesi	12
2.2.4. Tekrar kullanılabilirlik performansı	12
3. BULGULAR	13
3.1. MIL-101 Metal Organik Kafes Yapısının Sentezi ve Tanımlanması.....	13
3.2. MIL-101 Metal Organik Kafes Yapısı Destekli Paladyum(0) Nanokümlerinin Sentezi (Pd@MIL-101) ve Tanımlanması.....	15

	Sayfa
3.3. Amonyak-Boranın Katalitik Metanoliz Tepkimesi	21
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	27
KAYNAKLAR	29
ÖZ GEÇMİŞ	33



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	6
Çizelge 1.2. Amonyak boran metanoliz tepkimesinde katalizörler, bu katalizörlerin gösterdiği aktivasyon enerjileri ve TOF değerleri	7



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında yoğun olarak çalışılmış malzemeler ve bunların sahip oldukları hacimce ve kütlece hidrojen yoğunlukları	3
Şekil 1.2. RuCl ₃ katalizörlüğünde amonyak-boranın metanoliz tepkimesine ait geri dönüşüm çevrimi	5
Şekil 2.1. Amonyak-boran metanoliz tepkimesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının tespit edilmesinde kullanılan düzenek.....	10
Şekil 3.1. Aktive edilmiş MIL-101 metal-organik kafes yapısının $2\theta = 2-40^\circ$ aralığında alınan P-XRD deseni	13
Şekil 3.2. Aktive edilmiş MIL-101 metal-organik kafes yapısının 200-800 nm dalga boyu aralığındaki DR-UV-vis spektrumu	14
Şekil 3.3. MIL-101 metal-organik kafes yapısının N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	15
Şekil 3.4. MIL-101 (alt) ve Pd@MIL (kütlece % 1.2 Pd) (üst) malzemelerinin P-XRD desenleri ($2\theta = 2-40^\circ$ arası).	16
Şekil 3.5. MIL-101 (siyah) ve Pd@MIL-101 (kırmızı; kütlece % 1.2 Pd) malzemelerinin 200-800 nm dalga boyu aralığında alınmış olan DR-UV-Vis spektrumları.	16
Şekil 3.6. MIL-101 (siyah) ve Pd@MIL-101 (kırmızı; kütlece % 1.2 Pd) malzemelerine ait 4000-400 cm ⁻¹ aralığında alınmış olan FTIR spektrumları.	17
Şekil 3.7. Pd@MIL-101 (kırmızı; kütlece % 1.2 Pd) malzemesinin N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.	17
Şekil 3.8. Pd@MIL-101 malzemesinin 800-0 eV aralığında alınmış olan XPS spektrumu.....	18
Şekil 3.9. Pd@MIL-101'e (kütlece % 1.2 Pd) ait farklı çözünürlüklerde ve büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri	19
Şekil 3.10. Pd@MIL-101 (kütlece % 1.2 Pd) için (a-b) düşük çözünürlük BFTEM görüntüleri, (c) yüksek çözünürlük HRTEM görüntüsü ve (d) STEM-EDX spektrumu.....	20

Şekil 3.11. Pd@MIL-101 katalizörü ile gerçekleştirilen amonyak-boranın metanoliz tepkimesine ait (a) farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen tepkimede açığa çıkan H ₂ gazı miktarına karşı zaman grafiği, (b) başlanıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği.	21
Şekil 3.12. Pd@MIL-101 katalizörü ile gerçekleştirilen AB metanoliz tepkimesine ait (a) sıcaklığa göre açığa çıkan H ₂ gazı miktarının zamana karşı grafiği, (b) Arrhenius grafiği	23
Şekil 3.13. Pd@MIL-101 katalizörü ile gerçekleştirilen AB metanoliz tepkimesine ait (a) farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen katalitik tpkimeye ait açığa çıkan H ₂ gazı miktarının AB miktarına oranınının zamana karşı grafiği, (b) başlanıç hızlarının AB derişimine karşı logaritmik grafiği.	24
Şekil 3.14. Pd@MIL-101 katalizörünün AB metanoliz tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansına ait katalitik çevrim sayısı grafiği (H ₂ gazına karşı zaman).....	25
Şekil 3.15. 5. katalitik çevrim sonucu izole edilen Pd@MIL-101 katalizörünün TEM görüntüsü.....	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

$\Delta H^\#$	Aktivasyon Entalpisi
$\Delta S^\#$	Aktivasyon Entropisi
E_a	Aktivasyon Enerjisi
k	Hız Sabiti
NaBH₄	Sodyum Borhidrür
°C	Santigrat Derece
Å	Ångström
Rpm	Rate per minute

Kısaltmalar

Açıklama

g	Gram
mg	Miligram
mmol	Milimol
mL	Mililitre
nm	Nanometre
eV	Elektronvolt
kV	Kilovolt
AB	Amonyak-Boran
MOF	Metal Organik Kafes Yapısı (Metal Organic Framework)
TOF	Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
TON	Turnover Number (Çevrim Sayısı)

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi)
P-XRD	Powder X-Ray Diffraction (Toz X-Işınları Kırınımı)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
SEM-EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi)
GC	Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)

1. GİRİŞ

Dünyamızın giderek artan enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlar (petrol, doğalgaz ve kömür) karşılamaktadır. Fosil yakıtların yoğun bir şekilde kullanılması sonucu, atmosfere salınan başta CO₂ olmak üzere zararlı sera gazları hava kirliliğine ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Hava kirliliğini ve küresel ısınmayı önlemek amacıyla fosil yakıtlara alternatif olarak, rüzgar ve güneş enerjisi başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışılmaktadır. Ancak bu yenilenebilir enerji kaynaklarında en büyük sorun süreksiz olmaları ve kurulum maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif olarak, hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılması avantajlıdır. Temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, son zamanlardaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler sayesinde günlük uygulamalarda yerini almıştır. Taşınabilir yakıt hücresi teknolojilerinin yanı sıra, çeşitli otomobil şirketleri 2015 yılında satış için hidrojen yakıtlı araçların üretimini açıklamışlardır (Laird, 2014). Hidrojen dünya çapında gelecek için enerji sorunlarının çözümü olarak kabul edilmektedir (Stetson, 2013).

1.1 Hidrojen Ekonomisi

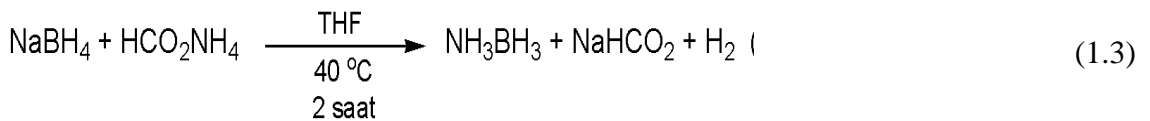
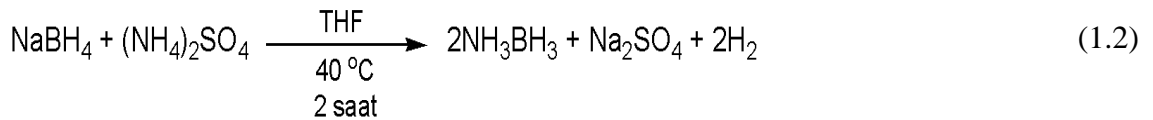
Hidrojen Ekonomisi ileri teknoloji sistemlerinin günlük hayata bütünleştirilmesi olduğu bugün bütün bilim otoritelerince kabul edilmektedir (Klerke ve ark., 2008). Hidrojene dayalı enerji sistemlerinin geliştirilip günlük hayatta kullanılabilmesi için aşılması gereken temel sorunlar hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılacağı sistemlerde güvenli bir şekilde depolanabilmesi ve istenildiği anda uygun yakıt hücrelerinde kullanımı için tekrar salıverilmesidir. Bu noktada, hidrojenin kimyasal olarak uygun taşıyıcı malzemelerde depolanması, yüksek hacimli ve basınçlı silindirler içerisinde mekaniksel olarak saklanmasına göre daha güvenli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Hügler ve ark., 2009). Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasına yönelik yürütülen ilk çalışmalar genelde gözenekli malzemelerin kullanılmasına yöneliktir fakat bu malzemelerin hidrojenin depolanması ve salıverilmesi sırasında güvenlik yönünden risk oluşturan yüksek sıcaklık ve basınç ihtiyaç duymaları bu tür malzemelerin alanda

yaygın bir kullanım ve uygulama alanına sahip olamamasına sebep olmuştur (Singh ve ark., 2009). Daha sonraki yıllarda özellikle 2000’li yılların başından itibaren yürütülen çalışmalar ise lityum borhidrür (LiBH_4), ve sodyum borhidrür (NaBH_4) gibi malzemelerin kullanılmasına yoğunlaşmıştır (Zuttel, 2003). Bu malzemeler hem düşük moleküler ağırlıkları (LiBH_4 ; 21.7 g/mol, NaBH_4 ; 37.8 g/mol) hem de depolayabildikleri yüksek kütlece hidrojen miktarları (LiBH_4 ; % 18.4, NaBH_4 ; % 10.8) ile hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında uygun malzemeler olarak öne çıkmışlardır. Fakat bu malzemelerin temel problemi depolanan hidrojenin açığa çıkarılması aşamasında toplam sistemin hidrojen sığasının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu malzemelerden etkin ve uygulanabilir hidrojen salınımı uygun katalizörlerin bulunduğu ortamda gerçekleştirilen hidroliz tepkimeleri (Eş. 1.1) yoluyla sağlanabilir.



1.2 Katı Hidrojen Depolayıcı Malzeme Olarak Amonyak Boran (NH_3BH_3)

Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasına yönelik yapılan çalışmalar 2007 yılından itibaren başka bir bor bileşiği olan amonyak-boranın (NH_3BH_3) bu amaçla kullanılmasını incelemeye başlamıştır (Anonim, 2012; Staubitz ve ark., 2010). Amonyak-boran oda koşullarında katı halde bulunan bir Lewis asit-baz yapısıdır ve sentezi sodyum borhidrürün amonyum sülfat (Eş. 1.2) veya amonyum format (Eş. 1.3) ile THF içerisindeki tepkimeleriyle ılımlı koşullar altında (40 °C), kısa sürede (2 saat) ve yüksek verimle (> % 96) gerçekleştirilebilmektedir (Ramachandran ve Gagare, 2007).



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

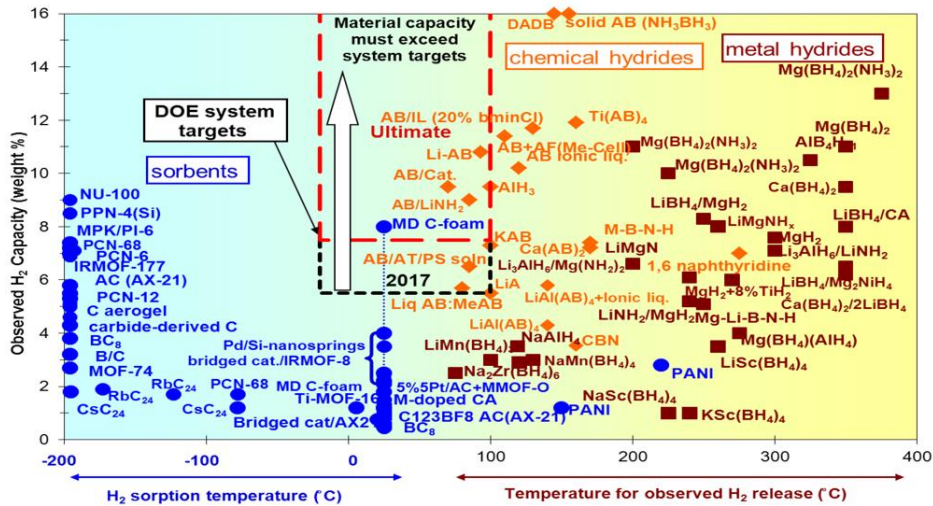
(a) Amonyak-boran oda koşullarında katı halde bulunmaktadır ve katı halde saklama koşullarında bozunmaya karşı oldukça dayanıklıdır (erime noktası > 110 °C ve termal bozunmaya başlama sıcaklığı > 90 °C'dir) (Al-Kukhun ve ark., 2013).

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

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

(d) Amonyak-boran hem kütlece (% 19.6) hem de hacimce (140 g/L) yüksek miktarda hidrojeni depolayabilmektedir, bu miktarlar aynı koşullar altında birçok metal-hidürden yüksektir. (Şekil 1.1) (Staubitz ve ark., 2010).

(e) Amonyak-boran çözelti içerisinde (suda, alkolde ve organik çözücülerde) katalizörsüz ortamda kendiliğinden dehidrojenlenme tepkimesi gerçekleştirmez (Zahmakıran ve Özkar, 2009).

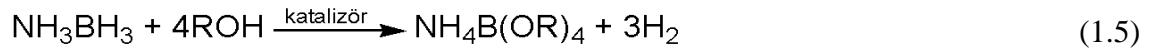


Şekil 1.1. Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında yoğun olarak çalışılmış malzemeler ve bunların sahip oldukları hacimce ve kütlece hidrojen yoğunlukları.

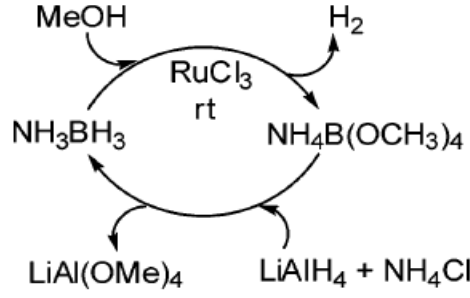
Amonyak-borandan hidrojen eldesi yüksek sıcaklıkta termal bozunmayla (Al-Kukhun ve ark., 2013), suda katalitik hidroliziyle (Zahmakiran ve Özkar, 2009) alkollerde katalitik alkoliz ile (Çalışkan ve ark., 2010) ve organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme tepkimesiyle gerçekleştirilebilir (Jaska 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 hücrelerine uygulanabilecek uygun bir yöntem değildir. Amonyak-boranın suda gerçekleştirilen katalitik hidroliz (Eş. 1.4) tepkimesiyle de yakıt hücreleri için gereken hidrojen sağlanabilir.



Fakat sodyum borhidrür için geçerli olan problem burada da söz konusudur. Tepkime sonucu hidrojen gazı ile birlikte oluşan amonyum metaborat'ın ucuz, etkin ve verimli yöntemlerle tekrar amonyak-borana dönüştürülmesi mevcut teknoloji koşullarında olanaksızdır. Ayrıca amonyak-boranın derişik çözeltilsinin katalitik hidrolizi sonucu eser miktarda dahi olsa oluşan amonyak yakıt hücre katalizörleri için zehir etkisi göstermektedir (Halseid ve ark., 2006). Amonyak-boranın uygun katalizör eşliğinde gerçekleştirdiği metanoliz tepkimesinde (Eş. 1.5) ise durum farklıdır; burada hidrolizdeki metaborat yerine oluşacak olan tetraalkoksiborat'ın daha geniş çapta olması, karşı katyon amonyumu kararlaştıracağından yakıt hücrelerine karşı zehir etkisi gösteren amonyak oluşumu beklenmez (Ramachandran ve Gagare, 2007). Daha da önemlisi tepkime sonucu oluşan amonyum tetraalkoksiborat ılımlı koşullar altında yüksek verimle tekrar amonyak-borana dönüştürülebilmektedir (Şekil 1.2).

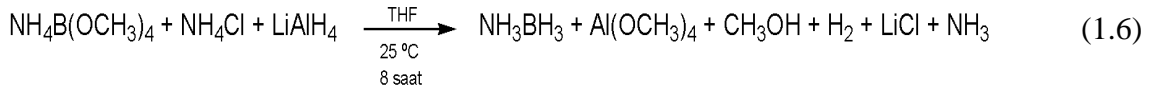


R = CH₃ veya C₄H₉



Şekil 1.2. RuCl_3 katalizörlüğünde amonyak-boranın metanoliz tepkimesine ait geri dönüşüm çevrimi (Ramachandran ve Gagare, 2007).

Şekil 1.2’de verildiği gibi amonyak-boranın katalitik metanolizinden oluşan tetrametoksiborat LiAlH_4 ve NH_4Cl ile ılımlı koşullarda tepkimeye sokularak yüksek verimle ($\sim 90\%$), tekrar yüksek saflıkta ($> 90\%$) amonyak-boranın oluşturulmasında kullanılabilir (Eş. 1.6).



1.3 Amonyak Boran Metanolizi İçin Homojen ve Heterojen Katalizörler

1.3.1 Homojen katalizörler

Homojen katalizör sistemleri, reaksiyona girecek olan maddelerle katalizörlerin bir arada bulunduğu ve birbiri içinde tam olarak dağılarak aynı faz içinde bulunduğu sistemlerdir. Bu reaksiyonlardaki en büyük sorun, ortamdaki maddeler ile katalizörlerin aynı fazda olması ve ürünlerin katalizörden ayrılması sırasında karşılaşılan güçlüklerdir. Çözülebilir homojen katalizörlerin birçok çeşidi bilinmektedir. Bunlar; Bronsted ve Lewis asitleri ve bazıları, metal kompleksler, metal iyonlar, organometalik kompleksler, organik moleküller ve enzimlerdir. Homojen katalizörlerin endüstride kullanımları çok yaygın değildir. Endüstriyel alanda kullanılan homojen katalizörler genellikle ilaç, gıda ve kimyasal maddelerin üretiminde kullanılmaktadırlar (Moulijn ve ark., 1993).

1.3.2 Heterojen katalizörler

Heterojen katalizör sistemleri, reaksiyona girecek olan maddelerde katalizörün farklı fazlarda bulunduğu sistemlerdir. Heterojen katalizör içeren sistemlerde birden fazla faz aynı anda bulunabilir. Kullanılan katalizör genel olarak katıdır. Buna karşılık reaksiyona girecek maddeler ya sıvı halde ya da gaz halde reaksiyon ortamında bulunurlar. Reaksiyon esnasında gerçekleşen tepkime genellikle katı yüzeyinde olmaktadır.

Heterojen katalizörler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin en önemli özellikleri çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olmaları ve tepkime ortamından kolayca geri kazanılabilmeleridir. (Çizelge 1.1) (Shriver ve Atkins, 1999).

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Shriver ve Atkins, 1999).

	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Seçicilik	Yüksek	Daha Düşük
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Katalizör Ömrü	Değişken	Uzun
Derişim	Düşük	Yüksek
Katalizör Kayıp Maliyeti	Yüksek	Düşük

Amonyak-boranın katalitik metanoliz tepkimesi ile ilgili kaynakça incelendiği zaman bu alandaki ilk önemli çalışmanın Ramachandran ve ekibi tarafından yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmada katalitik tepkimenin gerçekleştirilebilmesi için RuCl_3 , RhCl_3 , PdCl_2 ve CoCl_2 gibi geçiş metal tuzları kullanılmış ve en yüksek etkinliğin RuCl_3 tuzu ile sağlandığı görülmüştür (Ramachandran ve Gagare, 2007). Bu katalizör ile başlangıçta çok yüksek katalitik çevrim frekansları elde edilse de tepkimenin ilerleyen sürecinde etkinliklerin ciddi şekilde düştüğü görülmüştür. Bunun temel sebebi tepkime sırasında indirgenen metallerin klor anyonları ile kararlı hale getirilmeye çalışılması ve zayıf bir kararlaştırıcı olan klor anyonlarının bu metallerin kararlı nanokümeleşmelerinin oluşumunu sağlayamamasıdır. Bu sebepten dolayı kullanılan tüm metaller ile tekrar kullanılabilirlik ve uzun katalitik ömürler elde edilememiştir.

Alandaki bu çalışmayı izleyen tüm çalışmalar incelendiğinde Cu-Cu₂O (Kalidindi ve ark. , 2008) , Ru (Dai ve ark., 2010; Erdoğan ve ark., 2011), ZC-Rh (Çalışkan ve ark., 2010) ve Pd NCs (Erdoğan ve ark., 2009), Co-Pd (Sun ve ark., 2012) nanokümelere veya Co-Co₂B, Ni-Ni₃B, Co-Ni-B (Kalidindi ve ark., 2009) türü nanokompozitlerinin amonyak-boranın metanoliz tepkimesinde etkin katalizörler olarak kullanıldıkları görülmüştür (Çizelge 1.2). Fakat bu kompozit malzemelerde özellikle parçacık büyüklüklerinin kontrol edilmemesi külçeleşmelere sebep olmuş ve etkinliklerin istenilen seviyelerde olmamasına sebep olmuştur. Bu bağlamda etkin katalizörlerin katı destekleyici gözenekli malzemelerin içerisinde oluşturulması önem taşımaktadır. Fakat bu noktada da dikkat edilmesi gereken gözenekli malzemelerin yapısındaki suyun uzaklaştırılmasıdır, çünkü destekleyici malzemede bulunacak eser miktarda su tepkimenin metanoliz tepkimesinden hidrolize kaymasına sebep olur.

Çizelge 1.2. Amonyak boran metanoliz tepkimesinde katalizörler, bu katalizörlerin gösterdiği aktivasyon enerjileri ve TOF değerleri

Katalizör	TOF (sa ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynakça
Ru/MMT	90,9	23,8	(Dai ve ark., 2010)
CoPd/C	27,7	25,5	(Sun ve ark.,2012)
Ru/graphene	99,4	54,1	Peng ve ark., 2015)
Rh(0)/nanoHAP	147	56±2	(Özhava ve Özkar, 2015)
Cu-Cu ₂ O-CuO/C	24	67,9	(Yurderi ve ark., 2015)
CuPd/C	53,2	35,4	(Li ve ark., 2015)
Mesoporous CuO	2,41	34,2	(Yao ve ark., 2015)
Rh(0)/nanosilica	168	62±2	(Özhava ve Özkar, 2016)
AgPd/C	366,4	37,5	(Sun ve ark., 2016)
CuNi	49,1	24,4	(Yu ve ark., 2017)

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

2.1.1. Kimyasallar

Paladyum(II) nitrat hidrat, $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, sodyum borhidrür (NaBH_4) Sigma-Aldrich®'den, Amonyak-Boran (NH_3BH_3 ; AB) ise Merck®'den alındı. Deiyonize su, Milli-Q su saflaştırma sisteminden alındı. Tüm cam malzemeler ve manyetik karıştırma balıkları her kullanım öncesi aseton ile yıkandıktan sonra etüv içerisinde 150°C 'de kurutulduktan sonra kullanıldı.

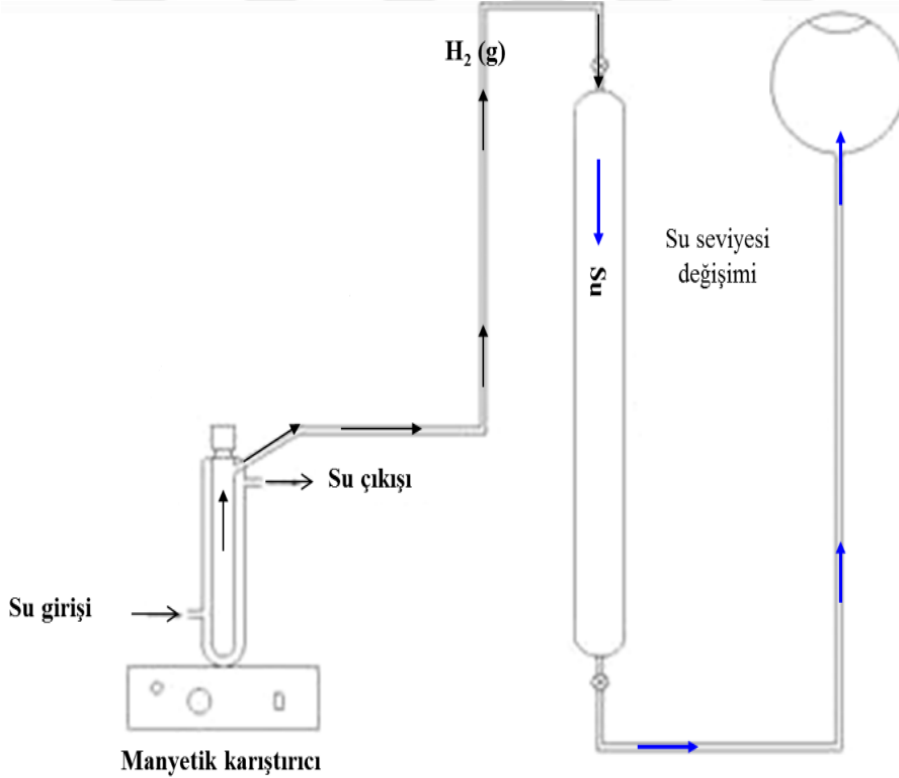
2.1.2. Cihazlar

Katı destekleyici malzeme yüzeyine tutturulan metal miktarının tespiti için ICP-OES analizleri ULTIMA 2-HORIBA Jobin-Yvon cihazında gerçekleştirilmiştir. Metal nanokümlerinin kristalliğinin tespiti ve özellikle alaşım / bimetalik, çekirdek@kabuk nanoküme oluşumlarının ayrıştırılması amacıyla gerçekleştirilen Toz X-ışınları kırınımı (P-XRD) analizleri Rigaku X-ray Diffractometer (Model, Miniflex) Cu-K α (30 kV, 15 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) cihazında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katı destekli metal nanokümlerinde metallerin kararlı oldukları yükseltgenme basamaklarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri Kratos AXIS XPS spektrometresinde Al K α kaynağı kullanılarak (1486.6 eV, X-ray kaynağı: 350 W ve geçiş enerjisi 23.5 keV) yapılmıştır. Metal nanokümlerinin parçacık boyutlarının ve morfolojilerinin incelenmesi geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (HRTEM), taramalı elektron mikroskopisi (STEM), yüksek açılı karanlık alan taramalı geçirim elektron mikroskopisi (HAADF-STEM) yoluyla JEOL JEM-200CX (120 kV) ve JEOL JEM-2010F (200 kV) elektron mikroskopları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taranan bölgeler dâhilinde enerji dağılımlı spektrumlar ise (STEM-EDX) bu cihazlara bağlı Oxford EDXS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Katalitik tepkime sırasında açığa çıkan gazların analizi ise açığa

çıkan gazın GC balonuna doldurulması ve daha sonra bu gazın Shimadzu-GC-2014 cihazında gerçekleştirilen gaz kromatografi analizi ile gerçekleştirilmiştir.

2.1.3. Amonyak-boranın katalitik metanoliz tepkimesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının ölçülmesi

Katalitik tepkimeler için Şekil 2.1.'de verilen düzenek kullanıldı. Bu düzenekte yoğunluğu yüksek sıvıları karıştırabilen manyetik karıştırıcı üzerindeki ceketli ısıtıcı içerisindeki 50.0 mL'lik Schlenk tarzı tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için sirkülasyonlu su banyosuna (Lab Companion RW-0525) bağlanmıştır. Daha sonra içerisi su ile doldurulan 100 cm yükseklikte 5.0 cm çapındaki ölçülü gaz büreti tepkime kabına plastik hortumla bağlandı. Bu sayede tepkime esnasında açığa çıkan gazın hacmi su seviyesindeki azalmaya bağlı olarak laboratuvar içerisindeki açık hava basıncı dikkate alınarak ölçülmüştür.



Şekil 2.1. Amonyak-boranın metanoliz tepkimesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının tespit edilmesinde kullanılan düzenek.

2.2. Yöntem

2.2.1. MIL-101 metal organik kafes yapısının sentezi

MIL-101 sentezi kaynakçada (Bromber ve ark., 2012) verilen yönteme göre hazırlanmış ve safsızlıklarından arındırılmıştır. Bu yöntemde $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.0 g, 5.0 mmol), tereftalik asit (0.83 g, 5.0 mmol) ve distile su (20.0 mL) sonikasyonda pH = 2.58 değeri gözlenene kadar tutulur. Daha sonra karışım teflon haneli oto-klav içerisine alınarak etüv fırında 493 K sıcaklıkta karıştırılmadan 18 saat boyunca tutulur. 18 saat sonunda oda sıcaklığına gelmesi için soğutulan oto-klav'dan alınan karışımdan katı kısım 5000 rpm'de 10 dakika gerçekleştirilen santrifüj işlemi ile karışımdan izole edilir. Katı kısım sırasıyla su ve metanol ile yıkandıktan sonra aseton içerisine alınır ve aseton içerisinden yine 10 dakika boyunca 5000 rpm'de yapılan santrifüj yardımıyla ayrıştırılır. Ayrıştırılan katı kısım dimetilformamit içerisinde 10 dakika boyunca sonikasyona maruz bırakılır ve 343 K sıcaklıkta yağ banyosu içerisinde dimetilformamit ile bir gece muamele edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımdan MIL-101 kristalleri tekrar santrifüj işlemi (5000 rpm; 10 dakika) ile izole edilir. İzole edilen kısım tekrar metanol ve aseton ile yıkandıktan sonra kurutulmak üzere 323 K sıcaklıkta 10^{-1} Torr vakum altında 12 saat boyunca tutulur.

2.2.2. MIL-101 destekli Paladyum nanokümlerinin hazırlanması

25.0 mL'lik bir beher içerisinde % 5.0'lik metal yüklemesi yapılması için 100 mg katı destekleyici MIL-101 üzerine 22.9 mg $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek 10.0 mL saf su içerisinde 4 saat boyunca balık yardımı ile 600 rpm karıştırma hızında muamele edildi. Daha sonra ortama 102.97 mg NaBH_4 ilavesi yapılarak Pd^{2+} iyonlarının $\text{Pd}(0)$ 'a indirgenmesi sağlandı. İndirgenme işlemi bittikten sonra katı madde süzgeç kağıdı yardımı ile süzülerek iyice yıkandı. Daha sonra 1 saat boyunca 353 K'de vakum etüvde bekletilerek kurutuldu. Bu işlem sonunda süzgeç kâğıdı üzerinden alınan katı toz madde schlenk içine alınarak 453 K sıcaklıkta yağ banyosunda 6 saat muamele edilerek ortamdaki H_2O molekülleri tamamen ortamdaki uzaklaştırıldı ve $\text{Pd}@$ MIL-101 katalizörü hazırlandı.

2.2.3. Amonyak-boranın katalitik metanoliz tepkimesi

Amonyak-Boranın katalitik metanoliz tepkimesi için hazırlanan katalizörlerin katalitik etkinliği bölüm (2.1.3) içerisinde açıklanan düzenek kullanılarak zamana karşı açığa çıkan gaz miktarının tespiti ile sağlandı. Katalitik tepkimeye başlamadan önce, Schlenk türü ceketli tepkime kabı (50.0 mL) sıcaklık banyosu (Lab Companion RW-0525) kullanılarak 50 °C sabit sıcaklığa getirildi ve manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-3004) üzerine alındı. Katı halde tartılan katalizör tepkime kabına transfer edildi ve üzerine 4.0 mL kuru metanol ilave edilerek 15 dakika beklenip termal denge sağlandı. Bundan sonra 1.0 mL kuru metanol içerisinde 17.15 mg (100 mM AB) AB çözünür ve 1.0 mL'lik gaz yalıtımlı bir şırınga kullanılarak tepkime kabı içerisine eklendi. Karıştırıcı (> 700 rpm) çalıştırılarak katalitik tepkime başlatıldı (t = 0 dakika). Tepkime zamana karşı açığa çıkan gaz miktarı not edilerek izlendi ve bu veriler daha sonra hacimsel gaz miktarına karşı zaman grafiklerine Origin 8.0 programı kullanılarak aktarıldı. Katalitik etkinlik çevrim frekansı (TOF) cinsinden mol ürün (H₂) / mol toplam metal x zaman şeklinde hesaplanmıştır.

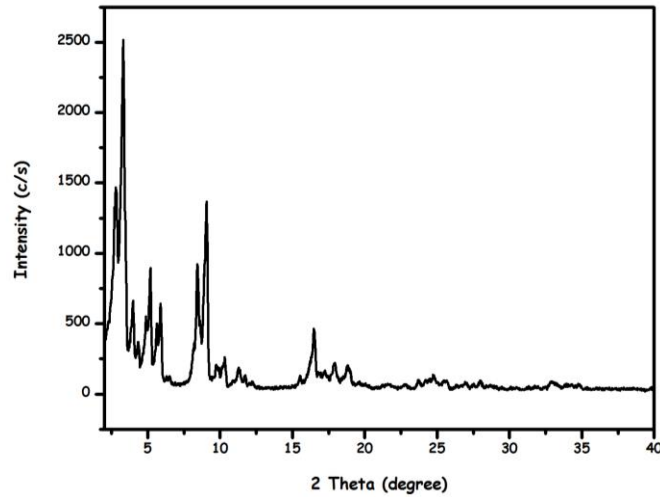
2.2.4. Tekrar kullanılabilirlik performansı

Tekrar kullanılabilirlik performansının saptanması için katalitik tepkime beşinci katalitik çevrime kadar bir önceki çevrimden elde edilen katalizörün izole edilip, kurutulup, tartılıp tekrar kullanılması sonucu bir sonraki çevrim için sağlayacağı çevrim frekansı (TOF) göz önüne alınarak belirlenmiştir.

3. BULGULAR

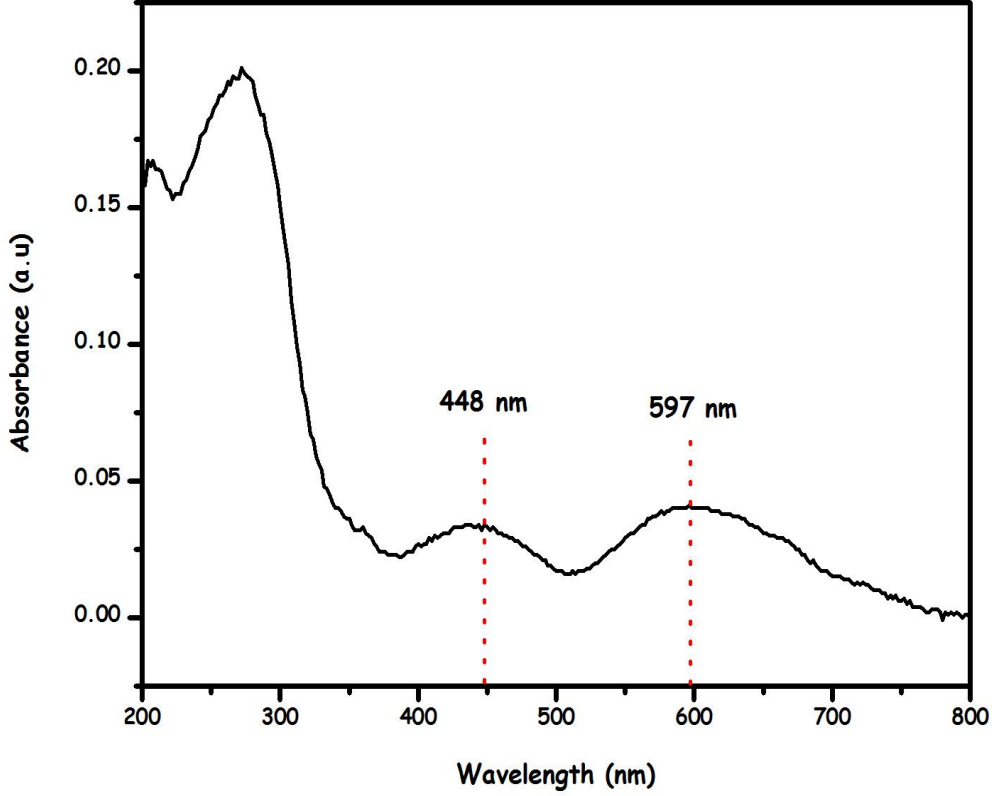
3.1. MIL-101 Metal Organik Kafes Yapısının Sentezi ve Tanımlanması

MIL-101 sentezi kaynakçada verilen yönteme (Bromber ve ark., 2012) bağlı kalınarak krom(III) nitrat ile tereftalik asitin sulu çözeltilerinin oto-klav içerisinde yüksek sıcaklıkta (493 K) gerçekleştirilen hidrotermal tepkimesi ile elde edilmiştir. Kaynakçada MIL-101 sentezine ait farklı sentez yöntemlerinin bulunmasına rağmen, bu yöntemin tercih edilmesinin sebebi izlenen yöntem dâhilinde MIL-101 yapısının kristalleşmesi amacıyla diğer yöntemlerde kullanılan HF gibi toksik ve aşındırıcı bir kimyasalın kullanımına ihtiyaç duyulmamasıdır. Sentez sonunda aktive edilen yaklaşık % 60-70 gibi bir verimle elde edilen MIL-101 metal-organik kafes yapısının başlangıç tanımlamaları EA, ICP-OES, P-XRD, DR-UV-Vis ve N₂-Ads.-Des. analizleri gerçekleştirilerek yapılmıştır. Yapılan ICP-OES ve elemental analizi sonuçları bize yapıda kütlece C % 47 ve Cr % 9.8 olduğunu göstermiştir ve bu değerler kaynakça ile uyum halindedir. Şekil 3.1 içinde MIL-101 malzemesinin P-XRD deseni verilmektedir ve kaynakçada verilen desenle karşılaştırıldığında kristal yapının örtüştüğü görülmektedir.



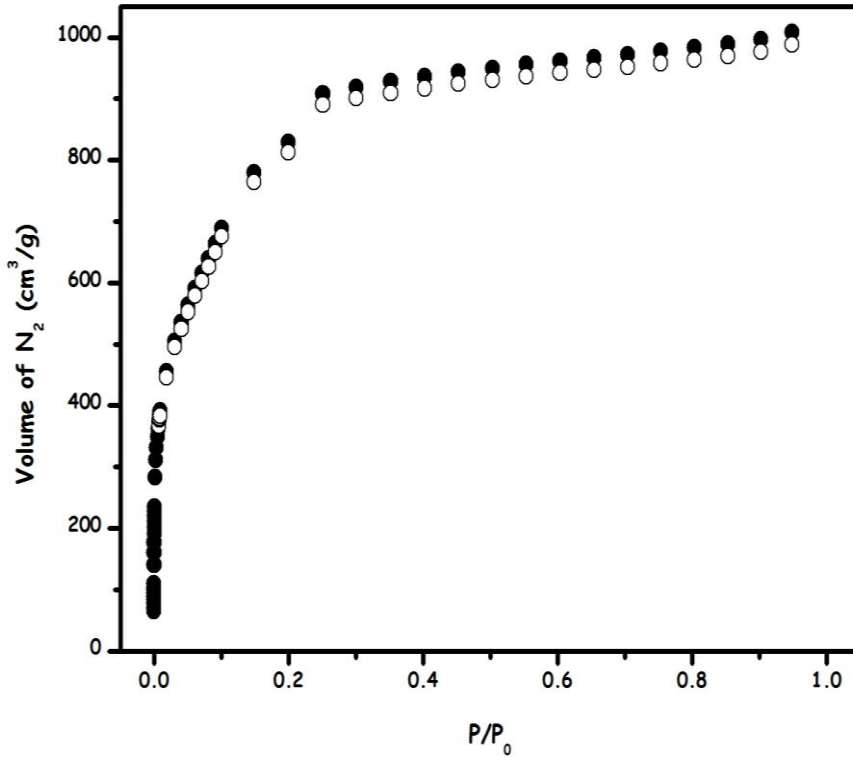
Şekil 3.1. Aktive edilmiş MIL-101 metal-organik kafes yapısının $2\theta = 2-40^\circ$ aralığında alınan P-XRD deseni.

Şekil 3.2’de aynı malzemenin DR-UV-vis spektrumu verilmektedir, verilen spektrum incelendiğinde 448 ve 597 nm dalga boyunda iki belirgin bant görülmektedir. Bu bantlar bozuk Oh simetrisinde bulunan Cr(III) merkezlerinin yaptığı *d-d* geçişlerden kaynaklanan bantlardır (Annapurna ve ark., 2015).



Şekil 3.2. Aktive edilmiş MIL-101 metal-organik kafes yapısının 200-800 nm dalga boyu aralığındaki DR-UV-vis spektrumu.

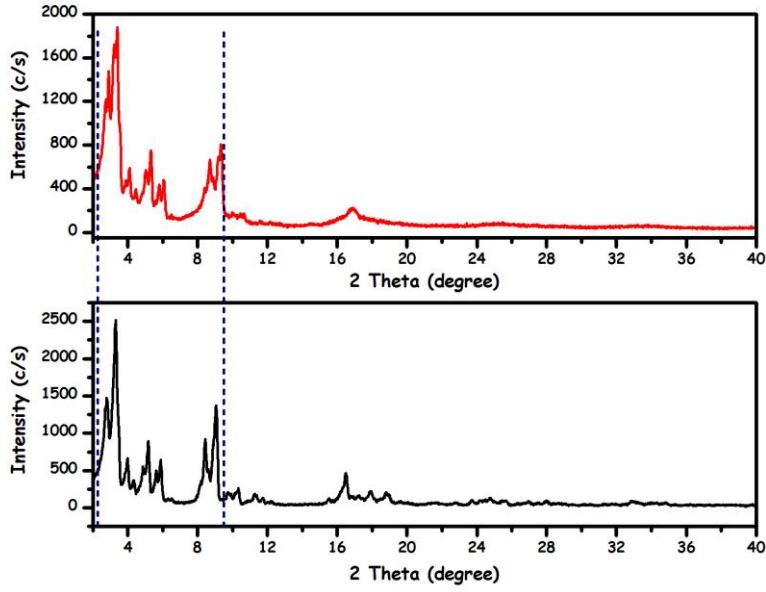
Hazırlanan ve aktive edilen MIL-101 malzemesinin yüzey alanı, gözenek hacmi gibi özelliklerinin çıkarılması için N_2 -Ads.-Des. analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen izoterm Şekil 3.3 içerisinde verilmektedir. Öncelikli olarak Type-I türü bir izoterm gözlenmiştir ki buda bize malzemenin mikro gözenekli bir malzeme olduğunu işaret etmektedir. Daha sonra izoterm üzerinde herhangi bir spiral kesiklik görülmemektedir, bu bulguda bize malzemede herhangi bir mezo boyutta gözenek oluşmadığını gösterir (Storck ve ark., 1998). Sentezlenip aktive edilen MIL-101 malzemesinin yüzey alanı ve gözenek hacimleri t-plot yöntemine göre hesaplanmıştır; BET yüzey alanı $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ ve mikro gözenek hacmi de $1.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.3. MIL-101 metal-organik kafes yapısının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

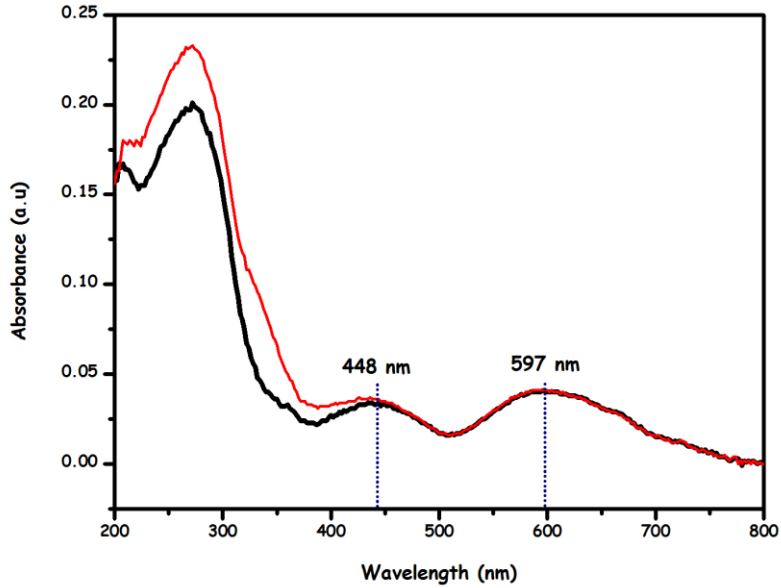
3.2. MIL-101 Metal Organik Kafes Yapısı Destekli Paladyum(0) Nanokümlerinin Sentezi (Pd@MIL-101) ve Tanımlanması

Pd@MIL-101 katalitik malzemesi de deneysel kısımda açıklandığı üzere emdirme-indirgenme yöntemiyle hazırlanmıştır. ICP-OES sonucu bize kütlece % 1.2 Pd yüklenmesinin gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 3.4 içerisinde hazırlanan Pd@MIL-101 malzemesinin destekleyici malzeme olan MIL-101 metal-organik kafes yapısı ile karşılaştırmalı P-XRD desenleri verilmektedir. Karşılaştırma sonucunda MIL-101 metal-organik kafes yapısının kristalliğinin belirlendiği 4-10° arasında gelen Bragg piklerinin pozisyonlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemesine rağmen pik şiddetlerinde biraz azalma gözlenmektedir. Buda bize Pd@MIL-101 sentezi sırasında izlenen yöntem sonunda kristal yapının sağlamlığını koruduğunu işaret etmektedir.



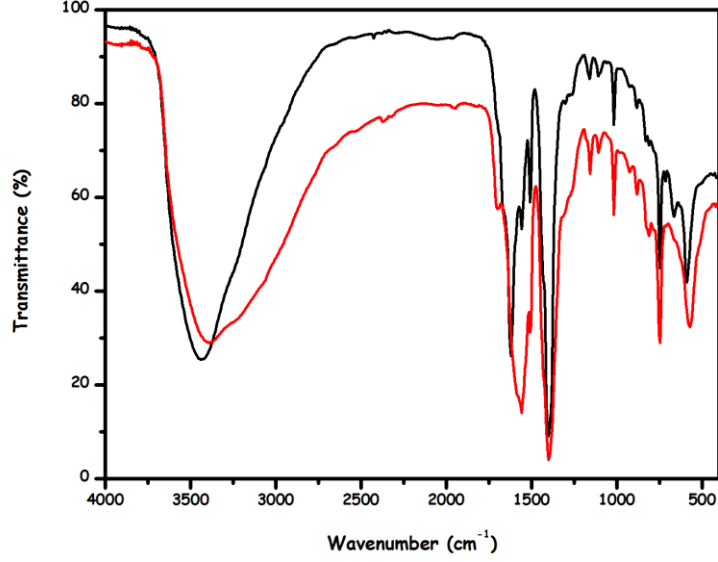
Şekil 3.4. MIL-101 (alt) ve Pd@MIL (kütlece % 1.2 Pd) (üst) malzemelerinin $2\theta = 2-40^\circ$ arası P-XRD desenleri.

Şekil 3.5’de ise MIL-101 ve Pd@MIL-101 için karşılaştırmalı DR-UV-Vis spektrumları verilmektedir, karşılaştırma sonucunda yine 448 ve 598 nm de görülen Cr(III) merkezlerinin bozuk Oh simetrisindeki d-d bantları belirgin bir şekilde görülmektedir.



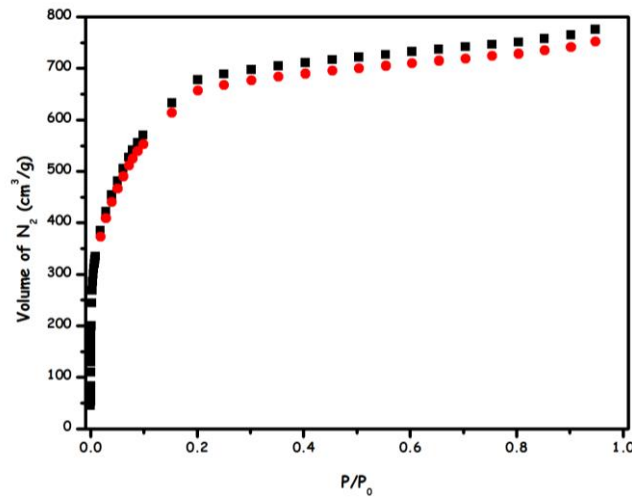
Şekil 3.5. MIL-101 (siyah) ve Pd@MIL-101 (kırmızı; kütlece % 1.2 Pd) malzemelerinin 200-800 nm dalga boyu aralığında alınmış olan DR- UV-Vis spektrumları.

FTIR spektrumları (Şekil 3.6) karşılaştırıldığında ise yine Pd@MIL-101 için dikarboksilat ve benzen halkasına bağlı bantlar net olarak görülmektedir.



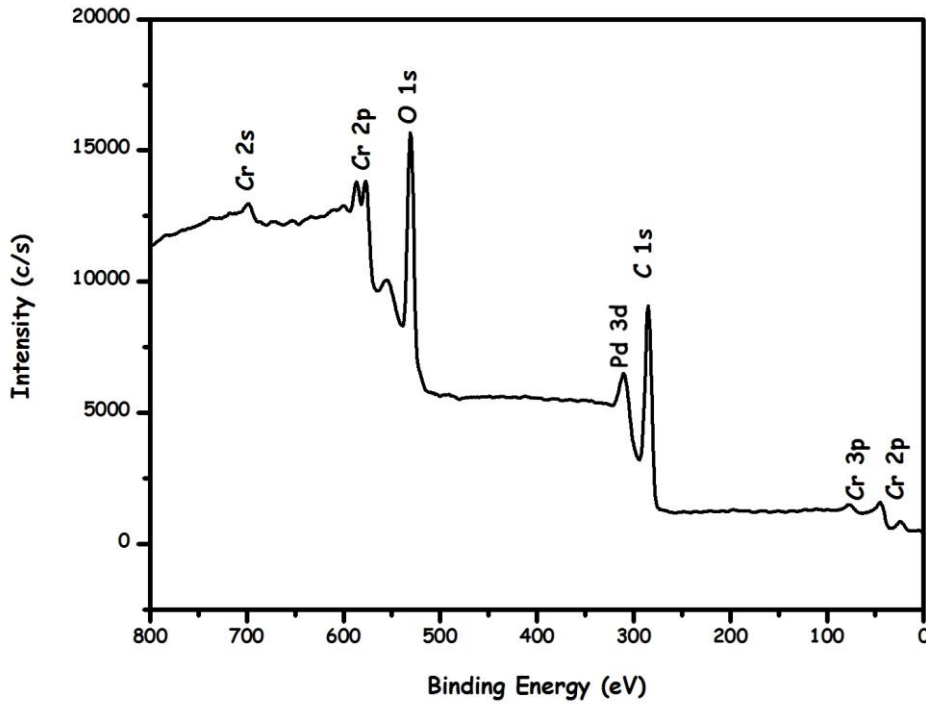
Şekil 3.6. MIL-101 (siyah) ve Pd@MIL-101 (kırmızı; kütlece % 1.2 Pd) malzemelerine ait 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmış olan FTIR spektrumları.

Pd@MIL-101 malzemesi içinde yüzey alanı ve mikro gözenek boyutları ile mezo gözenek varlığı N_2 -adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile incelenmiştir. Şekil 3.7’de Pd@MIL-101 için alınan izoterm verilmektedir. İzoterm şekli yine Type-I türüdür ve mezo boyutta gözenek oluşumuna dair spiral kesiklik görülmemektedir.



Şekil 3.7. Pd@MIL-101 (kırmızı; kütlece % 1.2 Pd) malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

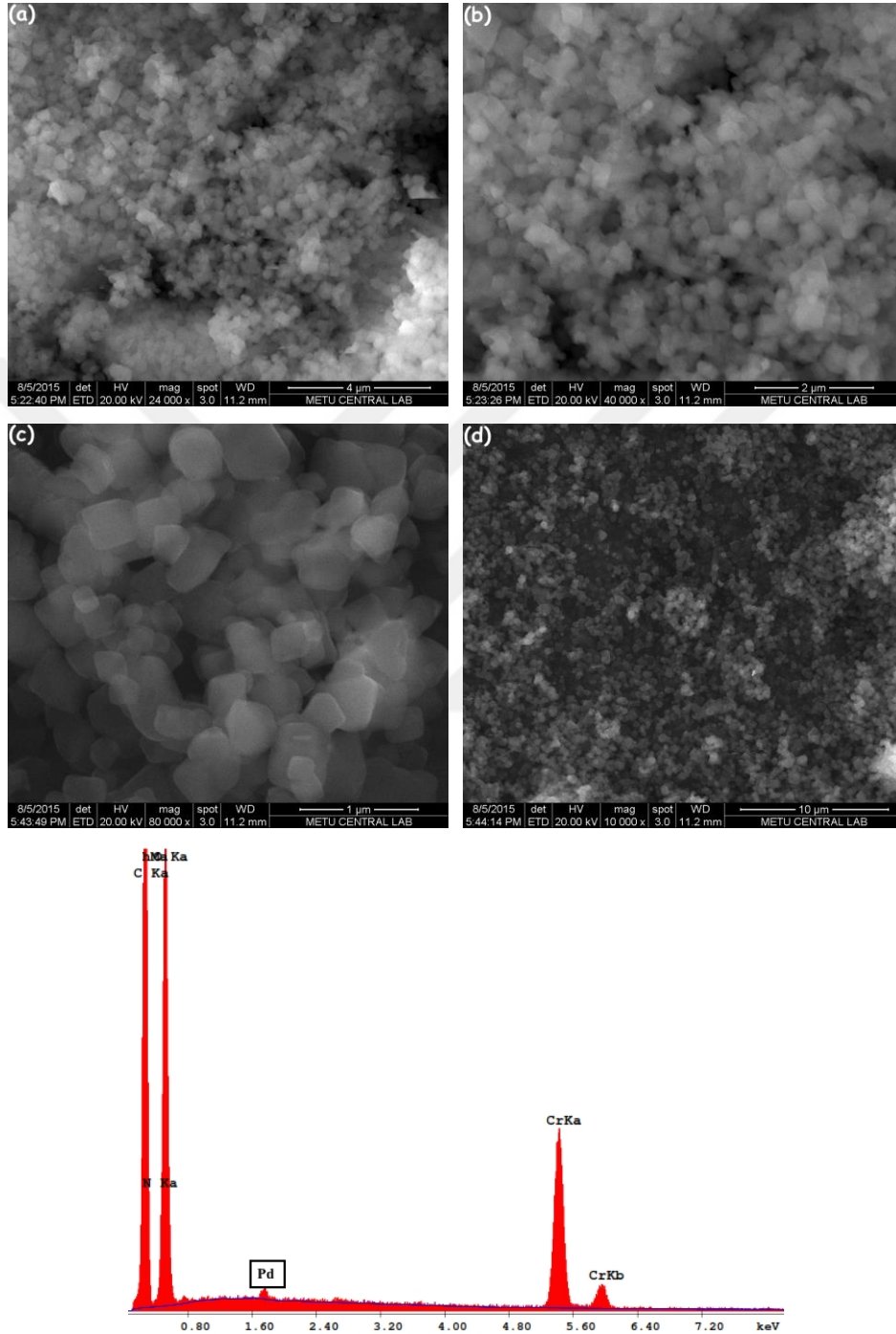
Pd@MIL-101 için BET yüzey alanı $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ve t-mikro gözenek hacmi de $0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. MIL-101 destekleyici malzemesine göre Pd@MIL numunesinin yüzey alanındaki ve gözenek hacmindeki azalmalar ya gözeneklere Pd nanokümlerinin geçtiğini ya da bu gözeneklere olan geçişlerin yapıldığı pencerelerin Pd nanokümlerinin birikmesi sonucu kapandığını göstermektedir. Pd@MIL-101 numunesindeki paladyum metalinin yükseltgenme basamağının belirlenmesi ve yüzey elemental analizinin gerçekleştirilmesi için Pd@MIL-101 malzemesinin XPS spektrumu alınmıştır. Şekil 3.8’de verilen XPS spektrumundan MIL-101 yapısı elementleri Cr, O, ve C ile birlikte Pd sinyali görülmektedir. 310 eV’da kırık iki pik olarak gözlenen Pd $3d_{5/2}$ ve Pd $3d_{3/2}$ pikleri, Pd@MIL-101 malzemesinin de paladyumun metalik halde (Pd(0)) bulunduğunu gösterir.



Şekil 3.8. Pd@MIL-101 malzemesinin 800-0 eV aralığında alınmış olan XPS spektrumu.

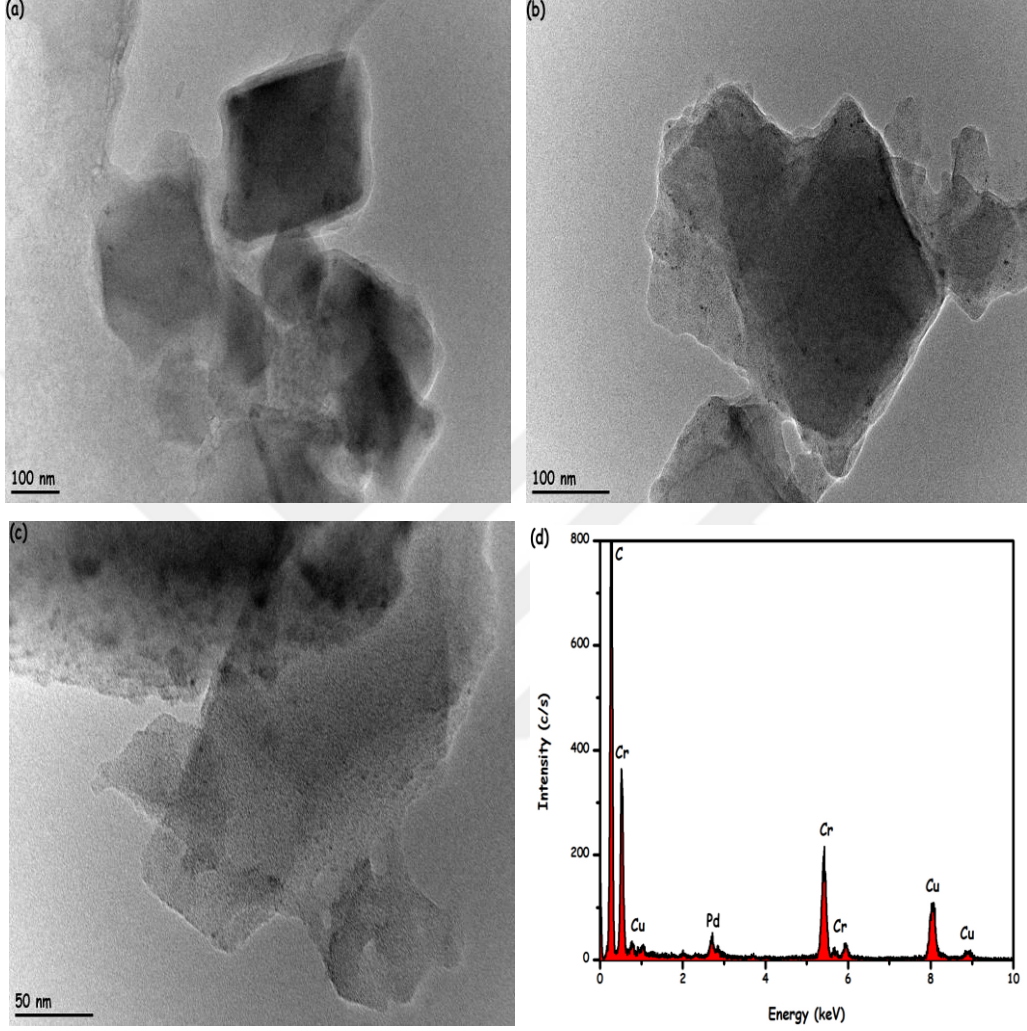
Morfolojik olarak Pd@MIL-101 incelenmesi için SEM görüntüleri alınmıştır ve bu görüntüler Şekil 3.9 (a) içerisinde verilmektedir. Farklı çözünürlükte ve büyütme oranlarında alınan bu SEM görüntülerinden MIL-101 kristalleri net olarak görülmektedir, MIL-101 kristallerinin yüzeyinde mikron büyüklüğünde ($> 1 \mu\text{m}$) bir

paladyum yığılması ise görülmemektedir. SEM analizi sırasında görüntülenen bölgelerden toplanan EDX spektrumu da bize incelenen bölgelerde paladyum metalinin de bulunduğunu göstermektedir (Şekil 3.9 (b)).



Şekil 3.9. (a) Pd@MIL-101'e (kütlece % 1.2 Pd) ait farklı çözünürlüklerde ve büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri, (b) Pd@MIL-101'e (kütlece % 1.2 Pd) ait SEM görüntülemesi sırasında analiz edilen alanlardan toplanan SEM-EDX spektrumu.

Detaylı morfolojik analizler ise BFTEM, STEM ve STEM-EDX yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10 içerisinde Pd@MIL numunesi için elde edilen görüntüler ve EDX spektrumu beraber verilmektedir.

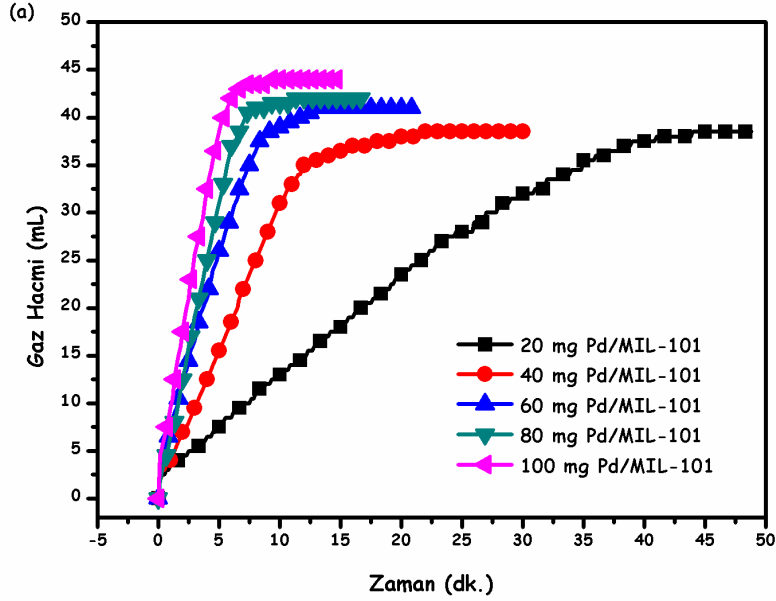


Şekil 3.10. Pd@MIL-101 (kütlece % 1.2 Pd) için (a-b) düşük çözünürlük BFTEM görüntüleri, (c) yüksek çözünürlük HRTEM görüntüsü ve (d) STEM-EDX spektrumu.

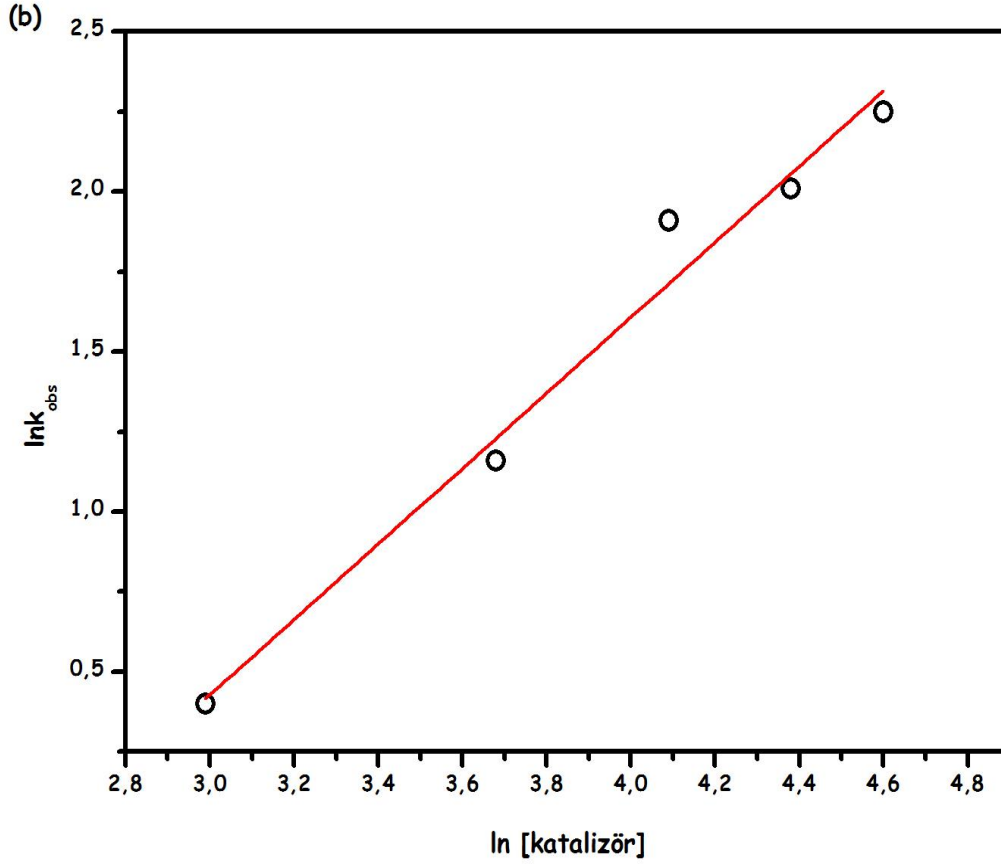
Elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde düşük çözünürlüklü BFTEM görüntülerinde bile Pd@MIL-101’de görülen topaklaşmanın oluşmadığı net olarak anlaşılmaktadır. Şekil 3.10 (c) içerisinde verilen BFTEM görüntüsünden ise ortalama parçacık büyüklükleri 5.6 ± 2.2 nm olan Pd(0) nanokümlerinin genelde MIL-101 destekleyici malzemesinin yüzeyinde olduğu görülmektedir. STEM modunda inceleme sırasında toplanan EDX spektrumu ise bize bölgelerde oluşan nanokümlerin paladyum metaline ait olduğunu vermektedir (Şekil 3.10 (d)).

3.3. Amonyak-Boranın Katalitik Metanoliz Tepkimesi

Katalitik tepkimeye ilk olarak farklı katalizör miktarlarının tepkime hızına etkisini incelenmeye başlanmıştır. Pd@MIL-101 katalizörünün katalitik performansı amonyak-boranın 25 °C’de gerçekleştirilen farklı katalizör miktarlarında (20, 40, 60, 80, 100 mg) katalitik metanoliz tepkimesinde test edilmiştir, Şekil 3.11 (a)’da farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB miktarına oranının zamana karşı grafiği verilmektedir. Beklenildiği üzere katalizör derişiminde meydana gelen artış hidrojen çıkış hızını arttırmaktadır. Hesaplanan bu hidrojen çıkış hızları katalizör miktarı derişimine karşı logaritmik olarak grafiğe aktarıldığında Şekil 3.11 (b)’de verildiği üzere denklemi $y = 0.10 - 1.17 x$ olan bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi bize katalitik tepkimenin katalizör derişimine göre birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

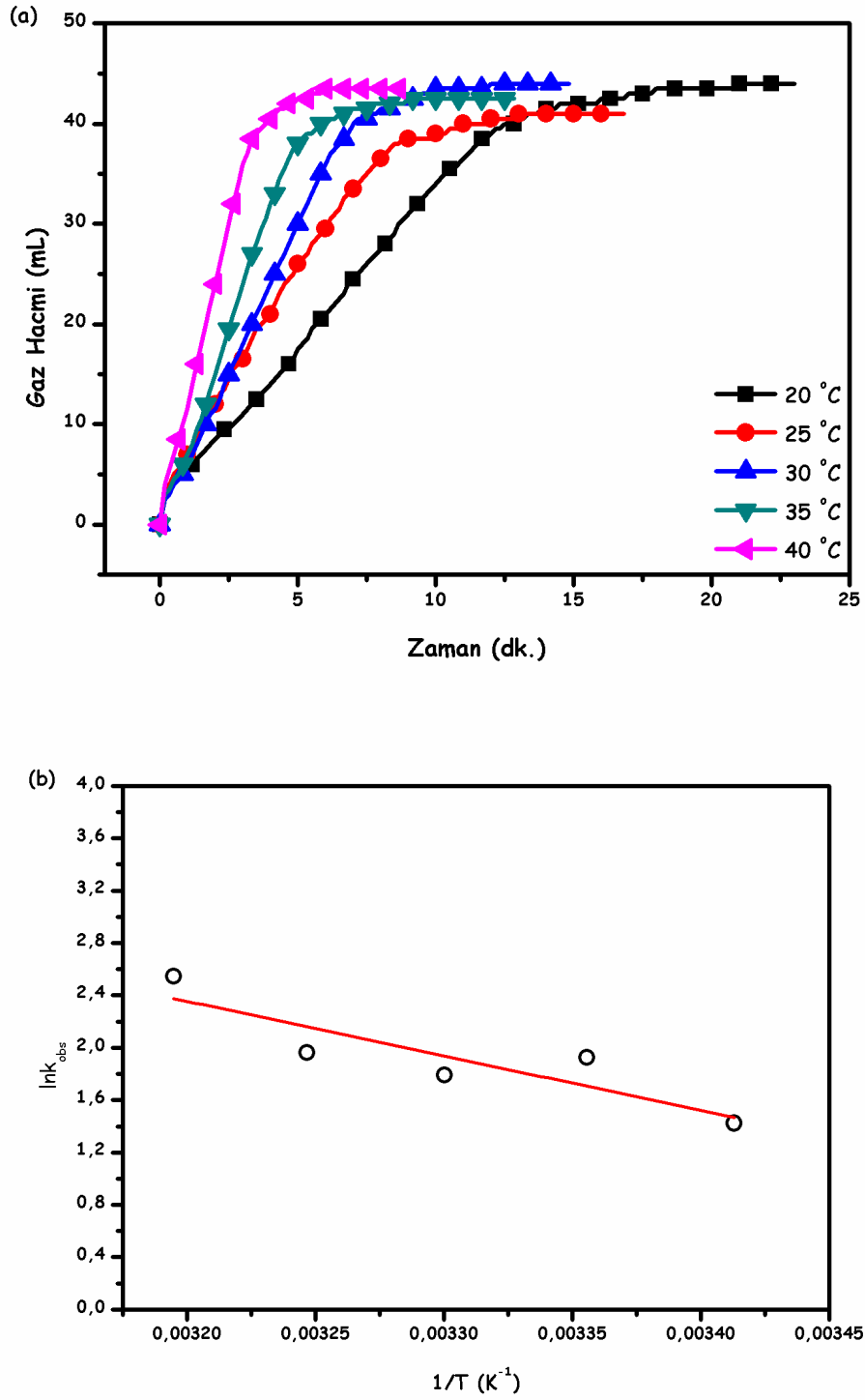


Şekil 3.11. Pd@MIL-101 katalizörü ile gerçekleştirilen amonyak-boranın metanoliz tepkimesine ait (a) farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen tepkimede açığa çıkan H₂ gazı miktarına karşı zaman grafiği, (b) başlanç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği.



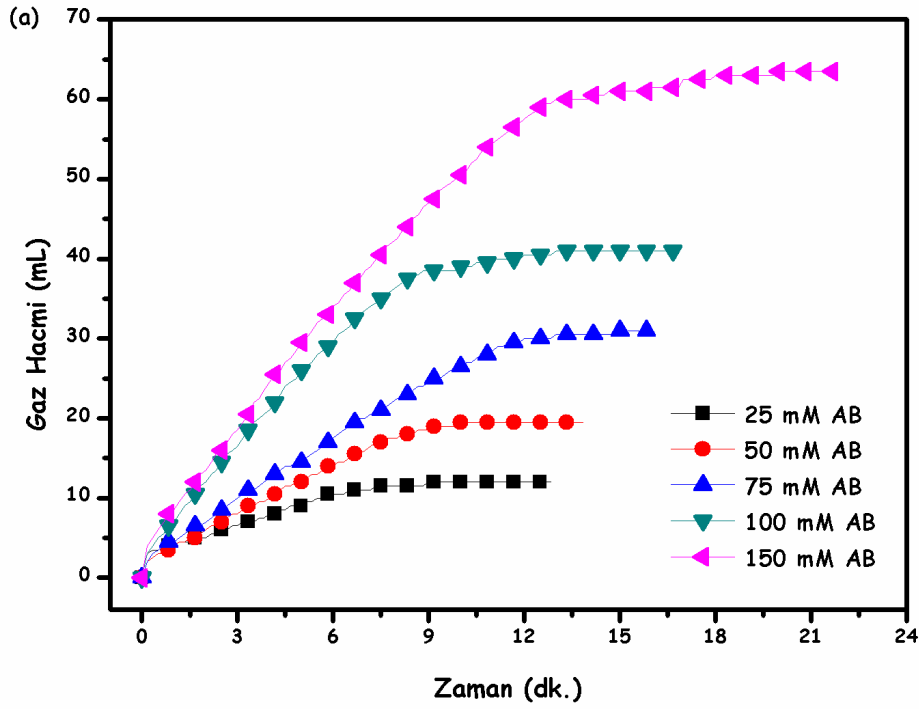
Şekil 3.11. (devam ediyor).

Farklı katalizör derişimlerinin tepkime hızına etkisinden sonra sıcaklığın hidrojen çıkış hızına etkisi Pd@MIL-101 katalizörü ile katalizlenen AB metanoliz tepkimesinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi yoluyla incelendi. Şekil 3.12 (a)'da bu katalitik tepkimelere ait sıcaklığa göre açığa çıkan hidrojen gazı miktarının zamana karşı grafiği verilmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla başlangıç hidrojen çıkış hızları artmaktadır. Yine her sıcaklık için hesaplanan başlangıç hızları Şekil 3.12 (b)'de verilen Arrhenius grafiğine aktarıldığında grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi 34.05 kJ/mol olarak bulunmuştur.

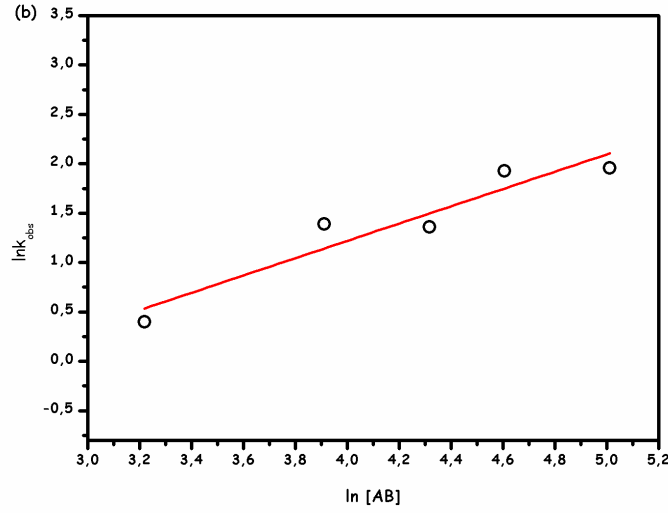


Şekil 3.12. Pd@MIL-101 katalizörü ile gerçekleştirilen AB metanoliz tepkimesine ait (a) sıcaklığa göre açığa çıkan H₂ gazı miktarının zamana karşı grafiği, (b) Arrhenius grafiği ($y = 15.7 - 4171x$).

Pd@MIL-101 katalizörünün katalitik performansı ilk olarak amonyak-boranın farklı derişimlerde gerçekleştirilen (25, 50, 75, 100 ve 150 mM) katalitik metanoliz tepkimesinde test edilmiştir. Şekil 3.13 (a)'da farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB miktarına oranının zamana karşı grafiğı verilmektedir. Hesaplanan hidrojen çıkış hızları AB derişimine karşı logaritmik olarak grafiğı aktarıldığında Şekil 3.13 (b)'de verildiğı üzere bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi bize katalitik tepkimenin Amonyak-Boran derişimine göre 0.5 gibi bir mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

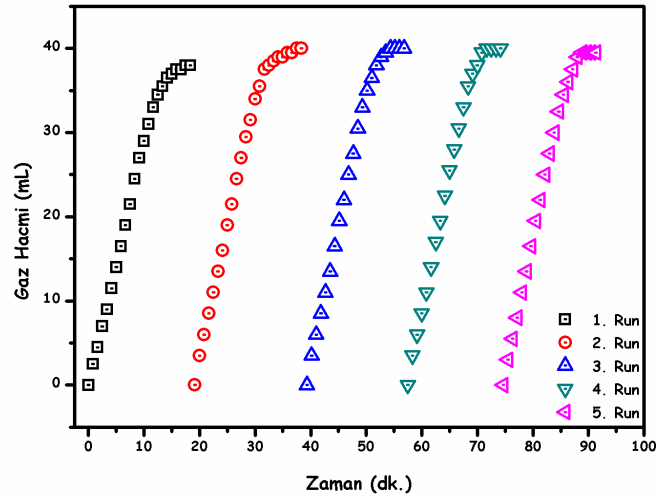


Şekil 3.13. Pd@MIL-101 katalizörü ile gerçekleştirilen AB metanoliz tepkimesine ait (a) farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen katalitik tepkimeye ait açığa çıkan H_2 gazı miktarının AB miktarına oranının zamana karşı grafiğı, (b) başlangıç hızlarının AB derişimine karşı logaritmik grafiğı.



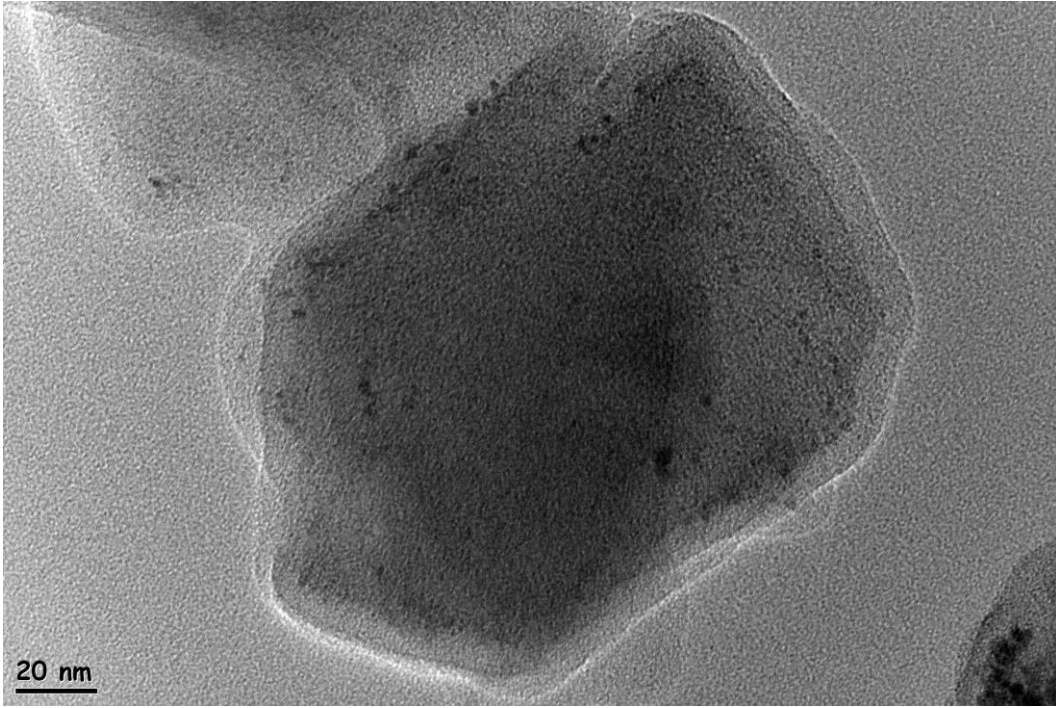
Şekil 3.13. (devam ediyor).

Pd@MIL-101 katalizörünün AB metanoliz tepkimesindeki katalitik performansının incelenmesine yönelik son çalışma olarak Pd@MIL-101 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla 1. katalitik çevrim sonucu tepkime ortamından izole edilen Pd@MIL-101 katalizörü safsızlaştırılıp vakum altında kurutulup tartıldıktan sonra 2. katalitik çevrim için tekrar kullanılmıştır. Bu katalitik çevrimler 5. katalitik çevrime kadar devam ettirilip katalizörün tekrar kullanılabilirlik performansı Şekil 3.14 'da verilen grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 3.14. Pd@MIL-101 katalizörünün AB metanoliz tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansına ait katalitik çevrim sayısı grafiği (H₂ gazına karşı zaman).

Şekil 3.14 'da verilen grafikten de görüleceği gibi 5'inci katalitik çevrimde bile Pd@MIL-101 katalizörü tam dönüşümü sağlamış ve etkinliğinin % 84'lük kısmını muhafaza etmiştir. Katalitik etkinlikte görülen düşük azalma (% 5) TEM analizi (Şekil 3.15) sonucunda görüntülenen parçacık büyüklüğündeki 5.6 ± 2.2 nm'den 5.9 ± 2.7 nm'ye olan artışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca son katalitik çevrim sonunda alınan tepkime çözeltisinde ICP-OES analizleri sonucunda çözelti içerisinde hiçbir metale rastlanmamıştır. Bu da bize Pd@MIL-101 katalizörümüzün sızmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.15. Beşinci katalitik çevrim sonucu izole edilen Pd@MIL-101 katalizörünün TEM görüntüsü.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Özet olarak mevcut çalışmada MIL-101 yüzeyine desteklenmiş Pd nanokümleri hazırlandı, karakterize edildi ve Amonyak-Boran'ın metanoliz tepkimesinde heterojen katalizör olarak kullanıldı. Bu çalışmanın önemli bulgularından bazıları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- (a) Pd@MIL-101 katalizörü basit ve tekrarlanabilir bir yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Pd@MIL-101 katalizörünün karakterizasyonu ICP-OES, P-XRD, XPS, FTIR, DR-UV-vis, SEM, TEM, HRTEM, STEM ve STEM-EDX ileri analitiksel yöntemler ile yapıldı. Bu analizler sonucu MIL-101 yüzeyinde iyi dağılım göstermiş ortalama parçacık boyutları 5.6 ± 2.2 nm olan Pd nanokümlerinin katı destek malzemesinin kristal yapısına zarar vermeden oluştuğu gözlemlendi.
- (b) Pd@MIL-101 katalizörünün katalitik uygulaması AB metanolizinde test edildi. Pd@MIL-101 katalizörü 25°C 'de AB metanolizinde yüksek etkinlik sağlamıştır (TOF=1748 sa^{-1} ; $E_a = 34.05$ kJ/mol).
- (c) Daha da önemlisi Pd@MIL-101 katalizörünün izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Buna göre Pd@MIL-101 katalizörünün dördüncü çalıştırılmasında hala etkinliğini sürdürürken, 5. katalitik çevrim sonunda tam dönüşümü etkinliğinin $> \% 84$ 'ünü koruyarak sağlamıştır. Örneklerin ICP-OES ve TEM analizleri beşinci kere katalizörün çalıştırılmasında bile Pd nanokümlerinin AB katalitik metanoliz tepkimesinde topaklanma ve sızmaya karşı olağan üstü bir kararlılık göstermiştir.
- (d) Katalizör [Pd], substrat [AB] derişimine bağlı olarak gerçekleştirilen kinetik çalışmalar, AB metanoliz tepkimesinin katalizör derişimine göre birinci dereceden, ilerlediğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

- Annapurna, M., Parasuramulu, T., Vishnuvardhan, P., Suresh, M., Likhar, P. R., Kantam, M. L., 2015. Nano palladium supported on high-surface-area metal-organic framework MIL-101: An efficient catalyst for sonogashira coupling of aryl and heteroaryl bromides with alkynes. *Applied Organometallic Chemistry*, **29**: 234-239
- Anonim, 2012. *ABD Enerji Bakanlığı (USA-Department of Energy)*. Hidrojenin depolanmasına ilişkin raporu (2012 Annual USA-DOE Report for the hydrogen storage) (http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress12_storage.html)
Son erişim tarihi: 20 Haziran 2014.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H-T., Varma, A., 2013. Mechanistic studies of ammonia-borane dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 169-179.
- Bromber, L., Diao, Y., Wu, H., Speakman, S. A., Hatton, T. A., 2012. Chromium(III) terephthalate metal organic framework (MIL-101): HF-free synthesis, structure, polyoxometalate composites, and catalytic properties. *Chemistry of Materials*, **24**: 1664-1675
- Çalışkan, S., Zahmakiran, M., Özkar, S., 2010. Zeolite confined rhodium(0) nanoclusters as highly active, reusable, and long-lived catalyst in the methanolysis of ammonia-borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**: 387-394.
- Dai, H-B., Kang, X-D., Wang, P., 2010. Ruthenium nanoparticles immobilized in montmorillonite used as catalyst for methanolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 10317-10323.
- Erdoğan, H., Metin, Ö., Özkar, S., 2009. In situ-generated PVP-stabilized palladium(0) nanocluster catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia-borane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**: 10519-10525.
- Erdogan, H., Metin, Ö., Özkar, S., 2011. Hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane catalyzed by In-situ generated polymer stabilized ruthenium(0) nanoclusters. *Catalysis Today*, **170**: 93-98.
- Halseid, R., Vie, P. J. S., Tunold, R., 2006. Effect of ammonia on the performance of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **154**: 343-350.
- Hügler, T., Kühnel, M. F., Lentz D., 2009. Hydrazine borane: A promising hydrogen storage material. *Journal of American Chemical Society*, **131**: 7444-7446.
- 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. *Journal of American Chemical Society*, **125**: 9424-9434.
- Kalidindi, S. B., Sanyal, U., Jagirdar, B. R., 2008. Nanostructured Cu and Cu@Cu(2)O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**: 5870-5874.
- Kalidindi, S. D., Vernekar, A. S., Jadirgar, B. R., 2009. Co-Co₂B, Ni-Ni₃B and Co-Ni-B nanocomposites catalyzed ammonia-borane methanolysis for hydrogen generation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**: 770-775.

- Klerke, A., Christensen, C. H., Norskovb, J. K., Vegge, T., 2008. Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, **18**: 2304-2310.
- Laird, J., 2014. <http://www.techradar.com/news/car-tech/the-future-is-here-toyota-s-hydrogen-powered-cars-are-go-for-2015-1212830> (Son erişim tarihi: 29.12.2014).
- Li, P., Xiao, Z., Liu, Z., Huang, J., Li, Q., Sun, D., 2014. Highly efficient hydrogen generation from methanolysis of ammonia borane on CuPd alloy nanoparticles. *Nanotechnology*, **26** (2): 025401.
- Moulijn, J. A., Van Leeuwen P. W. N. M., Van Santen R. A., 1993. Catalysis: An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. *Elsevier Science Publishers, the Netherlands*.
- Özhava, D., Özkar, S., 2015. Rhodium (0) nanoparticles supported on hydroxyapatite nanospheres and further stabilized by dihydrogen phosphate ion: A highly active catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (33): 10491-10501.
- Özhava, D., Özkar, S., 2016. Rhodium (0) nanoparticles supported on nanosilica: Highly active and long lived catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**: 716-726.
- Peng, B., Chen, J., 2008. Ammonia-Borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy and Environmental Science*, **1**: 479-483.
- Peng, S., Liu, J., Zhang, J., Wang, F., 2015. An improved preparation of graphene supported ultrafine ruthenium (0) NPs: Very active and durable catalysts for H₂ generation from methanolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (34): 10856-10866.
- Ramachandran, P. V., Gagare, P. D., 2007. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration. *Inorganic Chemistry*, **46**: 7810-7817.
- Shriver, D. F., Atkins P.W., 1999. Inorganic Chemistry. Oxford University Press.
- Singh, S. K., Zhang, X-B., Xu, Q., 2009. Room-temperature hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage. *Journal of American Chemical Society*, **131**: 9894-9895.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Manners, I., 2010. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. *Chemical Reviews*, **110**: 4079-4124.
- Stetson, N., 2013. U.S. Department of Energy, Hydrogen and fuel cells program, annual progress report, Hydrogen storage program overview, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/iv_0_stetson_2013.pdf (Son erişim tarihi: 28.12.2014)
- Storck, S., Bretinger, H., Maier, W. F., 1998. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, **174**: 137-146
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, Ö., Sun, S., 2012. Methanolysis of ammonia borane by CoPd nanoparticles. *ACS Catalysis* **2**: 1290-1295.
- Sun, D., Li, P., Yang, B., Xu, Y., Huang, J., Li, Q., 2016. Monodisperse AgPd alloy nanoparticles as a highly active catalyst towards the methanolysis of ammonia borane for hydrogen generation. *RSC Advances*, **6** (107): 105940-105947.

- Yao, Q., Huang, M., Lu, Z. H., Yang, Y., Zhang, Y., Chen, X., Yang, Z., 2015. Methanolysis of ammonia borane by shape-controlled mesoporous copper nanostructures for hydrogen generation. *Dalton Transactions*, **44** (3): 1070-1076.
- Yu, C., Fu, J., Muzzio, M., Shen, T., Su, D., Zhu, J., Sun, S., 2017. CuNi nanoparticles assembled on graphene for catalytic methanolysis of ammonia borane and hydrogenation of nitro/nitrile compounds. *Chemistry of Materials*.
- Yurderi, M, Bulut, A, Ertas, I. E, Zahmakiran, M, Kaya, M., 2015. Supported copper-copper oxide nanoparticles as active, stable and low-cost catalyst in the methanolysis of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**: 169-175.
- Zahmakiran, M., Özkar S., 2009. 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.
- Zuttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **6**: 24-33.





ÖZ GEÇMİŞ

Nurdan Caner, 1990 yılında Aydın'da doğdu. Lisans eğitimini Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde tamamladı. 2014 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen aynı üniversite ve aynı bilim dalında Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmektedir.

