

**HİDROJEN DEPOLANMASINDA DİMETİLAMİN-BORANIN
DEHİDROJENLENMESİNİ KATALİZLEYECEK NİKEL NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN SINANMASI**

Hakan DEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN

Mayıs-2013

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN DEPOLANMASINDA DİMETİLAMİN-BORANIN
DEHİDROJENLENMESİNİ KATALİZLEYECEK NİKEL NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN SINANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan DEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN

MAYIS-2013

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN DEPOLANMASINDA DİMETİLAMİN-BORANIN
DEHİDROJENLENMESİNİ KATALİZLEYECEK NİKEL NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN SINANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan DEMİR

(Enst. No:)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14 Mayıs 2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 24 Mayıs 2013

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. İskender DEMİRKOL
Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Mayıs-2013

Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN danışmanlığında, Hakan DEMİR'in hazırladığı” Hidrojen Depolanmasında Dimetilamin-Boranın Dehidrojenlenmesini Katalizleyecek Nikel Nanopartiküllerinin Sentezi, Tanımlanması Ve Katalitik Aktivitesinin Sınanması” konulu bu çalışma 24/ 05 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman :	Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN (B.Ü.)	İmza
Üye :	Prof. Dr. İskender DEMİRKOL(B.Ü.)	İmza
Üye :	Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ (B.Ü.)	İmza

Bu tezin Kimya Anabilim Dalı'nda yapıldığını ve Enstitümüz kurallarına göre düzenlendiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ İmza

Enstitü Müdürü.

Bu çalışma DPT / TÜBİTAK / BÜBAP tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Esserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmaları, Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN yönetimindeki BAP-130-96-2011 destekli “Hidrojen Depolanmasında Dimetilamin-Boran (DMAB)’ın Dehidrojenlenmesini Katalizleyecek Nikel Nanopartiküllerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Aktivitesinin Sınanması” adlı proje çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında hidrojen depolanmasında DMAB’ı katalizlemek üzere nikel nanopartiküller sentezlenmiş, tanımlanmış ve katalitik aktiviteleri farklı koşullarda denenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın en başından beri yakaladığımız sinerji ile birlikte; gerekli maddi ve manevi desteğiyle tüm süreci verimli ve zevkli kılan çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN’a, ders dönemi ve laboratuvar çalışmaları esnasında muhtelif aşamalarda anlayışlarını ve bilgilerini benden esirgemeyen Kimya bölümünün değerli hocalarına ve araştırma görevlisi arkadaşlara ve yakın arkadaşım Biyoloji Bölümü yüksek lisans öğrencisi Ramazan Tolan’a teşekkür ederim. Ayrıca tez sürecini BAP-130-96-2011 no’lu proje ile maddi olarak destekleyen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BÜBAP)’ a teşekkür ederim.

Okul ve tüm hayatımın tamamında bana maddi ve manevi desteklerini hiçbir koşulda eksik etmeyen, aileme; özellikle de hayatımın en değerlisi ağabeyim Haydar Demir’e sonsuz teşekkür ederim.

Hakan DEMİR
BİNGÖL-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMA LİSTESİ.....	XI
SİMGE LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Ekonomisi.....	1
1.2. Kolloidal Geçiş Metal Nanopartikülleri	5
1.2.1. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması.....	7
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Yöntem	17
3.3. Ni(0) Nanopartiküllerinin ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	18
3.4. Reaksiyon Ortamında Ni(0) Nanopartiküllerinin Çözücüsüz Olarak Elde Edilmesi ve Beraberinde Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesi	18
3.5. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesindeki Ni(0) Nanopartiküllerinin Katalitik Aktivitesi	19
3.6. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinden Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Ni(0) Nanopartiküllerinin İzole edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği.....	20
3.7. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Ni(0) Nanopartiküllerinin CS ₂ ile Zehirlenerek Heterojenliğinin Test Edilmesi.....	20
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	21
4.1. Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Ni(0) Nanopartiküllerinin Tanımlanması	21
4.2. Ni(0) Nanaokümleri Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinin Kinetik Çalışmaları	29

Sayfa No

4.3. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen Tek Boyutlu Ni(0) Nanopartiküllerinin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği	35
4.4. Tek boyutlu Ni(0) Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinin Heterojenliğinin CS ₂ ile Zehirlenmesiyle Test Edilmesi	37
5. SONUÇLAR.....	38
6. ÖNERİLER	40
7. KAYNAKLAR.....	42

ÖZET

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), Hidrazinamin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ v.s)) düşük sıcaklıkta hidrojen sağladığı için hidrojen ekonomisinde sıklıkla denenmektedir. Bunlar arasında Dimetilamin borana olan ilgi hidrojen muhteviyatı, yüksek kararlılığı ve çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı hidrojen depolama malzemesi olarak son yıllarda giderek artmaktadır. Dimetilamin boran düşük erime noktasına sahiptir (35°C) ve uygun katalizör eşliğinde dehidrojenlenme tepkimesi ile hidrojen gazı açığa çıkarır.

Bu çalışmada, çözücüsüz ortamda sentezlenen Ni(0) nanopartikülleri katalizör olarak dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanıldı. Çözücüsüz ortamda nikel klorür ve eriyik haldeki dimetilamin boran etkileşerek oda sıcaklığında kararlı Ni(0) nanopartikülleri oluşturdu.

Tek boyutlu 1.9 nm boyutlarında Ni(0) nanopartikülleri TEM, HRTEM, TEM-EDX, P-XRD, ATR-IR ve UV-Vis spektroskopisi ile tanımlandı. Çözücüsüz olarak sentezlenen Ni(0) nanopartiküllerinin yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu anlaşıldı. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinin hem katalizör derişimine hem de tepken derişimine göre yaklaşık olarak birinci dereceden gerçekleştiği gözlemlendi. Farklı sıcaklıklarda gözlenen hız sabitleri, Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlemesine ait aktivasyon parametrelerinin hesaplanmasında kullanıldı: Aktivasyon enerjisi $E_a = 42 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, standart aktivasyon entalpisi $\Delta H^\ddagger = 39 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve standart aktivasyon entropisi; $\Delta S^\ddagger = -169 \pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Ayrıca dimetilamin boranın dehidrojenlenmesini katalizleyen Ni(0) nanopartiküllerinin heterojen olduğu karbondisülfür (CS_2) ile yapılan zehirlenme deneyi ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Nikel Nanopartikülleri, Kataliz, Dehidrojenlenme, Dimetilamin Boran, Heterojen Katalizör.

ABSTRACT

In the near future, the development of new hydrogen storage materials will allow the use of hydrogen as an important energy carrier. Nowadays, amine boranes, (ammonia-borane (NH_3BH_3), methylamine-borane (MeNH_2BH_3), Dimethylamine-borane (Me_2NHBH_3), trimethylamine-borane (Me_3NBH_3), hydrazinamine-borane ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) e.t.c.), were frequently tested to ensure low-temperature in hydrogen economy. Among these, the interest dimethylamine borane as hydrogen storage material is increasing due to hydrogen content, high stability and environmentally friendly features in recent years. Dimethylamine-borane has the low melting point ($35\text{ }^\circ\text{C}$) and reveals hydrogen gases with suitable catalysts by the dehydrogenation reaction.

In this study, the Ni (0) nanoparticles synthesized in non-solvent medium were used as catalyst in the dehydrogenation of dimethylamine borane. Stable Ni (0) nanoparticles were obtained with interacting of nickel chloride and melt dimethylamine borane in non-solvent medium at room temperature.

Monodisperse 1.9 nm-sized Ni(0) nanoparticles were characterized by TEM, HRTEM, TEM-EDX, P-XRD, ATR-IR and UV-Vis spectroscopies. Synthesized Ni (0) nanoparticles as non-solvent were found to have highly catalytic activity. A detailed kinetic study of the dehydrogenation of dimethylamine–borane catalyzed by Ni (0) nanoparticles showed that it is nearly first order with respect to both catalyst concentration and the substrate concentration. These apparent rate constant values at different temperature were used to calculate the activation parameters for the catalytic dehydrogenation of dimethylamine-borane in the presence of Ni(0) nanoparticles catalyst: Activation energy, $E_a = 42 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$, standart enthalpy of activation $\Delta H^\ddagger = 39 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$ and standart entropy of activation $\Delta S^\ddagger = -169 \pm 5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. In addition, catalyzed Ni (0) nanoparticles of the dehydrogenation of dimethylamine-borane were determined as heterogeneous catalyst by the heterogeneity with CS_2 poisoning test.

Key Words: Nickel Nanoparticles, Catalysis, Dehydrogenation, Dimethylamine-Borane, Heterogeneous Catalysts.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 1.1.** Hidrojen kütle yoğunluğuna karşı birçok bileşiğin hidrojen depolama kapasitesi (Züttel, 2003). 3
- Şekil 1.2.** Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutu üzerine etkisi (N =toplam atom sayısı; n = yüzey atomlarının sayısı). 6
- Şekil 1.3.** Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu (Corain vd., 2008). 7
- Şekil 2. 1.** Zeolit-inidazolat (ZIF) çatısı içindeki dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde siklik dimerleşme tepkimesi..... 11
- Şekil 2. 2.** Bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum kompleksi (Pun vd., 2007) 13
- Şekil 2. 3.** Bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligandı kullanılarak elde edilen paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksi ve dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünleri (Vogt vd., 2011) 14
- Şekil 2. 4.** Sentezlenen Rh(I) ve Rh(III) içeren amin-boran σ -komplekslerinin dimetilamin boranın dehidrokapling reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerinin ^{11}B -NMR spektrumu (Douglas vd., 2009) 15
- Şekil 2. 5.** Yeni homojen $[\text{Ru}\{\text{N}_2\text{Me}_4\}_3(\text{acac})\text{H}]$ bileşiğinin dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden sonra elde edilen ürüne ait ^{11}B -NMR spektrumu (Ünel, 2011)..... 15
- Şekil 3. 1.** Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek..... 17
- Şekil 4. 1.** Nikel içerikli çözeltinin dimetilamin boran eklenmeden önce ve dimetilamin boran eklendikten sonra alınan UV-Vis spektrumu (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni)..... 22
- Şekil 4. 2.** $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ de çözücüsüz ortamda 2.0 mmol DMAB ve 0.2 mmol NiCl_2 ile başlayan katalitik dehidrojenlenme için tipik mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği.23

Şekil 4. 3. Nikel (0) nanoparçacıkları varlığında 25.0 ± 0.1 °C da çözücüsüz ortamda, dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ^{11}B -NMR spektrumları. (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni). 24

Şekil 4. 4. Ni (0) nanopartikülleri varlığında 25.0 ± 0.1 °C’de çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ATR-IR spektrumları (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni). 25

Şekil 4. 5. 25.0 ± 0.1 °C da çözücüsüz ortamda 2.0 mmol dimetilamin boran ve 0.2 mmol NiCl_2 ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan nikel(0) nanopartiküllerinin (a) TEM görüntüsü (b) TEM-EDX spektrumu. 27

Şekil 4. 6. 25.0 ± 0.1 °C’de çözücüsüz ortamda gerçekleşen dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan nikel(0) nanopartiküllerinin a) XRD görüntüsü b) Yüksek çözünürlüklü TEM mikrografi (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni). .. 28

Şekil 4. 7. (a) 25.0 ± 0.1 °C’de çözücüsüz ortamda 2.0 mmol DMAB ve dört farklı katalizör miktarı (0.05–0.3 mmol) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB’a karşı zaman grafiği **(b)** Logaritmik olarak hidrojen üretim oranına karşı nikel miktarı eğrisi. 30

Şekil 4. 8. 25.0 ± 0.1 °C’de çözücüsüz ortamda oluşturulan nikel(0) nanopartikülleri ile beş farklı tepken miktarı (2.0–6.0 mmol) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB’a karşı zaman grafiği **(b)** Logaritmik olarak hidrojen üretim oranına karşı DMAB miktarı eğrisi (0.2 mmol Ni). 31

Şekil 4. 9. (a) Beş farklı sıcaklıkta (20-40°C) nikel(0) nanopartikülleri varlığında DMAB’ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB karşı zaman grafiği **(b)** Arrhenius grafiği **(c)** Eyring grafiği (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni). 32

Şekil 4. 10. 25.0 ± 0.1 °C da çözücüsüz ortamda 0.2 mmol DMAB ve 2.0 mmol nikel(0) nanokümleri ile başlayarak elde edilen zamana karşı çevrim sayısı grafiği..... 35

Sayfa No

Şekil 4. 11. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ da çözücüsüz ortamda 2.0 mmol dimetilamin boran ve 0.2 mmol NiCl_2 ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan nikel (0) nanopartiküllerinin a) katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri b) 5. kullanımdan sonra alınan TEM görüntüsü..... 36

Şekil 4. 12. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de çözücüsüz ortamda 0.2 mmol nikel(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen 2.0 mmol dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin 0.1 eşdeğer CS_2 ile zehirlenme öncesi ve sonrası elde edilen mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği. 37

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. Farklı katalizörler tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjileri..... 33

Tablo 2. Dimetilamin boran dehidrojenlenmesinde kullanılan farklı katalizörlerin deneysel verileri..... 34

KISALTMA LİSTESİ

ESI-MS	: Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikros
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ppm	: Milyonda bir hacim
P-XRD	: Toz X-ışını Difraksiyonu
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TOF	: Toplam Çevrim Frekansı
TON	: Toplam Çevrim Sayısı
UV	: Morötesi Işınımı
UV-VİS	: Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Difraksiyonu

SİMGE LİSTESİ

λ : Dalga Boyu

Å : Angstrom

kV : Kilovolt (10^3 volt)

mA : MiliAmper (10^{-3} Amper)

kJ : Kilojoule (10^3 Joule)

σ : Parçacık Boyutu

1. GİRİŞ

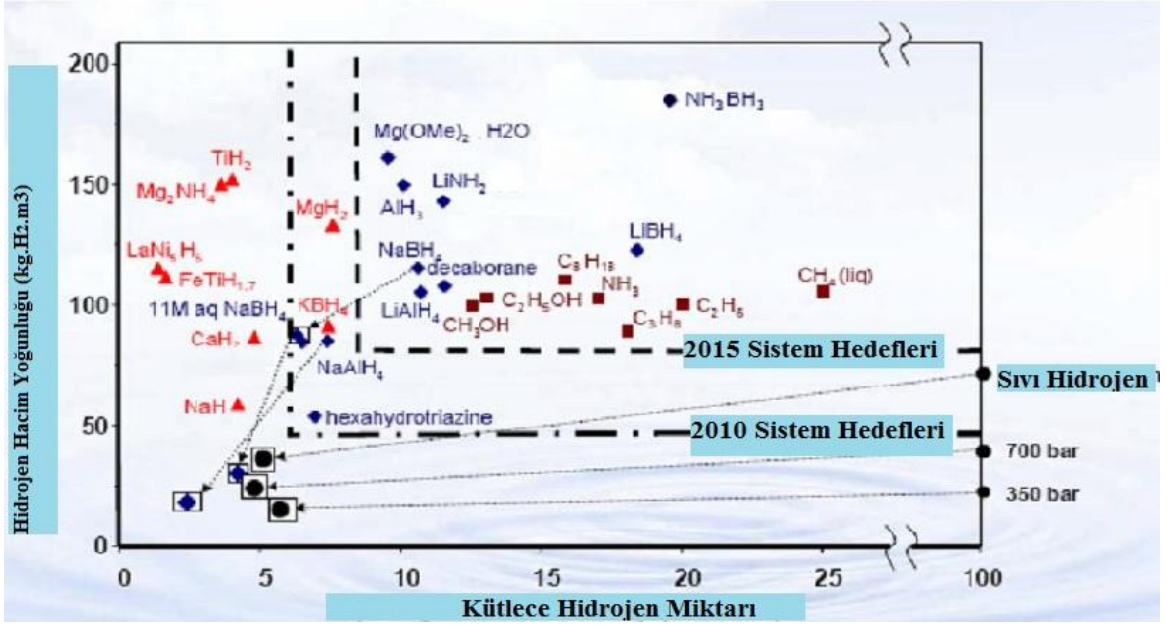
1.1. Hidrojen Ekonomisi

Günümüz dünyasında artan enerji gereksiniminin %80'den fazlası, güçlü ekolojik ve çevresel etkilerin sonucunda, fosil yakıtlardan karşılanmaktadır ve önemli bir değişiklik olmazsa fosil yakıt kullanımı devam edecektir (URL-1, 2005 ; Zerta vd., 2008). Sera gazı emisyonları, özellikle fosil yakıtların yanmasıyla üretilen CO₂, çevresel kaygıların merkezinde bulunmaktadır. Ancak gerek fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve gerekse de fosil yakıtların yanmasıyla oluşan gazların neden olduğu küresel ısınmanın insanlığın geleceği için büyük bir tehdit oluşturması, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasına karşı ilgiyi gittikçe artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin halen yüksek olan maliyetine ek olarak bazılarında süreksizlik sorunu vardır: örneğin güneş ve rüzgâr enerjisi kaynaklarının kesiklilik göstermesi gibi. Enerji kaynağının süreklilik gösterememesine karşı geliştirilebilecek en iyi çözüm enerjinin depolanmasıdır. Bu bağlamda hidrojen temiz bir enerji taşıyıcı olarak ortaya çıkmaktadır (URL-2, 2003). Hidrojenin yakılarak doğrudan enerji üretiminde kullanılabilirliğinin yanı sıra, en etkin kullanım yolu yakıt pillerinde kullanımıyla elektrik enerjisinin elde edilmesidir (Sossina, 2003). Hidrojene dayalı enerji depolanması hidrojen ekonomisi olarak ele alınmaktadır ve bu alanda hidrojenin üretilmesi, depolanması ve verimli kullanımı ile ilgili araştırmalar büyük bir hızla sürmektedir. Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir şekilde sağlayabilmek için en etkin yöntemin “Hidrojen Ekonomisi” başlığı altında özetlenen ileri teknoloji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir.

Hidrojen; tüm kimyasal elementlerin evrendeki en basit, en hafif ve en yaygın olanıdır. Hidrojen, özellikle sudaki oksijen, yaşam materyallerindeki ve fosil yakıtlardaki azot ve karbon gibi diğer elementlerle kombinasyon içinde olduğundan ve doğada tek başına bulunmadığından, birincil enerji kaynağı değildir. Ancak zamanla hidrojen, diğer elementlerden ayrılarak moleküler hidrojeni oluşturulduğu zaman, cazip bir çevresel yakıt elde edilmiş olur. Hidrojen bu haliyle, CO₂ emisyonu olmadan, yalnızca su üreterek, bir yakıt hücresi içerisinde direk yakılabilir veya oksijenle kombine edilebilir. Hidrojen geniş ölçüde mevcut olan; doğal gaz, kömür, biyo kütle, atıklar, rüzgâr, güneş enerjisi, hidro

enerji, jeotermal ve nükleer enerji dhil olmak üzere birçok farklı birincil enerji kaynağından elde edilebilir. Hidrojen yüksek dnm verimliliği ve temelde sera gazları ve hava kirleticilerinin sıfır egzoz emisyonu ile yakıt hücreleri ve içten yanmalı motorlarda kullanılabilir. Hidrojen retimi, depolanması ve taşınması için mevcut teknolojiler bulunmakta, ancak enerji sistemi içinde kullanılmak üzere adapte edilmelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yeni bir hidrojen enerjisi altyapısı oluşturmak pahalıdır ve hidrojen enerjisine geçiş sırasında arz ve talep elemesinde lojistik sorunlar içermektedir. Yakıt hücreleri gibi hidrojen teknolojilerinde ve sıfır emisyonlu hidrojen üretim sistemlerinde hızlı bir ilerleme kaydedilmektedir, ancak hidrojen teknolojilerinin bugünün araç ve yakıt teknolojileri ile ekonomik olarak rekabet edemeyecek teknik ve maliyet sorunları bulunmaktadır.

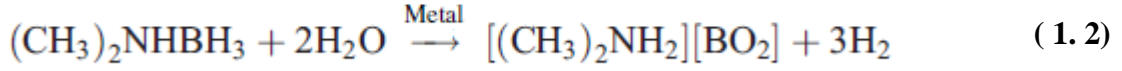
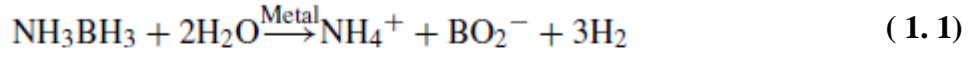
Rzgr enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik ve biyo kütle gibi enerji kaynakları temiz ve yenilenebilir olsa da, bu kaynakların devamlı olmayıları ve yüksek maliyetli santralleri bu çözümlerin uygulanamayacağını göstermektedir (Vriesa, 2007). Bu nedenle giderek artan enerji ihtiyacının telafi edilmesi için enerjinin muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu noktada, hidrojene dayalı enerji ekonomisi en iyi alternatif enerji taşıyıcısı olduğundan fosil yakıtlara dayalı taşıma ekonomisine en iyi alternatiftir (Siblerud, 2001). Metal hidrürler (Schlapbach, 2001), nanomalzemeler ve organometalik yapılar (Amendola vd., 2000) gibi malzemeler Őu ana dek rapor edilen hidrojen depolama materyalleridir. Bununla birlikte bazı sorunlar hala mevcuttur. Hidrojen depolama malzemelerinin gravimetrik ve volumetrik hidrojen kapasiteleri geliştirilmiş olmalıdır. Beklendiği gibi yüksek hidrojen içeriği nedeniyle, kimyasal hidrojen depolama malzemeleri potansiyel enerji kaynağıdır (Şekil 1.1).



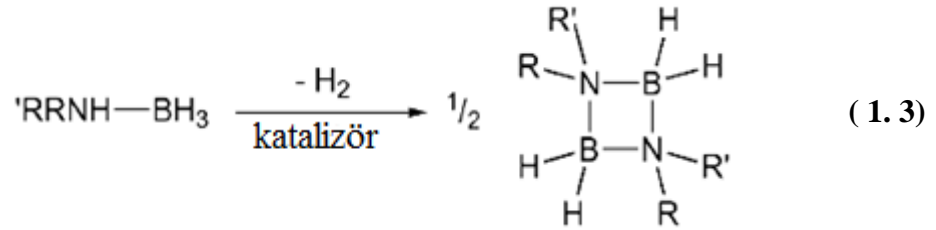
Şekil 1.1. Hidrojen kütle yoğunluğuna karşı birçok bileşiğin hidrojen depolama kapasitesi (Züttel, 2003).

Bunlar arasında, bor ve azot-esaslı bileşikler, LiNH_2 ve NaBH_4 gibi bileşikler, büyük dikkat çekmektedir (Amendola vd., 2000; Chen vd. 2002). Bunun yanı sıra, amin boranlar yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile dikkat çekici bir adaydır, çünkü hidrojen kapasiteleri (Umegaki vd., 2009), hidrojen çıkış reaksiyonları ve çevrilebilir olma potansiyelleri benzinden daha yüksektir (Dixon ve Gutowski, 2005). Ancak, amin boran bileşiklerinden etkili oranlarda hidrojen üretmek için uygun bir katalizöre ihtiyaç vardır.

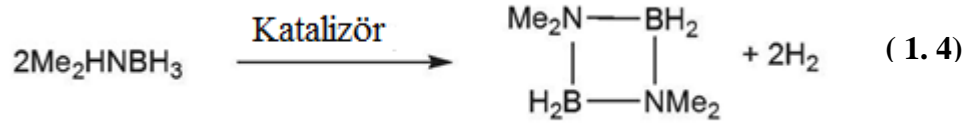
Katı hidrojen sağlayıcı olarak en sık kullanılan amonyak boran, NH_3BH_3 ve dimetilamin boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, gibi amin boranlar sırasıyla teorik olarak ağırlıkça %19.6 ve %16.9 gravimetrik hidrojen kapasitelerine sahiptirler. Lewis asidi olan BH_3 molekülü H_2 çıkarmada etkili bifonksiyonel katalizör etki edebilir. Bununla birlikte, amin boranlardan solvoliz (hidroliz, metanoliz vs.) tepkimesi ile H_2 serbest bırakılabilir (Wang ve Geanangel, 1988; Wolf vd., 2000; Baumann vd., 2005, Onder M., 2010; Çalışkan vd., 2012).



Diğer bir yol amin boranlardan dehidrojenlenme tepkimesi ile H₂ elde edilmesidir. Birincil ve ikincil amin boranlar, yüksek sıcaklıklarda (>100 °C) Dehidrojenlenme tepkimesiyle siklik veya linear amin boran [R₂B-NR₂]_x (x=2 veya 3) ve borazin [RB-NR]₃ türevlerine dönüşür.

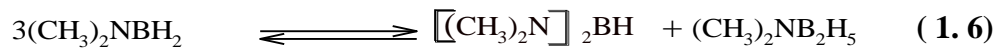
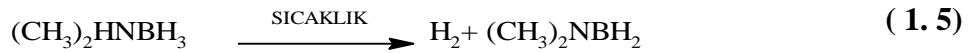


Amin boranlar arasında, dimetilamin boran, 130 °C ısıнын etkisiyle eriyik halde siklik aminoboran ([Me₂N-BH₂]₂) oluşturmak üzere termal dehidrojenasyona uğrar (Jaska vd., 2003). Nitrojen ve bordan gelen protik (H^{δ+}) ve hidritik (H^{δ-}) hidrojen değiştiriciler, dimetilamin boranın, Me₂NHBH₃, dehidrojenlenmesinde moleküller hidrojen çıkarırlar. Uygun deneysel koşullar altında, Me₂NHBH₃'in dehidrojenlenme tepkimesinin gerçekleşmesi için uygun bir katalizöre ihtiyaç vardır. Dimetilamin boran katalizör olmadan 45 °C'de bile kendiliğinden dehidrojenlenmeye uğramaz. Geçiş metal kompleksleri katalizörlüğünde dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyon süresi sıcaklıkla ve katalizörün mol yüzdesiyle çeşitlilik gösterir. Ayrıca, Rh, Ir, Ru ve Pd katalizörlüğünde birincil amin boranlar (NH₃BH₃ gibi) dehidrojenlenme tepkimesi sonucu borazin türevlerine dönüşürken, ikincil amin boranların (Me₃NBH₃, Me₂NHBH₃, MeNH₂BH₃ gibi) ise monomerik ve siklo dimerik aminoboranlara dönüştüğü görülmektedir (Jaska vd., 2003).



Dimetilamin boran ısıtıldığında, hidrojen çıkışı gerçekleşir ve dimetilamino boran oluşur. Bu reaksiyon mekanizması, borazen eldesi veren tüm amin boranların ısıtılmasında olduğu gibidir. Ancak, bazen, dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu sonucu oluşan ürünler kolaylıkla belirlenemez. Bunun ilk nedeni, hidrojen çıkışının ölçüldüğü uygun sıcaklık aralığında dimetilamin boranın dehidrojenleme tepkimesi sonucunda, önemli oranda dimer dimethylamino boranın ya da linear dimethylamino boranın bozunmasıyla farklı yeni ürünlerin oluşmasıdır (Burg ve Randolph, 1951). İkinci nedeni ise, reaksiyon boyunca oluşan dimetilamino boran türevlerinin ya da tepkimeye girmemiş dimetilamin boranın reaksiyon ortamından ayrılmasının zor olmasıdır (Wiggins, 1966).

Dimetilamin boran 100 °C'de ısıtıldığı zaman önce hidrojen gazı ve dimethylamino boran elde edilirken reaksiyona devam edildiğinde ise dimetilamino boranın bozunarak bisdimetilamino boran ve dimetilamino diborana dönüştüğü gözlenmiştir (Burg ve Randolph, 1951; Wiggins, 1966).



1.2. Kolloidal Geçiş Metal Nanopartikülleri

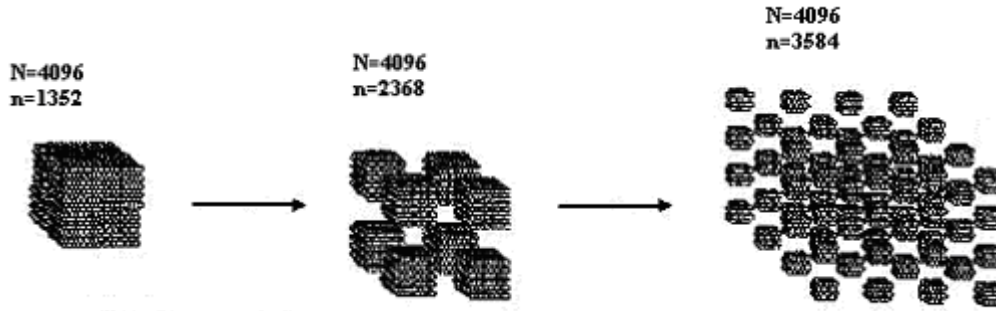
İzole edilebilen geçiş metal nanopartikülleri 1-10 nm (10-100 Å) boyutunda parçacıklardır (Aiken vd., 1996). Bu eşsiz özellikleri nedeniyle son on yılda geçiş metallerine olan ilgi artmıştır ve bu parçacıklar topaklaşma (bulk) ile tekil parçacıklar arasında bir kümeleşme göstermektedir (Pool, 1990). Bu parçacıkların nanopartikül olarak tanımlanabilmesi için;

- parçacık büyüklüğü 10 nm den daha küçük boyutlarda ($\sigma \leq 15\%$) olmalı,
- sentezi tekrarlanabilir olmalı,
- iyi tanımlanabilmeli,

d) izole edilebilir

e) çözülebilir olmalıdır (Feldheim ve Foss, 2002).

Metal nanopartiküllerini sentezlemenin asıl nedeni, tüm dökme malzemeler gibi klasik fiziğe uymayan kendilerine özgü çok ilginç bilimsel özelliklerinin olmasıdır (Schmid, 1994). Bu durum, “Parçacık boyutu azaldıkça yüzey atomlarının sayısı artar.” gerçeğine bağlı olarak, Şekil 1.2 de rahatlıkla görülebilir. Ayrıca kuantum boyut etkisi nedeniyle, nanopartiküllerdeki elektronlar, bir, iki ya da üç boyutlu küçük boşluklara hapsedilerek, birkaç atomun sığabileceği boşluklara yerleştirilir (Schmid, 1992; Schmid, 1999). Bu bağlamda metal nanopartiküllerinin, kuantum noktaları (Simon 1990), kuantum bilgisayarları (Glanz, 1995), kuantum cihazları (Antonietti ve Göltner, 1997), kimyasal sensörler (Elghanian vd., 1997), ışık yayan diyotlar (Colvin vd., 1994), biyolojik uygulamalar için akışkan manyetik sıvılar (Sonti ve Bose 1995), optik (Vossmeier vd., 1997) ve son derece etkin ve selektif yeni tip katalizörler (; Lewis ve Lewis, 1986; Lin ve Finke, 1994; Wilcoxon vd., 1994; Schmid vd., 1996; Bönneman ve Braun, 1996; Hostetler vd., 1998; Pelzer vd., 2003; Pelzer vd., 2003; Na vd., 2004) gibi pek çok uygulama alanı bulmaktadır.

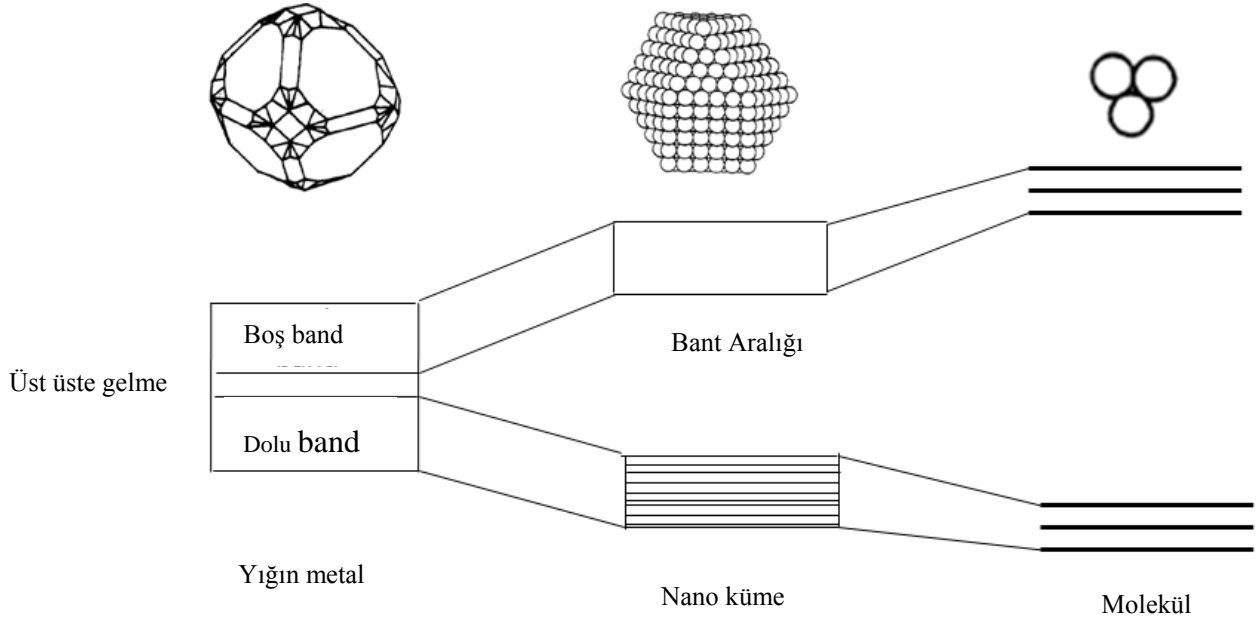


Şekil 1.2. Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutu üzerine etkisi (N=toplam atom sayısı; n= yüzey atomlarının sayısı).

Topaklaşma özelliği olan bir metal parçacık nanometre boyutuna indirildiği zaman, değerlik ve iletkenlik bandındaki yoğunluk durumu azalır ve enerji seviyesinde ayrılma meydana gelir (Şekil 1.3). Nanometre boyutlara indirgenme sonucu meydana gelen birçok fiziksel, elektronik ve kimyasal özelliklerdeki çarpıcı değişimler altın örneğinde açıkça gözlenmektedir. Eğer topaklaşmış altın çözelti içerisinde 50 nm’lik bir boyuta

indirilirse, sarı renk kendiliğinden kaybolur ve maviye döner, mor rengin azalması sonucunda nihayet kırmızıya döner (Schmid, 1994). Ayrıca topaklaşmış altın katalitik olarak aktif değilken nanometre boyutundaki altın nanoparçacıklarının katalitik olarak aktif olduğuna dair birçok çalışma vardır (Campbell, 2004).

Bununla birlikte, geçiş metali nanopartikülleri sadece kinetik olarak kararlıdır ve metal topaklaşırsa çözelti içinde kararlı olmaz. Bu nedenle metal topaklanmasını önlemek için özel tedbirler alınmalı ya da çözelti içerisindeki bu tür nanopartiküller hazırlık aşamasındayken çökeltilmelidir (Aiken vd., 1996; Roucoux vd., 2002). Sonuç olarak, çözelti içindeki geçiş metal nanopartiküllerinin kararlı olması metal nanopartiküllerinin pratik uygulamaları yönünden oldukça önemlidir. Bu yüzden, nanopartiküllerin hazırlanması için sentetik yöntemlere başlamadan önce geçiş metali nanopartiküllerinin kararlılaştırılması ile ilgili uygun bir yaklaşım belirlenmelidir.



Şekil 1.3. Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu (Corain vd., 2008).

1.2.1. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması

Geçiş metal nanopartikülleri, fiziksel yöntemlerle, kütleli metallerin mekaniksel olarak öğütülmesi ve oluşan nano boyuttaki parçacıklara koloidal koruyucu ajanların ilave edilmesi ile elde edilir (Gaffet vd.,1996). Ancak fiziksel yöntem ile geniş parçacık boyutlu

(>10 nm), zayıf dağılımlı nanopartiküller oluşur ve bu nanokümler yeniden üretilmediğinden tekrarlanabilir katalitik aktivite vermez (Willner ve Mandler, 1989). Bu nedenle daha çok kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerde; nanopartiküller, çekirdeklenme ve metalik atomun büyütülmesi ile kimyasal teknikler kullanılarak hazırlanır:

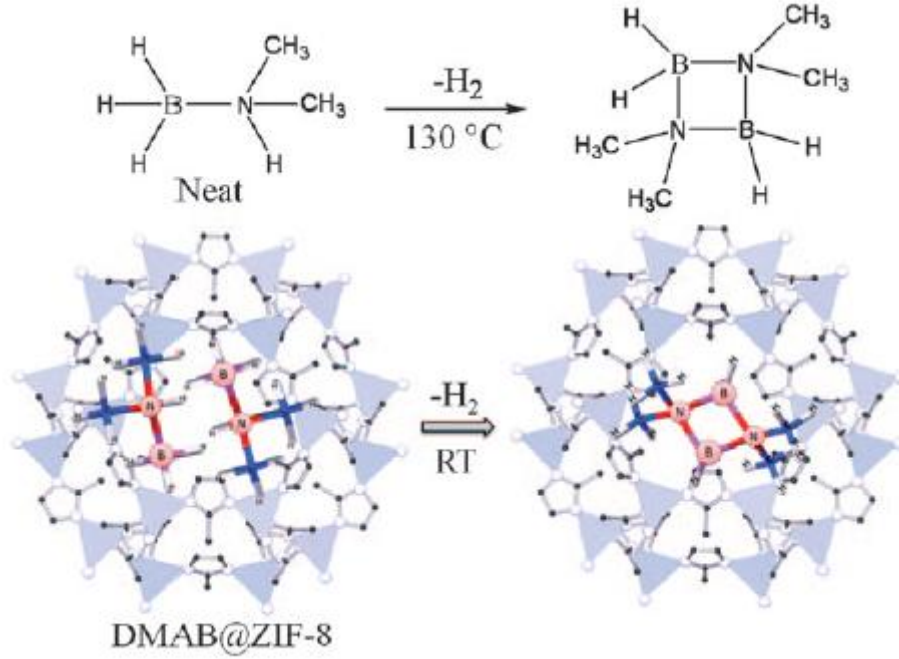
- a) Elektrokimyasal yöntemleri kapsayan geçiş metali komplekslerinin kimyasal indirgemesi (Bönneman ve Richards, 2001; Crooks vd., 2001; Fu vd., 2002; Narayanan ve El-Sayed, 2004),
- b) Fotolitik ve sonokimyasal yöntemleri kapsayan termoliz (Esumi vd., 1989; Tano vd., 1989; Esumi vd., 1990; Suslick vd., 1991; Esumi vd., 1992; Toshima vd., 1993; Dhas ve Suslick, 2005),
- c) Organometalik komplekslerden ligand uzaklaştırma ve ligand değiştirme (Duteil vd., 1993) gibi kimyasal indirgeme yöntemleri, geçiş metali tuzlarından laboratuvar koşullarında iyi tanımlanmış bir yüzey bileşimi ve boyut kontrolü ile 1-10 nm boyutuna sahip geçiş metali nanopartiküllerini sentezlemek için en uygun sentez yoludur (Feldheim vd., 2002.; Corain vd., 2008).

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu çalışmada, dimetilamin-boranın dehidrojenlenmesindeki en uygun aktiviteye sahip olan öncül nikel tuzu belirlendikten sonra oluşan nikel nanopartiküllerinin dimetilamin-boranın çözücüsüz katalitik dehidrojenlenmesinde kinetiği incelenmiştir. Oluşan yeni katalizör izole edilerek TEM, TEM-EDX, HRTEM, P- XRD, ATR- IR, ¹¹B-NMR ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak tanımlanmıştır. Nikel nanopartiküllerinin homojen ya da heterojen katalizör olduğunu belirlemek amacıyla, CS₂ ile zehirlenme deneyleri yapılmıştır.

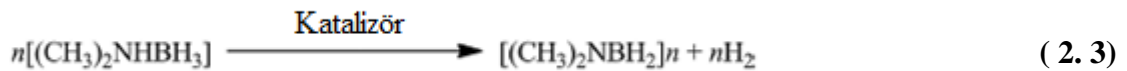
Katalizörlerin katalitik ömürleri ise toplam çevrim sayısı ölçülerek belirlenmiş, sentezlenen katalizörün izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Böylece, dimetilamin-boran bileşiğinin çözücüsüz ortamdaki dehidrojenlenme tepkimesi için oda sıcaklığında katalitik etkinlik gösteren ve 1 mol dimetilamin borandan 2 mol hidrojen gazı elde edilmesini sağlayan nikel katalizörlerinin sentezinin bu yönüyle literatüre önemli katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Yapılan literatür çalışmaları sonucu, dimetilamin-boran bileşiğinden hidrojen gazı elde etmek için bugüne kadar dehidrojenlenme, dehidrokapling ve hidroliz yöntemleri kullanılmıştır. Dehidrokapling tepkimesinde daha çok Ni/Al alaşımı (Robertson, 2011), Ti (Sloan, 2010), Rh (Sloan, 2009), Re (Jiang, 2007), Titanocene (Luo, 2007) gibi metaller kullanılırken hidroliz tepkimesinde Ru (Çalışkan ve ark., 2012) metali ile çalışılmıştır. Dehidrojenlenme tepkimesinde ise daha çok Zr ve Ti (Beweries, 3(12), 2011; Beweries, 40(30), 2011), Ni-olefin (Alcaraz, 2010; Vogt, 2011), Ru (Zahmakiran, 2010) ve Rh (Chen, 2005) gibi metaller katalizör olarak kullanılmıştır. Bu katalizörlerin çoğu iPr, Cp(2)M(L)(eta(2)-Me(3)SiC(2)SiMe(3)), bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il)amin, siklopentadienil, aminopropiltriethoksisilan, dimetilamonyum hekzanoat, olefin bileşikleri gibi kararlaştırıcılar kullanılarak reaksiyon ortamı dışında sentezlenip, dimetilamin-boranın dehydrocoupling/dehidrojenlenme ya da hidroliz tepkimelerinde kullanılmıştır. Kullanılan bu katalizörlerin hepsi, 1 mol dimetilamin boranın dehidrokapling ve dehidrojenlenme reaksiyonlarından yine 1 mol hidrojen gazı elde edilmiştir. Dimetilamin boranın kullanıldığı farklı tepkimeler ve tepkime sonrası ürünler üzerine literatür özetleri aşağıda sunulmuştur.



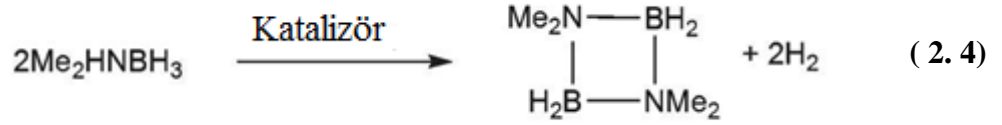
Şekil 2. 1. Zeolit-inidazolat (ZIF) çatısı içindeki dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde siklik dimerleşme tepkimesi.

Zahmakıran ve arkadaşları, 2010 yılında Chemical Communications dergisinde ve 2012 yılında Dalton Transactions dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, 1.7 ± 0.4 nanometre büyüklüğündeki 3-aminopropiltrioksosilan (APTS) ile kararlaştırılmış rutenyum (0) nanopartiküllerini sentezleyerek karakterize etmiştir. Bu yeni rutenyum (0) nanopartiküllerinin oldukça aktif ($\text{TOF}=55 \text{ sa}^{-1}$) olduğunu, kolay izole edilebildiğini ve yeniden kullanılabilirliğini tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmaları sonucunda aktivasyon enerjisini $61.1 \pm 3.1 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplamışlardır. Reaksiyon ortamı dışında sentezledikleri rutenyum/APTS nanopartiküllerini oda sıcaklığında dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanarak 1 eş değer hidrojen gazı elde etmişlerdir. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünü olarak da siklik dimer $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$ oluşmuştur.

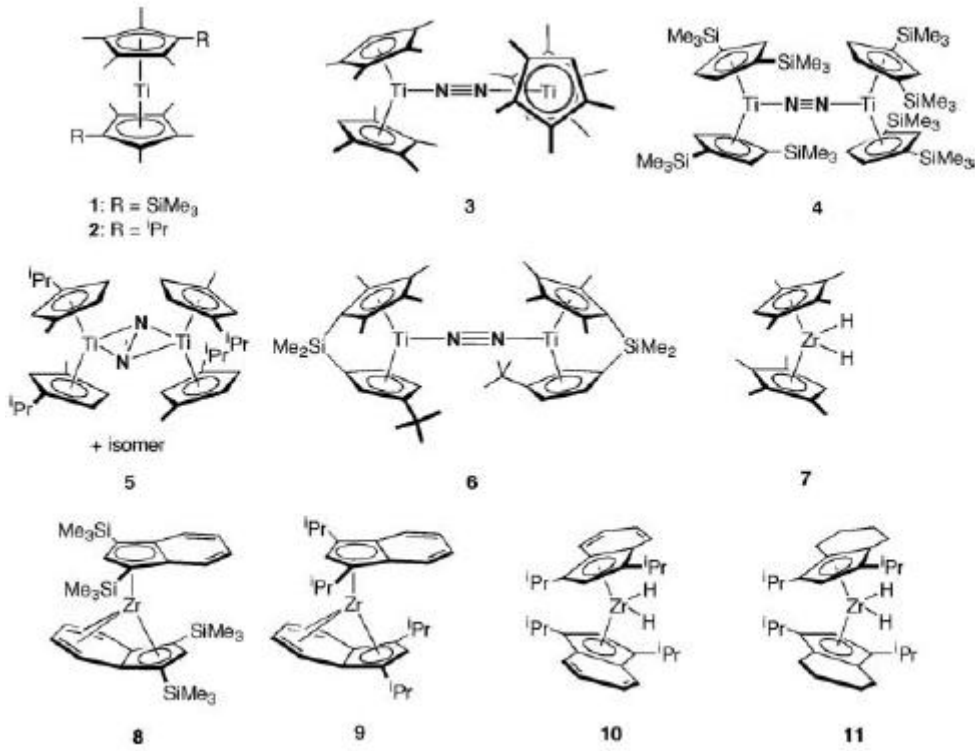


Zahmakıran ve arkadaşları, 2009 yılında Inorganic Chemistry dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, rodyum(0) nanopartiküllerini heterojen katalizör olarak tanımlamış ve bu katalizörü dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinde test etmişlerdir.

Dimetilamonyumhekzaonat ile kararlaştırılmış rodyum(0) nanopartiküllerinin parçacık boyutunun 1.9 ± 0.6 nanometre olarak belirlendiği bu çalışmada en yüksek TOF değeri 60 sa^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi sonucu 1 eş değer hidrojen çıkışı sağlanarak, oluşan ürünün %100 siklik dimere dönüştüğü anlaşılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarda aktivasyon enerjisi 34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

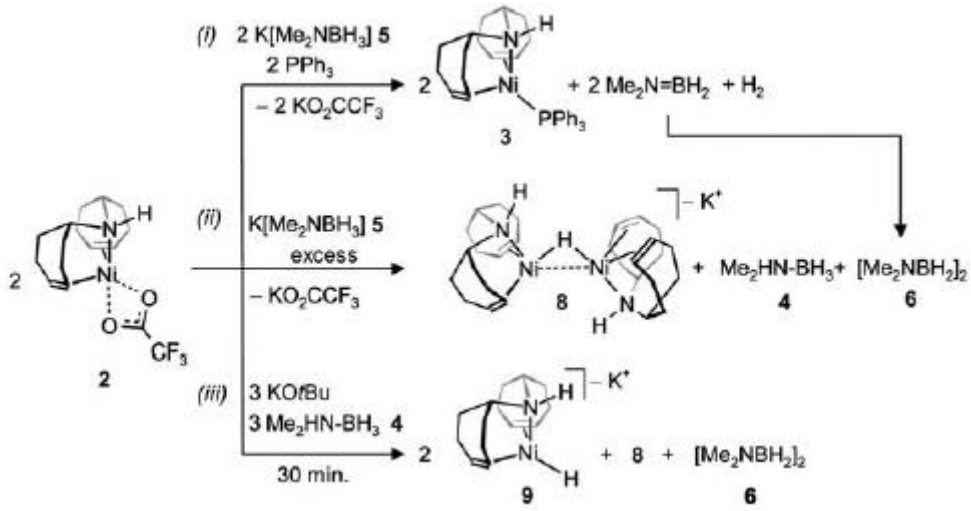


Pun ve arkadaşları, 2007 yılında Chemical Communications dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum komplekslerini sentezleyerek dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanmışlar ve bu bileşiklerden 4 nolu bileşiğin 23°C da TOF değerini $> 420 \text{ sa}^{-1}$ olarak bulmuştur. Bu çalışma sonucunda dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden 1 eş değer hidrojen gazı elde edilerek dehidrojenlenme ürününün halkalı dimere dönüştüğü anlaşılmıştır.



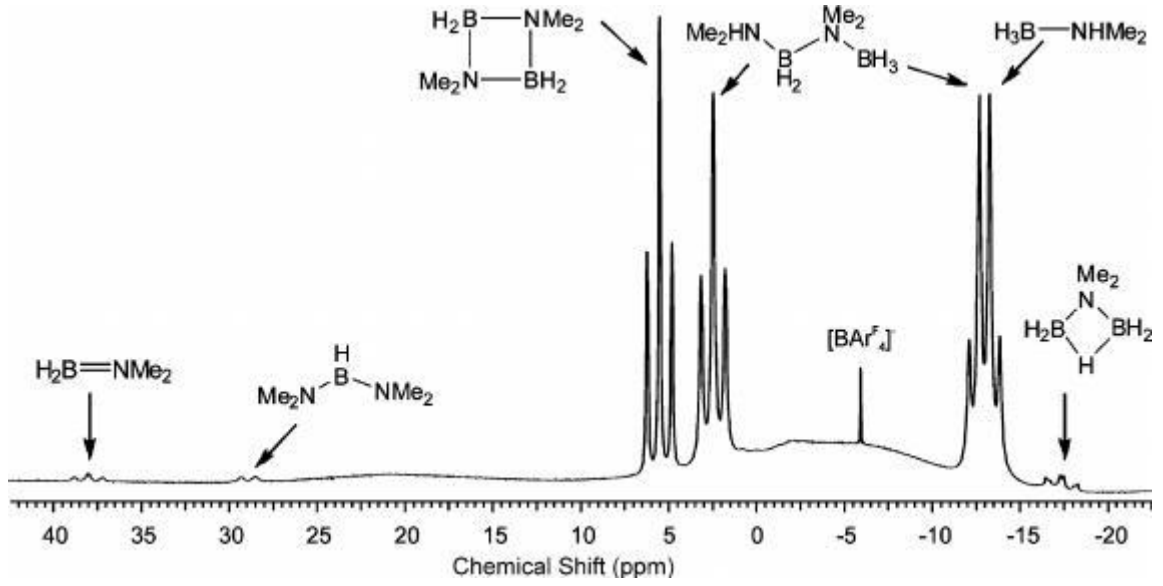
Şekil 2. 2. Bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum kompleksi (Pun vd., 2007).

Vogt ve arkadaşları, 2011 yılında Chemical Science dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligandını kullanarak paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin ve türevi olan nikel(0) hidrür komplekslerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden 1 eş değer hidrojen gazı elde etmişlerdir.



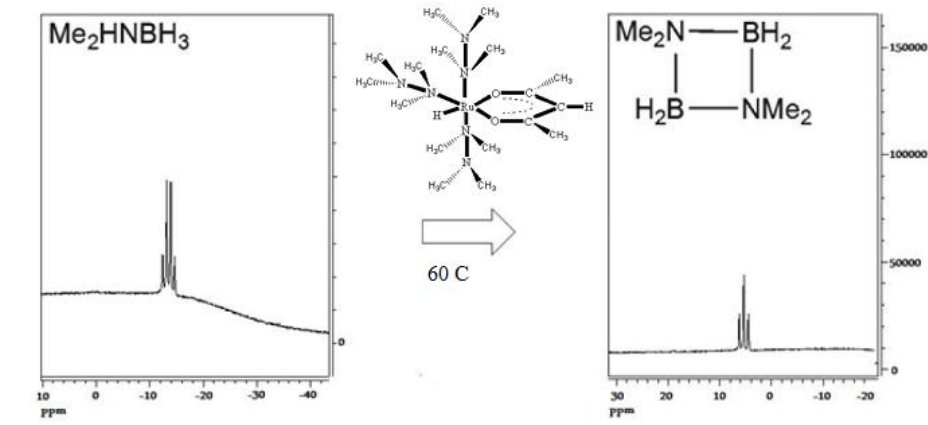
Şekil 2. 3. Bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligandı kullanılarak elde edilen paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksi ve dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünleri (Vogt vd., 2011).

Douglas ve arkadaşları, 2009 yılında Journal of the American Chemical Society dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, geçiş metali merkezli dimetilamin boranın dehidrojenleme reaksiyonunu incelemiş ve reaksiyon sonucu elde edilen ürünleri NMR ve ESI-MS spektroskopileri ile tanımlamışlardır. Rh(I) ve Rh(III) içeren amin-boran σ -komplekslerini sentezlemiş ve kristalografik olarak tanımlamışlardır. Elde ettikleri bu yeni rodyum komplekslerini dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinde kullanmış ve farklı dehidrojenlenme ürünlerini elde etmişlerdir.



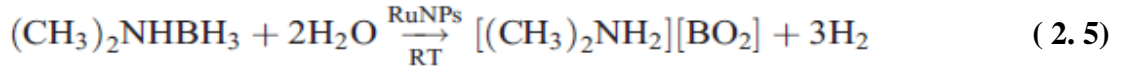
Şekil 2. 4. Sentezlenen Rh(I) ve Rh(III) içeren amin-boran σ -komplekslerinin dimetilamin boranın dehidrokapling reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerinin ^{11}B -NMR spektrumu (Douglas vd., 2009).

Ünel, 2011 yılında tamamlamış olduğu yüksek lisans tezinde, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ tuzunu dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanarak homojen yeni bir Ru(II), $[\text{Ru}\{\text{N}_2\text{Me}_4\}_3(\text{acac})\text{H}]$, bileşimini elde etmiştir. Bu çalışmasında dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinde 60°C 'de 1 eş değer hidrojen çıkışı gözlemiştir. Yapılan kinetik çalışmalardan aktivasyon enerjisini 85 ± 2 kJ/mol olarak bulmuştur.



Şekil 2. 5. Yeni homojen $[\text{Ru}\{\text{N}_2\text{Me}_4\}_3(\text{acac})\text{H}]$ bileşiminin dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden sonra elde edilen ürüne ait ^{11}B -NMR spektrumu (Ünel, 2011).

Çalışkan ve arkadaşları, 2012 yılında Dalton Transactions dergisinde yayınlanan çalışmasında, RuCl₃.2H₂O tuzu ve tetrabütülamonyumfosfat [((C₄H₉)₄N)(H₂PO₄)] içeren sulu çözelti içinde dimetilamin boranın hidrolizi sonucu 3 eş değer hidrojen elde etmişlerdir. Bu reaksiyon sonucunda 2.9 ± 0.9 nm büyüklüğünde Ru(0) nanopartikülleri oda sıcaklığında ve hidroliz reaksiyonu ortamında sentezlenmişlerdir. Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmanın sonucunda aktivasyon enerjisini 92.4 kJ/mol, en yüksek TOF değerini de 500 sa⁻¹ olarak bulmuşlardır. Dimetilamin boranın hidrolizi sonucu dimetilamino borat elde etmişlerdir.



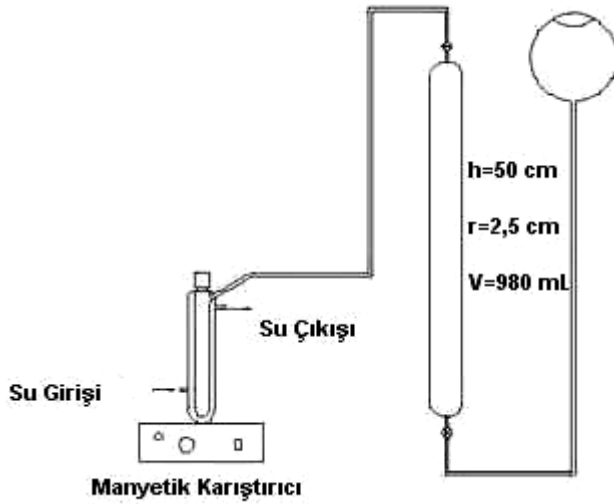
Yukarıda anlatılan ve benzerlerini içeren literatür çalışmalarından da anlaşıldığı gibi dimetilamin borandan hidrojen eldesinde nikel katalizörünün kullanımıyla ilgili olarak nikel/alüminyum (Robertson ve ark., 2011) ve nikel-olefin kompleksi (Vogt ve ark., 2011; Alcaraz 2010) şeklinde iki çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların her ikisinde 1 eş değer hidrojen çıkışı gerçekleşmiştir. Literatür çalışmalarında görüldüğü gibi, elde edilen (Çalışkan 2012 hariç) neredeyse bütün katalizörler reaksiyon ortamı dışında sentezlenerek dimetilamin boranın dehidrojenlenme/dehidrokapling/hidroliz tepkimelerinde kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında, verilen literatür özetlerinden farklı olarak, reaksiyon ortamında nikel katalizör sentezlenirken aynı zamanda hidrojen gazı da elde edilmiştir. Ayrıca, 1 mol dimetilamin boranın oda sıcaklığında çözücüsüz olarak dehidrojenlenmesi sonucunda 2 eş değer hidrojen elde edildiği yapılan analizler ve deneysel verilerle Tartışma ve Sonuçlar kısmında açıklanacaktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Nikel(II) (NiCl_2), dimetilamin boran ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, DMAB) ve hekzan (C_6H_{14}) Sigma-Aldrich[®], etil alkol ise Merck[®] firmasından alındı. Tüm cam malzemeler ve teflon kaplı magnetik karıştırıcı barlar distile sudan geçirildikten ve asetonla yıkandıktan sonra 110°C de bir kaç saat etüvde kurutuldu.

3.2. Yöntem



Şekil 3. 1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek.

Dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu, azot atmosferi altında ve Şekil 3.1’de gösterilen deneysel sistemler kullanılarak çıkan hidrojen gazının ölçülmesi ile aşağıda tanımlandığı gibi yapıldı (Zahmakıran ve Özkar, 2006).

Nikel katalizörlüğünde DMAB’ın dehidrojenlenmesi için; saniyede 1200 rpm karıştırma hızına sahip (IKA[®] C-MAG) magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen 50 mL’lik ceketli reaksiyon balonu, 0.1°C hassasiyetli 10°C ile 90°C aralığında istenilen sabit sıcaklığı sağlayan (PolyScience) su sirkülatörüne ve içerisi su ile doldurulan 50 cm yüksekliğindeki ve 2.5 cm çapındaki daha önceden kalibre edilmiş cam kolona plastik hortumlarla

bağlandı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de sabitlendi. Reaksiyon sonucu çıkan hidrojen gazının hacmi cam kolon içerisindeki suyun hareketi ile zamana karşı ölçüldü.

3.3. Ni(0) Nanopartiküllerinin ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu

TEM deneyleri için kullanılan tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri Bölüm 3.4'de tanımlandığı gibi, hidrojen üretimiyle birlikte reaksiyon ortamında elde edildi. Oluşturulan tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri etanol ile yıkandıktan sonra yaklaşık 5 mL hekzan içerisinde homojen dağılımı sağlanarak bir cam pipet yardımıyla silikon oksit kaplı bakır TEM grid üzerine yerleştirildi ve çözücü uçana dek kurutuldu. Grid üzerindeki bu örnek JEM-2010F (JEOL) (200 kW) TEM cihazı ile analiz edildi. Tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri 100°K ve 400°K (işlem sıcaklık aralığı) arasında büyütülerek ölçüldü. Tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin tanecik büyüklükleri, bağlantısız partiküller sayılarak hesaplandı. Büyüklük dağılımları çap ve standart sapma olarak her biri tek tek belirlendi.

Elde edilen tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin XRD ölçümleri Rigaku ultima-IV cihazı ile oda sıcaklığında Cu K α radyasyonu (dalga boyu, $\lambda=1.54051 \text{ \AA}$, 40 kV, 55 mA) ve 2θ aralığı $5-90^\circ$ olacak şekilde yapıldı.

NiCl₂ tuzunun ve tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin UV görünür bölge elektronik spektrumu etanol içerisinde Shimadzu-1800 spektrometresi ile kaydedildi.

Me₂NHBH₃'ün dehidrojenlenme sonrası ürünlere ((Me₂N)₂BH ve Me₂(BH₂)₂(μ -H)) dönüşümünü kontrol etmek için reaksiyon boyunca ¹¹B-NMR spektroskopisi kullanıldı. ¹¹B-NMR spektrumu Bruker Avance DPX 400 (işlem frekansı 128.15 MHz) ile kaydedildi.

Me₂NHBH₃'ün ve dehidrojenlenme sonrası ürünlerinin ((Me₂N)₂BH ve Me₂(BH₂)₂(μ -H)) infrared spektrumu Perkin Elmer A 100 ATR-IR spektroskopisi kullanılarak elde edildi.

3.4. Reaksiyon Ortamında Ni(0) Nanopartiküllerinin Çözücüsüz Olarak Elde Edilmesi ve Beraberinde Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesi

Bütün reaksiyonlar standart Schlenk tekniği kullanılarak çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamında aynı anda hem nikel nanopartikülleri elde edildi hem de dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi sağlandı.

Dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde nikel nanopartiküllerin aktivitesi hidrojen üretim oranı ölçülerek belirlendi. 0.2 mmol (25.92 mg) NiCl₂ alınarak ceketlenmiş reaksiyon ortamına eklendi, üzerine 2.0 mmol (117.8 mg) dimetilamin boran eklendikten sonra cam balon plastik tıpayla kapatıldı ve su sirkülatörü yardımıyla reaksiyon sıcaklığı $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de sabitlendi.

Ni(II) iyonlarının tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerine dönüşümü reaksiyon renginin sarıdan koyu kahverengine dönüşümünden anlaşıldı. Hidrojen gazı çıkışı 75 dakikalık bir bekleme süresi sonunda başladı. Katalitik reaksiyon ortamında hidrojen gazı üretimi gaz çıkışının artık gözlenmediği ana kadar her dakika su dolu cam kolondan izlenerek kaydedildi.

Hidrojen çıkışı bittikten sonra deney sonlandırıldı, ceketlenmiş reaksiyon balonun su dolu cam kolonla bağlantısı kesildi. Sonra reaksiyon ortamında etanol içerisinde çözülmüş partiküllerden 0.5 mL alınarak quartz NMR tüpüne konuldu. ¹¹B-NMR spektrumu bu çözeltiden alındı ve dimetilamin boranın tamamının (Me₂N)₂BH ve Me₂(BH₂)₂(μ-H) şeklinde iki ayrı ürüne dönüştüğü gözlemlendi. İlaveten elde edilen nanopartiküllerin oda sıcaklığında bozunmadığı, oldukça kararlı olduğu gözlemlendi.

3.5. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesindeki Ni(0) Nanopartiküllerinin Katalitik Aktivitesi

Çözücüsüz reaksiyon ortamında elde edilen tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri kullanılarak dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin hız yasasını belirlemek için üç farklı grupta birçok deney Bölüm 3.4'te tanımlandığı gibi yapıldı.

Reaksiyon ortamında elde edilen tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin kinetik çalışması tepken miktarına, katalizör miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak çalışıldı.

İlk grup deneylerde, dimetilamin boran miktarı 2.0 mmol, sıcaklık $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ olarak sabitlendi ve NiCl₂ miktarı 0.05; 0.1; 0.2 ve 0.3 mmol olarak çeşitlendirildi. Çıkan hidrojen her dakika reaksiyon balonuna bağlanmış ve daha önceden kalibre edilmiş cam kolondaki su seviyesi izlenerek her grup ve deney için ayrı ayrı ölçüldü.

İkinci grup deneylerde, NiCl₂ miktarı 0.2 mmol, sıcaklık 25.0 ± 0.1°C olarak sabitlendi ve dimetilamin boranın miktarı 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 ve 6.0 mmol olarak çeşitlendirildi.

Üçüncü grup deneylerde ise, dimetilamin boranın miktarı 2.0 mmol, NiCl₂ miktarı 0.2 mmol olarak sabitlenirken sıcaklıklar 20.0, 25.0, 30.0, 35.0 ve 40.0°C olarak çeşitlendirildi. Elde edilen grafiklerden aktivasyon enerjisi (E_a), standart aktivasyon entalpisi (ΔH[‡]) ve standart aktivasyon entropisi (ΔS[‡]) hesaplandı.

Katalizörün yaşam ömrü (TTO) deneyine, 0.2 mmol (25.9 mg) NiCl₂ ile 2.0 mmol (117.8 mg) dimetilamin boran alınarak 25.0 ± 0.1°C'de başlandı. Hidrojen çıkışı cam kolondan her dakika izlendi ve tamamlandıktan sonra yeniden dimetilamin boran ilavesi yapıldı. Bu işlem hidrojen çıkışı tamamen bitene kadar tekrarlandı.

Çıkan hidrojenin hacmine (mm olarak) karşı zaman verileri Microsoft Office Excel 2007 ve Origin 8.0 programlarına eklendi ve daha sonra hidrojenin ölçümü uygun birim (mL) değerlerine dönüştürüldü.

3.6. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinden Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Ni(0) Nanopartiküllerinin İzole edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği

2.0 mmol Dimetilamin boran üzerine 0.1 mmol NiCl₂ eklenerek gerçekleştirilen dehidrojenlenme reaksiyonu sonunda, katı haldeki partiküller yeni ve temiz bir tüpe aktarıldı; bu partiküller etanol ile 3x10 mL defa yıkandıktan sonra süzgeç kâğıdı ile süzülerek, koyu kahverengi toz izole edildi. Bu izole edilen kolloid tartıldı ve üzerine dimetilamin boran eklenerek aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra aynı işlem aynı koşullar altında beş kez tekrarlandı.

3.7. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Ni(0) Nanopartiküllerinin CS₂ ile Zehirlenerek Heterojenliğinin Test Edilmesi

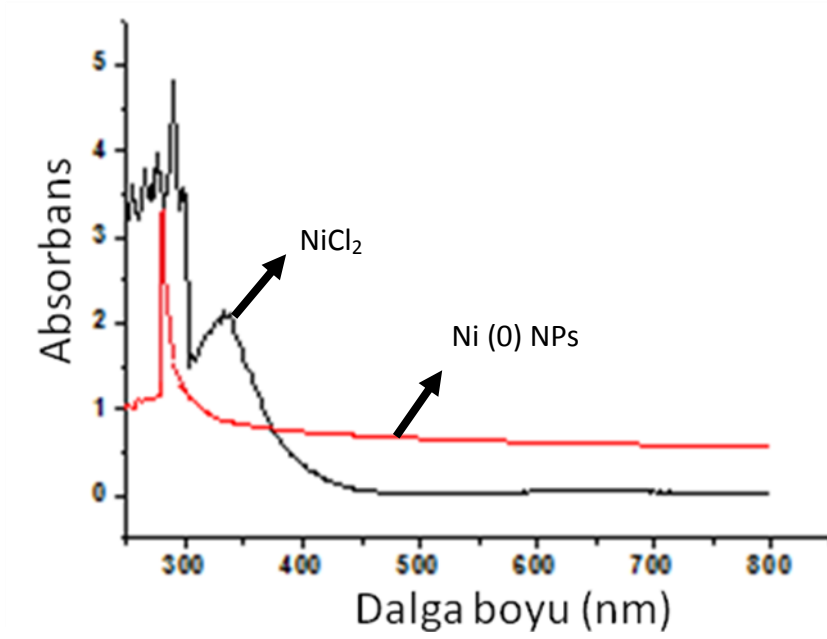
CS₂ metal parçacıklı katalizörlerin heterojenliğinin test edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik olarak bu zehirlenme deneyinde, 0.1 mmol NiCl₂ ve 2.0 mmol dimetilamin boran ile 25.0 ± 0.1°C da başlatılan dehidrojenlenme reaksiyonunun %50 dönüşümünden sonra nikel derişiminin 0.1 eş değeri kadar CS₂ eklenerek yapıldı. Katalitik aktivite CS₂ ilavesinden önce ve sonra hidrojen çıkış miktarı izlenerek ölçüldü.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Ni(0) Nanopartiküllerinin Tanımlanması

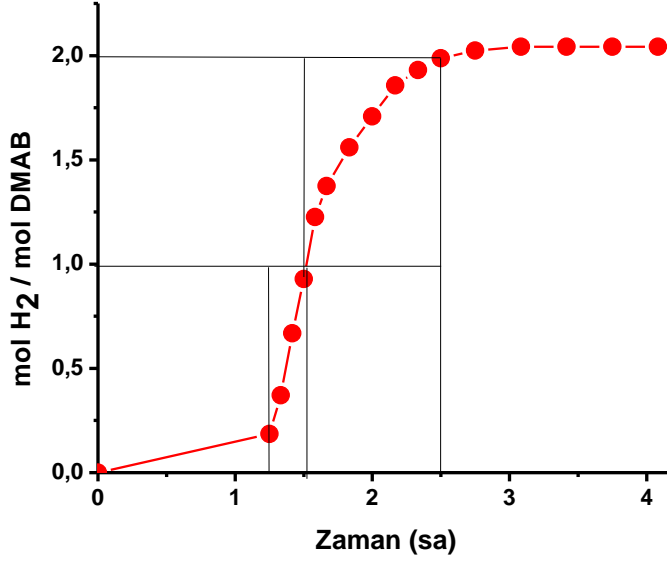
Çözücüsüz reaksiyon ortamında elde edilen tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin tanımlanmasına yönelik olarak TEM, HRTEM, EDX, XRD, ATR-IR ve UV spektroskopileri kullanıldı.

Dimetilamin boran aracılığıyla NiCl₂'ün indirgenmesi sonucu tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin oluşması ve dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi aynı reaksiyon ortamında birlikte meydana geldi. Deneyler 0.2 mmol NiCl₂ ve 2.0 mmol dimetilamin boran ile başlanarak oda sıcaklığında yapıldı. Renk değişimi sarıdan koyu kahverengiye yaklaşık 75 dakika içerisinde gerçekleşti. Rengin koyu kahverengiye dönmesiyle tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin oluştuğu anlaşıldı. UV spektrumu ile NiCl₂'ün tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerine indirgenmesi takip edildi. Şekil 4.1, NiCl₂'ün dimetilamin boran ile dehidrojenlenme reaksiyonundan önce ve sonra alınan UV spektrumunu göstermektedir. NiCl₂'ün UV-Vis spektrumu yük transfer ve d-d geçişlerini içeren 290 ve 350 nanometredeki iki absorpsiyon bandını göstermektedir. İndirgmeden sonra Ni(II) iyonlarına ait bu bandlar kaybolurken sadece tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerine ait bir tane tipik Mie bozunma piki gözlemlendi (Creighton ve Eadan, 1991). Ni(0) nanopartiküllerinin oluşumu ve dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi çıkan hidrojenin gazının hacmi izlenerek takip edildi.



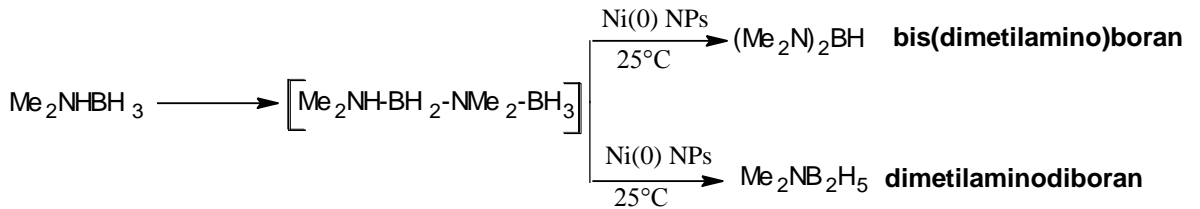
Şekil 4. 1. Nikel içerikli çözeltinin dimetilamin boran eklenmeden önce ve dimetilamin boran eklendikten sonra alınan UV-Vis spektrumu (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni).

Yaklaşık 75 dakikalık bekleme süresinden sonra hidrojen gazı çıkışı hızlı bir şekilde başladı ve dimetilamin boranın tamamının (bisdimetilaminoboran) $(Me_2N)_2BH$ ve (dimetilaminodiboran) $Me_2(BH_2)_2(\mu-H)$ olarak iki farklı ürüne dönüşümü, sigmaoidal benzer bir eğri şeklinde dört saati aşkın bir süre devam etti (Şekil 4.2).



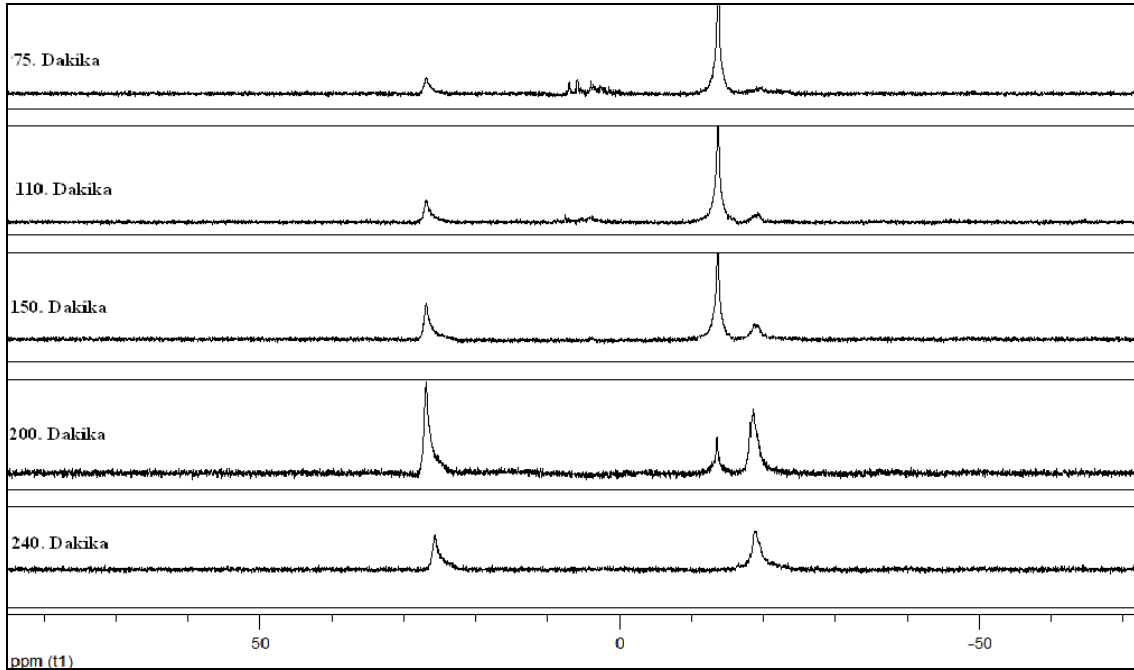
Şekil 4. 2. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ de çözücüsüz ortamda 2.0 mmol DMAB ve 0.2 mmol NiCl_2 ile başlayan katalitik dehidrojenlenme için tipik mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği.

Reaksiyonda yaklaşık 75 dakikalık bekleme süresi boyunca hidrojen çıkışı gözlenmezken (NiCl_2 'nin $\text{Ni}(0)$ 'a indirgenmesi için gerekli olan zaman), gözlenen 2 eş değer hidrojen gazının 1 eş değeri katalizör oluşumundan sonraki yaklaşık ilk 30 dakika içinde hızlı olarak çıkarken, diğer 1 eşdeğeri ise geri kalan sürede (yaklaşık 140 dakika sonra) daha yavaş bir şekilde tamamlandı. Bu durum dimetilamin boran tarafından NiCl_2 'ün indirgenmesi sonucu reaksiyon ortamında oluşan $\text{Ni}(0)$ nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde aktif katalizör olduğunu ve 1 mol dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden 2 mol hidrojen gazı elde edildiğini göstermektedir (Tepkime 1).



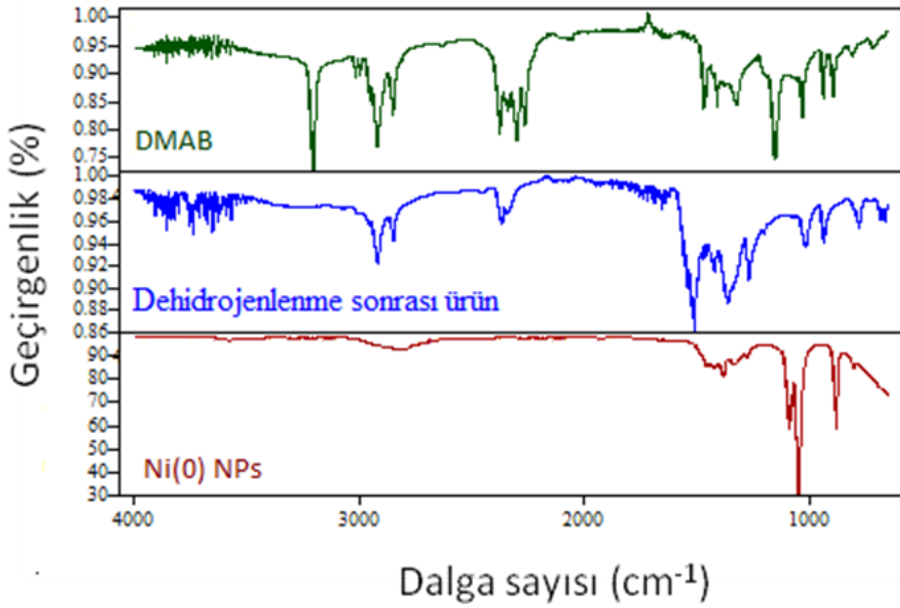
Tepkime 1. Dimetilamin boranın tamamının; (bisdimetilamino boran) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ ve (dimetilamino diboran) $\text{Me}_2(\text{BH}_2)_2(\mu\text{-H})$ olarak iki farklı ürüne dönüşümünü gösteren reaksiyon mekanizması.

Dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme süreci ^{11}B -NMR ve ATR-FT-IR spektrumları alınarak izlendi. Şekil 4.3 dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme süreci içinde çeşitli zaman aralıklarında alınan ^{11}B -NMR spektrumlarını göstermektedir. Me_2NHBH_3 için -15.0 ppm'de gözlenen pikin, reaksiyonun 120. dakikası ile 150. dakikasına kadar hala ortamda var olduğu ancak aynı zamanda +2.4 ppm civarında linear $\text{Me}_2\text{NH-BH}_2\text{-NMe}_2\text{-BH}_3$ ara ürününe (Beweries ve ark., 2011) ve +25.5 ppm civarında $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ 'e ait yeni iki pikin oluştuğu gözlemlendi (Clark vd., 2006; Douglas T. M. vd. 2009; Nöth, H. ve Vahrenkamp, H. 1966). Reaksiyonun 150. dakikasından itibaren de -15.0 ppm'deki dimetilamin borana ve +2.4 ppm civarındaki ara ürün olan linear $\text{Me}_2\text{NH-BH}_2\text{-NMe}_2\text{-BH}_3$ ait piklerin zayıfladığı ve reaksiyon sonunda her ikisinin de tamamen kaybolduğu, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ 'e ait +25.5 ppm civarındaki pike ilaveten $\mu\text{-Me}_2(\text{BH}_2)_2(\mu\text{-H})$ 'e ait olan -18.6 ppm deki pikinin oluştuğu gözlemlendi (Keller, P. C. 1969; Douglas T. M. vd., 2009). Bu durum dimetilamin boranın tamamının iki farklı ürüne iki ayrı reaksiyon basamağı üzerinden dönüştüğünü ve bu dönüşüm esnasında dimetilamin borandan 2 kat hidrojen gazı çıktığını göstermektedir.



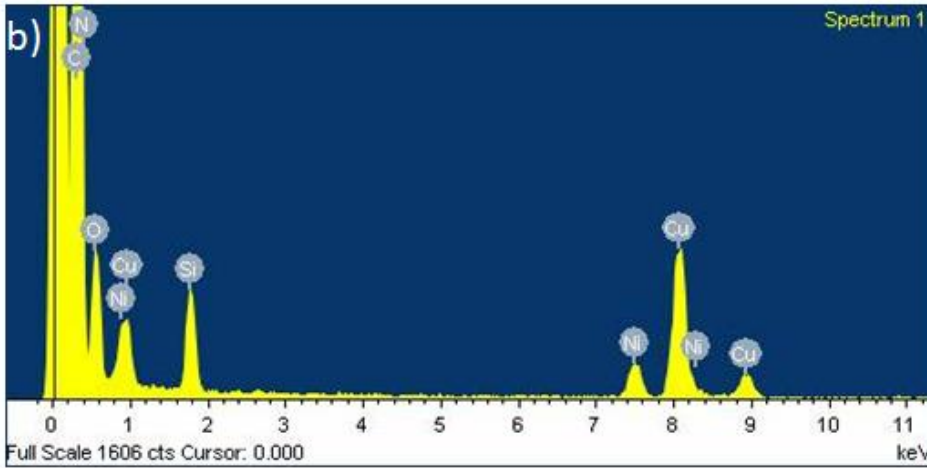
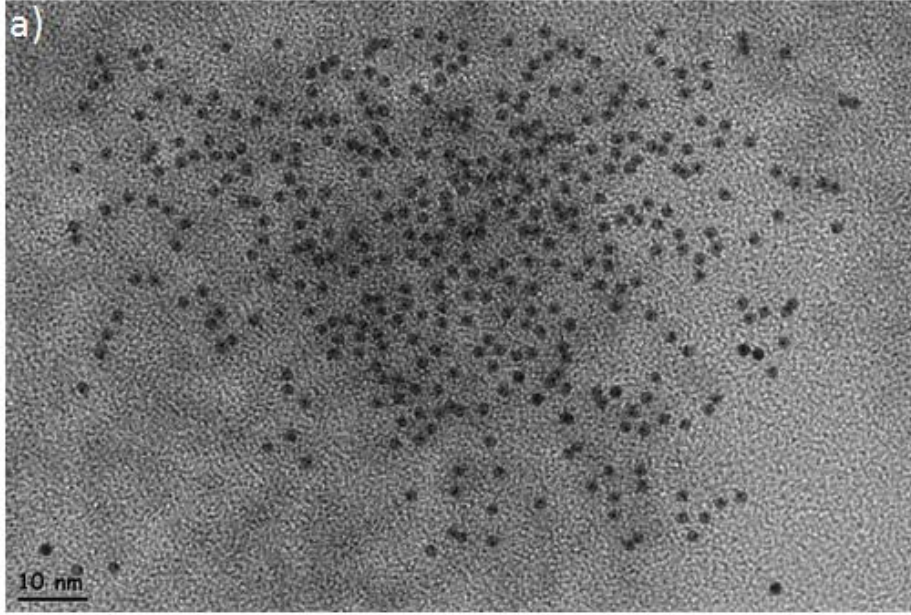
Şekil 4. 3. Nikel (0) nanoparçacıkları varlığında 25.0 ± 0.1 °C da çözücüsüz ortamda, dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ^{11}B -NMR spektrumları. (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni).

Katalitik reaksiyon öncesinde ve sonrasında alınan Şekil 4.4 deki FT-IR spektrumunda dimetilamin boranın (Me_2N)₂BH (dimetilaminoboran) ve $\text{Me}_2(\text{BH}_2)_2(\mu\text{-H})$ (dimetilamino diboran)'a tamamen dönüştüğünü göstermektedir. Spektrumdaki en çarpıcı değişim reaksiyon sonunda dimetilamin boranın 3206 cm^{-1} deki N-H gerilme bandının kaybolmasıdır. Ve buna karşılık yan ürünlerdeki 1463 cm^{-1} deki B-N gerilme bandı yeni bir omuz şeklinde gözlenmiştir. Dimetilamin boranın diaminoborana ve aminodiborana dönüştüğünün diğer bir kanıtı da reaksiyon sonunda dimetilamin boranın 1149 cm^{-1} deki N-H bükülme bandının kaybolmasıdır. Buna ek olarak başlangıçta alınan infrared spektrumunda gözlenen dimetilamin boranın 2371 ve 2258 cm^{-1} deki B-H gerilme absorpsiyon bandlarının 2361 ve 2324 cm^{-1} e kaydığı, dehidrojenlenme reaksiyonu sonundaki ürünün açıkça değiştiği gözlenmiştir (Jaska vd., 2003; Friedrich vd., 2009; Zahmakiran ve Özkar, 2009).



Şekil 4. 4. Ni (0) nanopartikülleri varlığında $25.0 \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ATR-IR spektrumları (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni).

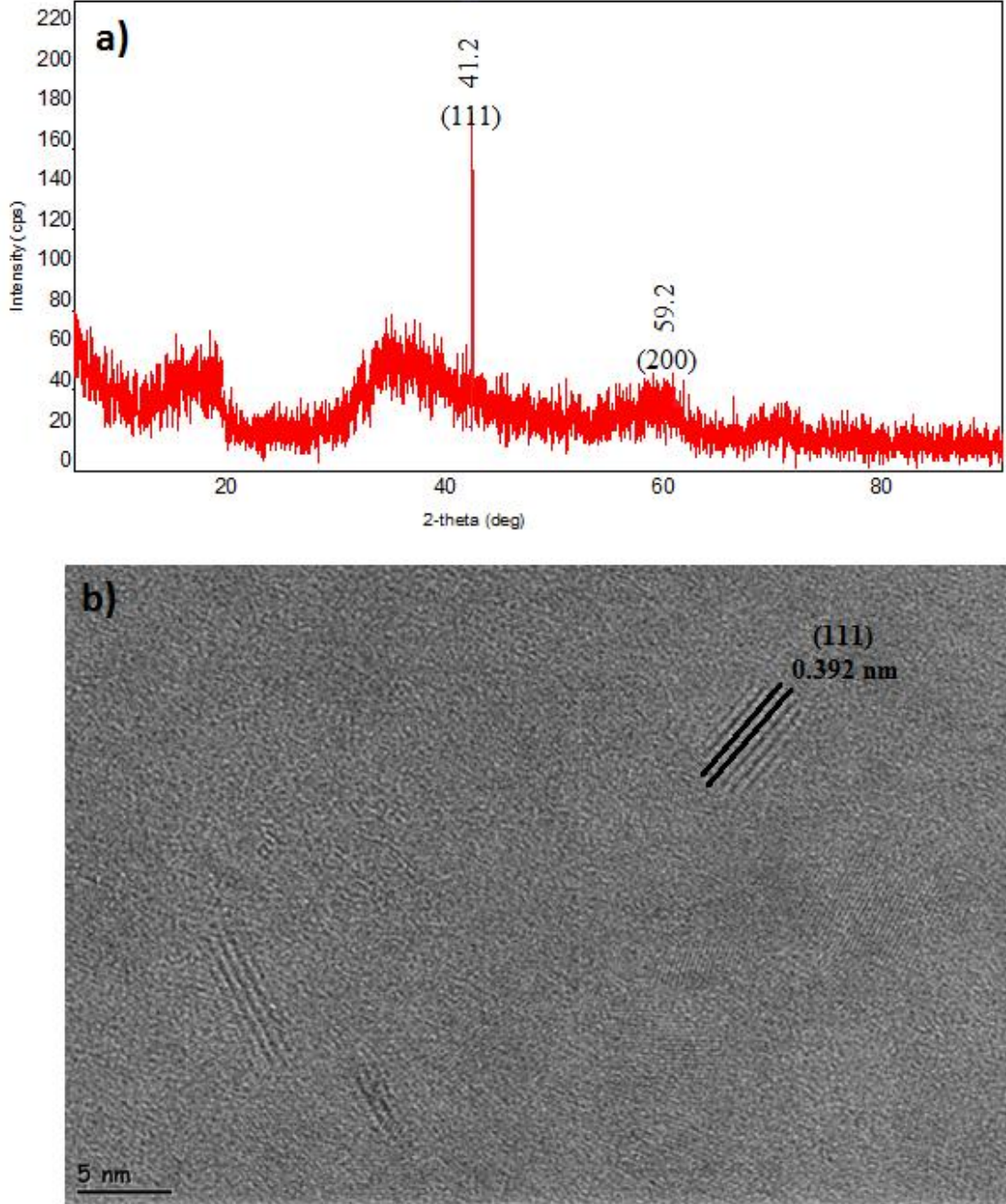
Nikel nanopartiküllerinin morfolojisi ve parçacık boyutları TEM yöntemiyle çalışıldı. Şekil 4.5a, tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri hekzan içinde homojen olarak dağıtıldıktan sonra edilen koyu kahverengi parçacıklarından alınan TEM görüntülerini göstermektedir. Reaksiyon ortamında çözücüsüz olarak sentezlenen tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin tek boyutlu 1.9 nm parçacık boyutuna sahip olduğu TEM görüntüsünden hesaplanmıştır (Şekil 4.5a). Scherrer formülü kullanılarak, gerçekte, Ni(0) nanopartiküllerinin 2.1 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, deneysel hesaplamalar ile teorik hesaplamaların tutarlılık içinde olduğunu göstermektedir. Tek boyutlu parçacık boyutuna sahip Ni(0) nanopartiküllerinin incelenen TEM görüntülerinden birbirine temas etmeyen 410 tane tanecik sayılmıştır. Bu durum tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin hekzan gibi farklı apolar çözücüler içinde kolaylıkla dağılabildiğini göstermektedir. TEM-EDX sonuçlarında katalizör örneğimizdeki nikel elementlerinin varlığını görülmektedir (Şekil 4.5b).



Şekil 4. 5. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ da çözücüsüz ortamda 2.0 mmol dimetilamin boran ve 0.2 mmol NiCl_2 ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan nikel(0) nanopartiküllerinin (a) TEM görüntüsü (b) TEM-EDX spektrumu.

Dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi süresince reaksiyon ortamında üretilen tek boyutlu $\text{Ni}(0)$ nanopartiküllerinin toz XRD görüntüsü Şekil 4.6a'da verilmiştir. $2\theta = 41,2^\circ$ ve $59,2^\circ$ de merkezlenmiş sırasıyla (111) ve (200) refleksiyonları nikelin kristal yapısının yüzey merkezli kübik olduğuna işaret etmektedir (McClune WF., 1980.). (111) düzlemindeki yüzey merkezli kübik (fcc) nikel kristallerinin kafes mesafesi 0.352 nm iken hazırlanan $\text{Ni}(0)$ nanopartiküllerinin kafes mesafesi alınan yüksek çözünürlüklü TEM (HR-

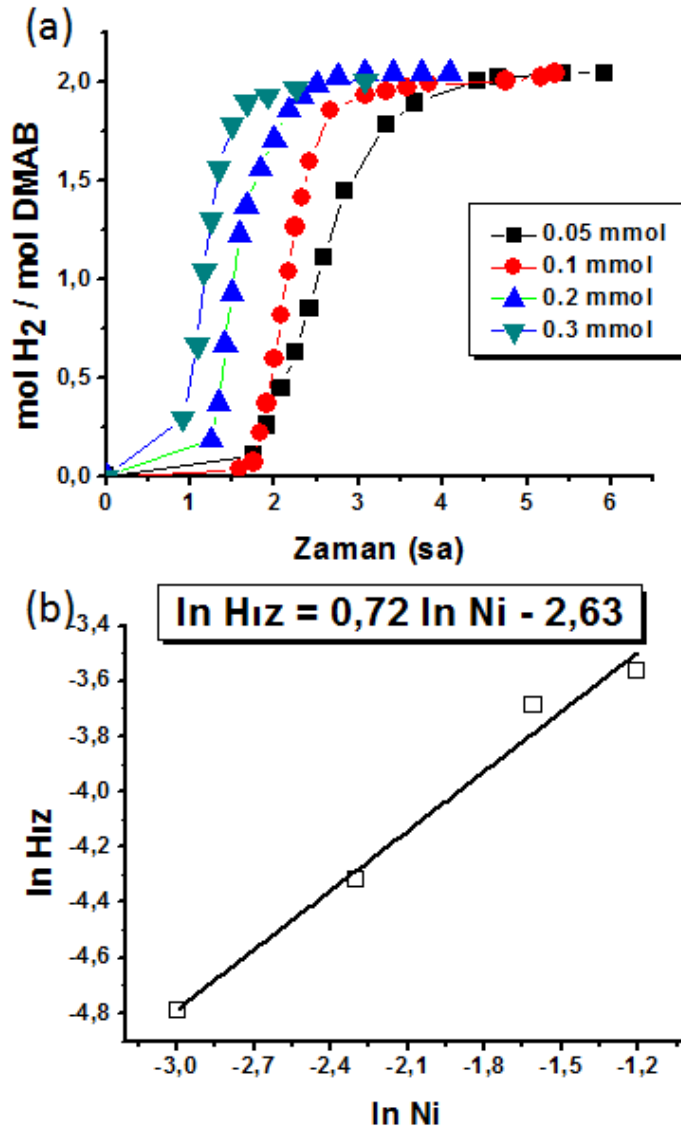
TEM) görüntülerinden 0.392 nm olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6b). Oldukça yakın olan bu değerler, XRD verilerini doğrulamaktadır.



Şekil 4. 6. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de çözücüsüz ortamda gerçekleşen dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan nikel(0) nanopartiküllerinin a) XRD görüntüsü b) Yüksek çözünürlüklü TEM mikrografi (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni).

4.2. Ni(0) Nanaokümelere Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinin Kinetik Çalışmaları

Reaksiyon ortamında çözücüsüz olarak elde edilen tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin kinetik çalışmalarını açıklamak için bir seri deney yapıldı. Bu deneyler kataliz miktarına, tepken miktarına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Bölüm 3.4.'de tanımlandığı gibi yapıldı. Şekil 4.7a'da zamana karşı her mol dimetilamin borandan elde edilen mol hidrojenin grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler 2.0 mmol dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi boyunca farklı katalizör miktarları (0.05-0.3 mmol) ile başlanarak $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ elde edilmiştir. Elde edilen hidrojenin hızı farklı katalizör derişimlerinden elde edilen her grafik için lineer olarak belirlendi. Beklendiği gibi katalizör derişimi arttıkça hidrojen üretim hızı da artmaktadır (Şekil 4.7a). Şekil 4.7b logaritmik nikel derişimine karşı logaritmik hidrojen üretim oranının grafiğidir. Eğimi $0.72 \approx 1.0$ olan bu grafik, tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin (az bir sapmayla) katalizör derişimine birinci dereceden bağlı olduğunu göstermektedir.

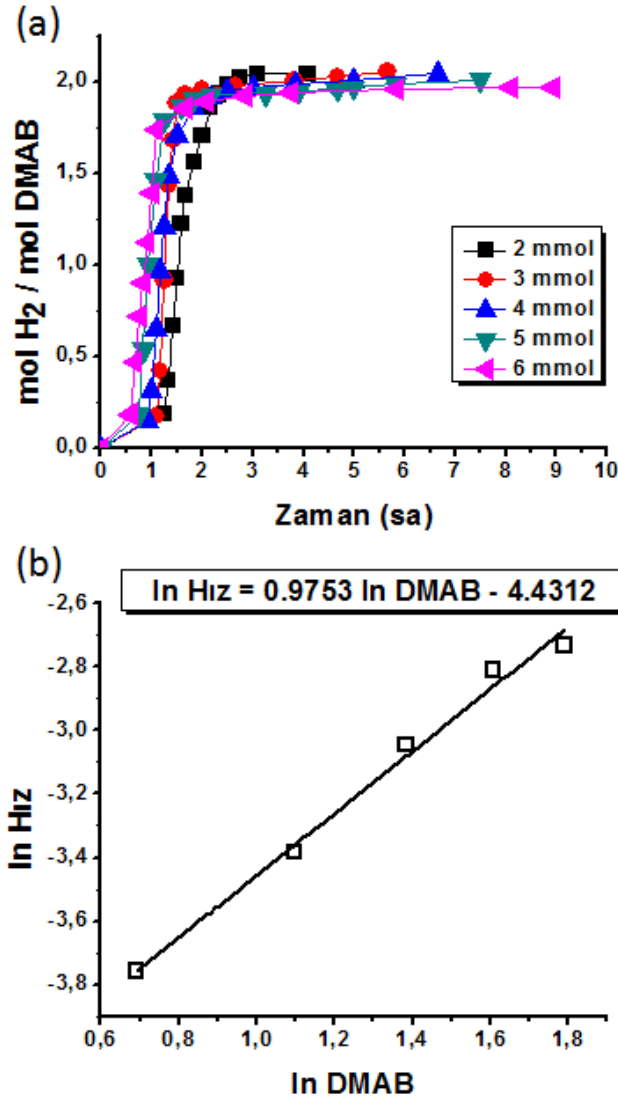


Şekil 4. 7. (a) 25.0 ± 0.1 °C’de çözücüsüz ortamda 2.0 mmol DMAB ve dört farklı katalizör miktarı (0.05–0.3 mmol) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂ / mol DMAB’a karşı zaman grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim oranına karşı nikel miktarı eğrisi.

Dehidrojenlenme oranı üzerine tepken miktarının etkisi farklı dimetilamin boran miktarları (2.0-6.0 mmol) ile başlanarak yapılan bir seri deney ile çalışıldı. Burada katalizör miktarı 0.2 mmol olarak, reaksiyon sıcaklığı da 25.0 ± 0.1 °C’da sabit tutuldu. Şekil 4.8a tepken derişimine bağlı olarak elde edilen hidrojenin molüne karşı zaman grafiğini göstermektedir. Logaritmik hidrojen üretim oranı grafiğe geçirildiğinde eğim 0.98

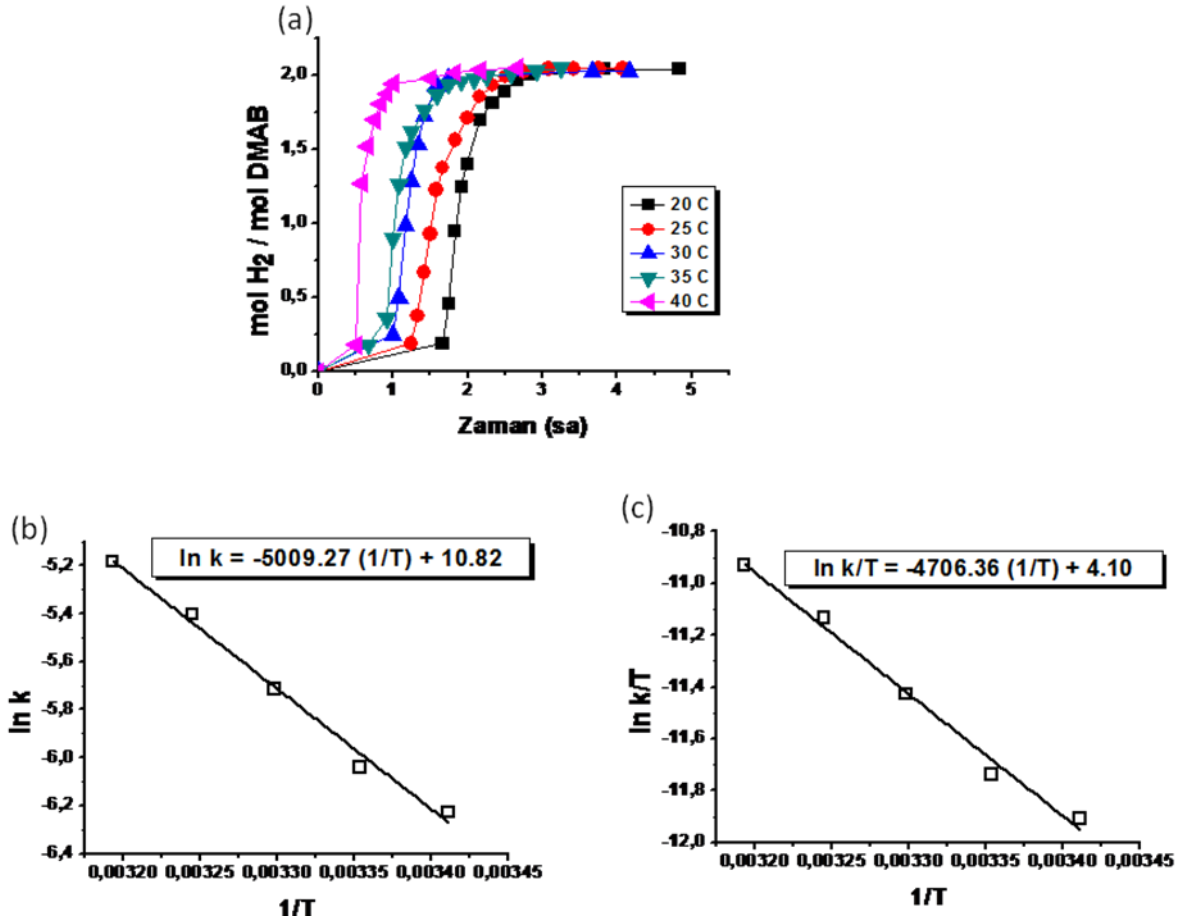
≈ 1.0 olarak bulundu. Bu durum dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin tepken derişimine de yaklaşık birinci dereceden etki ettiğini göstermektedir. Tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi için hız kanunu Eşitlik 4. 1’de verilmiştir.

$$\text{Hız} = k_{\text{göz}}[\text{Ni}]^{0,72} \cdot [\text{DMAB}]^{0,98} \quad (4. 1)$$



Şekil 4. 8. 25.0 ± 0.1°C’de çözücüsüz ortamda oluşturulan nikel(0) nanopartikülleri ile beş farklı tepken miktarı (2.0–6.0 mmol) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂/ mol DMAB’a karşı zaman grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim oranına karşı DMAB miktarı eğrisi (0.2 mmol Ni).

Son olarak tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi farklı reaksiyon sıcaklıklarında çalışıldı (20-40°C). Burada dimetilamin boran miktarı 2.0 mmol, katalizör miktarı da 0.2 mmol olarak sabitlendi. Şekil 4.9a beş farklı sıcaklıkta tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi için zamana karşı mol H₂ / mol DMAB grafiğini göstermektedir.



Şekil 4. 9. (a) Beş farklı sıcaklıkta (20-40°C) nikel(0) nanopartikülleri varlığında DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂ / mol DMAB karşı zaman grafiği (b) Arrhenius grafiği (c) Eyring grafiği (2.0 mmol DMAB; 0.2 mmol Ni).

Dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi için gözlenen hız sabiti ($k_{göz}$) değerleri Eşitlik 4.1'de verilen hız yasası kullanılarak Şekil 4.9a'daki her grafiğin lineer kısımlarının eğimlerinden hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen bu hız sabitleri aktivasyon

parametrelerinin hesaplanması için kullanıldı. Arrhenius grafiği ve $\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A)$ denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi $E_a^{\text{göz}} = 42 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulundu (Şekil 4.9b). Eyring grafiği ve $\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ denklemi kullanılarak standart aktivasyon entalpisi $\Delta H^\ddagger = 39 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve standart aktivasyon entropisi $\Delta S^\ddagger = -169 \pm 5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplandıktan sonra, buradan Gibbs serbest enerjisi $\Delta G = -11.39 \text{ kJ mol}^{-1}$ hesaplandı (Şekil 4.9c). Gibbs serbest enerjinin negatif bir değerde olması NiCl_2 ile başlanan dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin geçiş basamaklarının ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^\circ$) kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Connors, 1990; Twigg, 1994). Tek boyutlu $\text{Ni}(0)$ nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjisinin farklı katalizörler kullanılarak yapılan aynı reaksiyonlar için elde edilen en düşük değerlerden biri olduğu gözlenmektedir (Tablo 1).

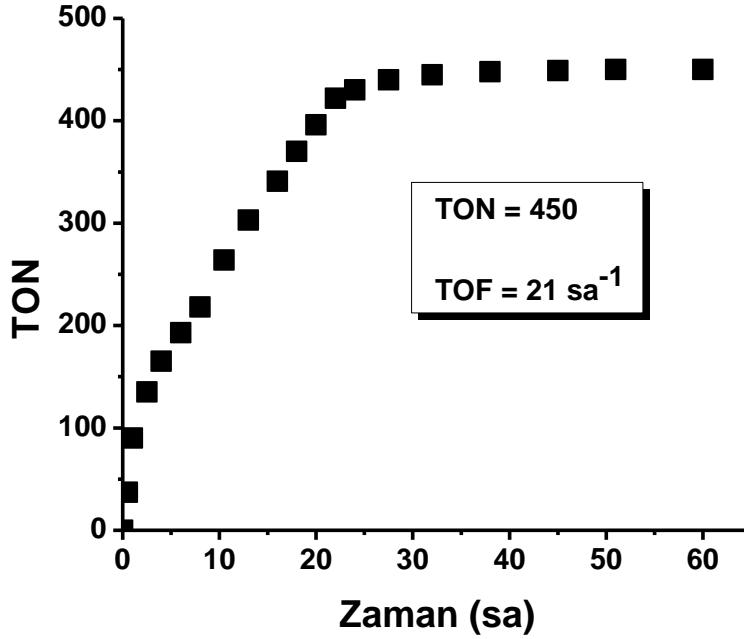
Tablo 1. Farklı katalizörler tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjileri.

No	Katalizör	Ea (kJ mol ⁻¹)	Kaynaklar
1	Rh(0) NPs	34	[Zahmakıran vd., 2009]
2	Ru(0)/APTS	61.1	[Zahmakıran vd., 2012]
3	Ni (0) NPs	42	Bu çalışma

Katalizörün katalitik yaşam ömrü $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de 0.1 mmol Ni üzerine 12 mmol DMAB eklenmesiyle test edildi. Tek boyutlu $\text{Ni}(0)$ nanopartiküllerinin 450 çevrim sayısına yaklaşık 60 saatte ulaştığı gözlenmiştir. Hesaplanan en yüksek TOF değeri ise 21 sa^{-1} olarak hesaplandı. Ancak TON ve TOF değerlerinin beklenenden düşük olduğu gözlendi, bunun sebebi olarak da reaksiyonun yavaş olması ve dolayısıyla yaşam ömrü reaksiyon süresinin de oldukça uzun olması düşünülmektedir (Şekil 4.10). Buna rağmen yapılan literatür taramalarında bulunan bu TOF değerinin benzer birçok reaksiyondan yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Dimetilamin boran dehidrojenlenmesinde kullanılan farklı katalizörlerin deneysel verileri.

No	Katalizör	Deney Koşulları	Eşdeğer H ₂	TOF	Kaynaklar
1	[Rh(1,5-cod)(m-Cl)] ₂	0.5 mol%, 25 C, 8 sa	1.00	12.4	[Jaska vd., 2001]
2	[Ir(1,5-cod)(m-Cl)] ₂	0.5 mol%, 25 C, 136 sa	0.95	0.7	[Jaska vd., 2001]
	RhCl ₃	0.5 mol%, 25 C, 23 sa	0.90	7.9	[Jaska vd., 2001]
4	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0.5 mol%, 25 C, 64 sa	0.90	2.8	[Jaska vd., 2001]
5	IrCl ₃	0.5mol%, 25 C, 160 sa	0.25	0.3	[Jaska vd., 2001]
6	RhCl(PPh ₃) ₃	0.5 mol%, 25 C, 44 sa	0.95	4.3	[Jaska vd., 2001]
7	[Cp*Rh(μ-Cl)Cl] ₂	0.5 mol%, 25 C, 112 sa	1.00	0.9	[Jaska vd., 2001]
8	[Rh(1,5-cod) ₂]OTf	0.5 mol%, 25 C, 8 sa	0.95	12	[Jaska vd., 2001]
9	[Rh(1,5-cod)(dmpe)]PF ₆	0.5 mol%, 25 C, 112 sa	0.95	1.7	[Jaska vd., 2001]
10	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	0.5 mol%, 25 C, 160 sa	0.05	0.1	[Jaska vd., 2001]
11	<i>trans</i> -RuMe ₂ (PMe ₃) ₄	0.5 mol%, 25 C, 16 sa	1.00	12.4	[Jaska vd., 2001]
12	<i>trans</i> -PdCl ₂ (P(<i>o</i> -tolyl)) ₂	0.5 mol%, 25 C, 160 sa	0.20	0.2	[Jaska vd., 2001]
13	Pd/C	0.5 mol%, 25 C, 68 sa	0.95	2.8	[Jaska vd., 2001]
14	Cp ₂ Ti	2.0 mol%, 20 C, 4 sa	1.00	12.3	[Clark vd., 2006]
15	Rh(0)/[Noct ₄]Cl	2.0 mol%, 25 C, 6 sa	0.90	8.2	[Friedrich vd., 2009]
16	[ReBr ₂ (NO)(P ⁱ Pr ₃) ₂ (CH ₃ CN)]	1.0 mol%, 85 C, 4 sa	0.99	25	[Jiang vd., 2007]
17	[(η ⁵ -C ₅ H ₃ -1,3-(SiMe ₃) ₂) ₂ Ti] ₂	14 mol%, 25 C, 1 sa	1.00	420	[Pun vd., 2007]
18	[RhCl(PHCy ₂) ₃]	1.0 mol%, 25 C, 19 sa	1.00	2.6	[Sloan vd., 2009]
19	Rh(0) NPs	1.0 mol%, 25 C, 2.5 sa	1.00	60	[Zahmakıran vd., 2009]
20	[Ru(H)(PMe ₃)(N(C ₂ H ₄ P ⁱ Pr ₂) ₂) ₂]	2.0 mol%, 25 C, 28 sa	1.00	1.5	[Friedrich vd., 2009]
21	[Cr(CO) ₆]	5.0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0.95	19.6	[Kawano vd., 2009]
22	[Mo(CO) ₆]	5.0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0.90	18.5	[Kawano vd., 2009]
23	[W(CO) ₆]	5.0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0.84	17.4	[Kawano vd., 2009]
24	[Cr(CO) ₅ (thf)]	5.0 mol%, 25 C, 1.5 sa	0.97	13.4	[Kawano vd., 2009]
25	[Cr(CO) ₅ (η ¹ -BH ₃ NMe ₃)]	5.0 mol%, 25 C, 1 sa	0.97	19.9	[Kawano vd., 2009]
26	Ru(0)/APTS	0.02 mol%, 25 C, 2 sa	1.00	55	[Zahmakıran vd., 2012]
27	Ni (0) NPs	0.2 mol%, 25 C, 4.1 sa	2.00	21	Bu Çalışma

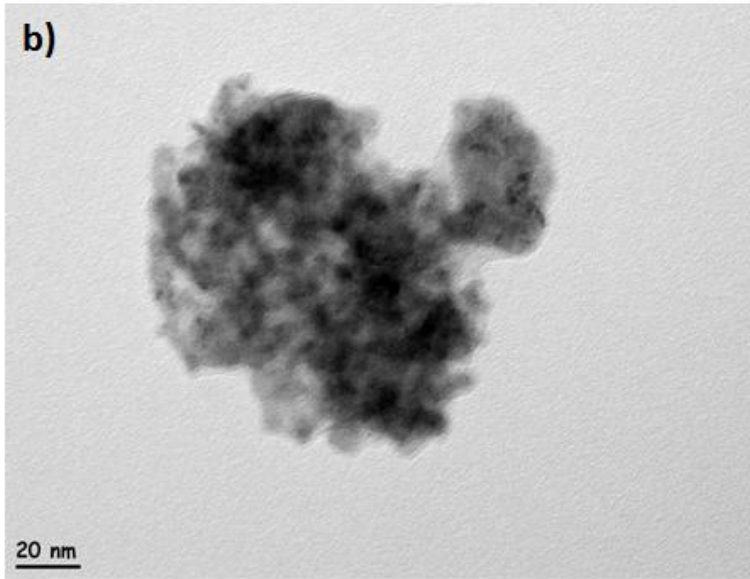
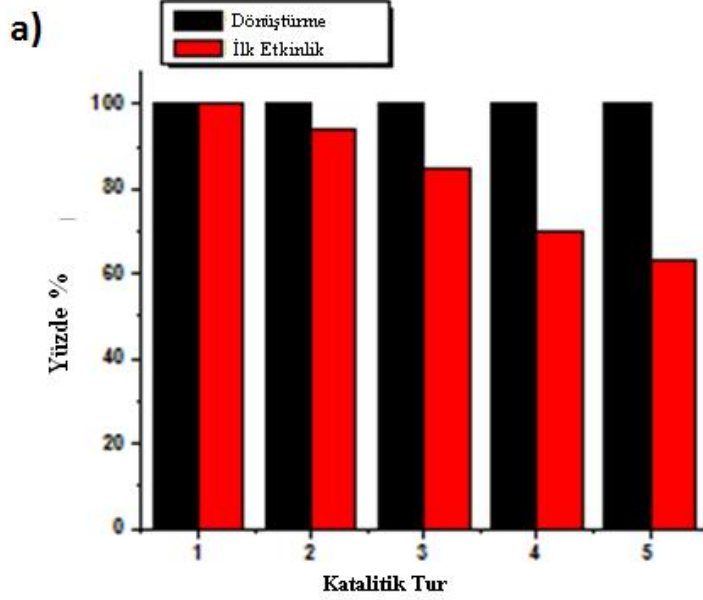


Şekil 4. 10. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ da çözücüsüz ortamda 0.2 mmol DMAB ve 2.0 mmol nikel(0) nanokümleri ile başlayarak elde edilen zamana karşı çevrim sayısı grafiği.

4.3. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen Tek Boyutlu Ni(0) Nanopartiküllerinin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği

Tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinde test edildi. Dimetilamin boranın dehidrojenlenmesini ilk turda tamamlamasından sonra koyu kahverengi toz şeklinde tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri kurutularak izole edildi. İzole edilen tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri yeniden dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde aktif katalizör olarak kullanıldı. Bu işlem beş kez tekrarlandı (Şekil 4.11a). Beşinci işleminin sonunda katalizörün etkinliğinin % 63 olarak devam ettiği gözlemlendi. Daha da önemlisi katalitik reaksiyonların hepsinde 1 mol dimetilamin borandan 2 mol hidrojen eksiksiz olarak elde edildi. Beşinci turun sonundaki katalitik aktivitede görülen azalma, topaklaşmanın bir sonucu olarak tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin boyutundaki artma nedeniyle aktif yüzey atomlarının sayısındaki azalmadan kaynaklanabilir. Gerçekte, tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin 5. kullanımından sonra alınan TEM görüntüsü de nanopartiküllerin ortalama büyüklüğünün 4.5 nm olarak arttığını göstermektedir (Şekil 4.11 b). Her turun

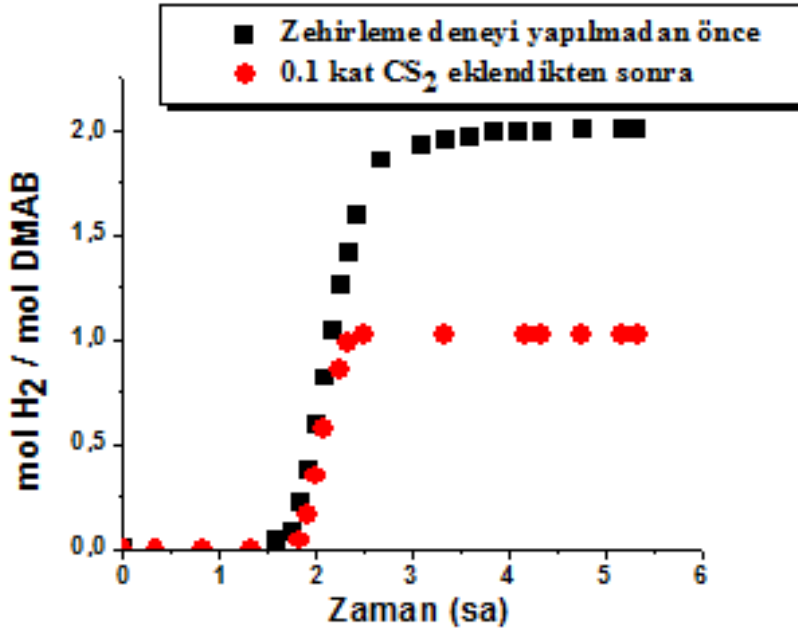
sonundaki katalitik aktivitede azalma gözlenmesine rağmen elde edilen sonuçlar tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kolaylıkla izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 11. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ da çözücüsüz ortamda 2.0 mmol dimetilamin boran ve 0.2 mmol NiCl_2 ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan nikel (0) nanopartiküllerinin a) katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri b) 5. kullanımdan sonra alınan TEM görüntüsü.

4.4. Tek boyutlu Ni(0) Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinin Heterojenliğinin CS₂ ile Zehirlenmesiyle Test Edilmesi

Zehirlenme deneyleri genellikle katalitik reaksiyon süresince CS₂ eklenerek yapılır. Her mol katalizör için 1 kattan daha az miktarda CS₂ eklenmesi ile katalizörün etkinliğinin durması, katalizörün heterojen olduğunun bir delili olarak gösterilebilir. Şekil 4.12; CS₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonra dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinden elde edilen hidrojen gazının molüne karşı zaman grafiğini göstermektedir. Şekil 4.12’de her nikel atomu için 0.1 kat CS₂ eklenmesiyle reaksiyonun kısa zamanda tamamen durduğu açıkça görülmektedir. Bu durum tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 4. 12. 25.0 ± 0.1°C’de çözücüsüz ortamda 0.2 mmol nikel(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen 2.0 mmol dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin 0.1 eşdeğer CS₂ ile zehirlenme öncesi ve sonrası elde edilen mol H₂ / mol DMAB’a karşı zaman grafiği.

5. SONUÇLAR

Özet olarak dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin oluşumu ve karakterizasyonu üzerine yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

1. Tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri, NiCl₂ tuzuyla başlanarak dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi boyunca çözücü kullanılmadan oluşturuldu.

2. Katalitik aktivite artışı bir bekleme süresinden sonra gözlendi ve bu bekleme süresinde tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin oluştuğu gözlendi. Tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin oluşması için geçen bekleme süresinin sıcaklık ve dimetilamin boran derişimi arttıkça azaldığı gözlendi. Bunun aksine bekleme süresi boyunca katalitik aktivite katalizör derişimi, tepken derişimi ve sıcaklık arttıkça arttı.

3. Tek boyutlu 1.9 nanometre olan Ni(0) nanopartikülleri reaksiyon ortamından izole edildi ve TEM, HR-TEM, TEM-EDX, P-XRD, ¹¹B-NMR, ATR-IR, UV-Vis elektron spektrumu kullanılarak karakterize edildi.

4. Bilindiği kadarıyla, bu çalışmada ilk kez, çözücü kullanılmadan tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri sentezlendi ve bu nanopartiküller aracılığıyla 1 mol dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden 2 mol hidrojen gazı oda sıcaklığında elde edildi.

5. Tek boyutlu Ni(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin detaylı kinetik çalışmaları, reaksiyonun hem tepken hem de katalizör derişimine bağlı olarak yaklaşık birinci dereceden katkı sağladığını gösterdi. Aktivasyon parametreleri hesaplandığında, aktivasyon enerjisi $42 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$, standart aktivasyon entalpisi $39 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ ve standart aktivasyon entropsi $-169 \pm 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ve gibbs serbest enerjisi $\Delta G = 11.39 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulundu. Hesaplanan bu kinetik verilerin, farklı katalizörlerin kullanıldığı aynı reaksiyon için en düşük değerler arasında olduğu anlaşılmaktadır.

6. Tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edildiğinde tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerin kolaylıkla izole edilebildiği görüldü. Dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde izole edilen bu tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin haftalar sonra bile aktif olduğu gözlendi. Tek boyutlu Ni(0)

nanopartiküllerinin, oda sıcaklığında, beşinci turda bile her 1 mol dimetilamin borandan 2 mol hidrojen gazı sağlayarak Me_2NHBH_3 bileşimini iki ayrı basamakta önce $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ 'e ve daha sonra da $\text{Me}_2(\text{BH}_2)_2(\mu\text{-H})$ 'e tamamen dönüştürdüğü ve 5. turun sonunda Ni(0) nanokümlerinin parçacık boyutunun 1.9 nm'den 4.5 nm'ye çıkmasından dolayı da katalitik aktivitesinin % 63 olduğu anlaşıldı. Buna ek olarak kolaylıkla izole edilebilen ve yeniden kullanılabilen tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiği tespit edildi.

Sonuç olarak; kolay hazırlanan, oda sıcaklığında katalitik aktiviteye sahip ve ucuz olan tek boyutlu Ni(0) nanopartiküllerinin eldesi katı hidrojen depolama malzemesi olan dimetilamin borandan yüksek etkinliğe sahip taşınabilir hidrojen üretiminde uygun katalizör adayı olarak karşımıza çıkmaktadır.

6. ÖNERİLER

İnsanlığın geleceği için en büyük tehdit olarak görülen küresel ısınma sorununun tek çözümü yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılabilmesidir. Geleceğin enerji gereksinimini yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamadaki ana engellerden biri olan süreksizliğin tek çözümü ise enerji depolanmasıdır. Bu bağlamda hidrojen gazı etkin bir enerji taşıyıcı olarak ortaya çıkmaktadır. Hidrojenin depolanması ve istenildiğinde kullanılabilir kılınması bu açıdan büyük önem taşımaktadır. Hidrojen depolanmasında bor bileşikleri öne çıkmaktadır. Aminboran türevleri gibi kararlı bor bileşiklerinin hidrojeni tersinir olarak depolaması ve gerektiğinde depoladığı hidrojeni salıvermesi, özellikle yakıt pilleri için hidrojen kaynağı olarak kullanılmalarını sağlayacaktır. Bu bağlamda geleceğin enerji gereksinimini karşılamada bu tür bor bileşiklerinin yakıt pilleri için hidrojen kaynağı olarak kullanılması, Türkiye için büyük önem taşımaktadır. Bor bileşiklerinin enerji depolanmasında kullanılabilmesi, bor için yeni ve geniş bir pazar alanı yaratacaktır.

Bu çalışmanın amacı, aminboran ve türevi bileşiklerin dehidrojenlenmesi için geçiş metal nanopartiküllerinin etkinliği yüksek, uzun ömürlü ve maliyeti düşük katalizörler olarak geliştirilmesidir. Bu nedenle, aminboran bileşiklerinin dehidrojenlenmesi için

- Düşük sıcaklıklarda bile etkin,
- Yüksek kararlılığa sahip,
- Tepkime sonunda ortamdaki kolaylıkla izole edilebilen ve sonra yeniden kullanılabilen,
- Tekrar kullanımda katalitik etkinliğini koruyabilen,
- Sentezlenmesi kolay,
- Katalitik tepkime sonucu oluşan ürünlere karşı tepken olmayıp yapısını ve özelliklerini koruyabilen
- Maliyeti düşük

katalizörler geliştirilmesi, bu bileşiklerin hidrojen depolamasında kullanılabilmesi için kaçınılmazdır. Yakıt pilleri için gerekli hidrojenin üretilmesinde ve tersinir olarak

depolanmasında kullanılabilen aminboran bileşiklerinin dehidrojenlenmesini ve oluşacak ürünlerin hidrojenlenmesini etkin bir şekilde katalizlemek aynı zamanda uygulamaya hemen geçirilebilecek sonuçlar demektir. Özellikle geçiş metal nanopartiküllerinin bir taşıyıcı üzerinde tutturulması, uygulamada katalitik tepkimenin kontrolü açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle önemli ölçüde katma değer yaratacağı beklenmektedir. Hidrojen yakıt pillerinin yoğun bir şekilde çalışıldığı bir dönemde, bor bileşiklerinin hidrojen depolamasında kullanılmasını sağlayacak bulguların ülke ekonomisine katkısı fazla olacaktır. Ayrıca çalışma konusunun oldukça yeni ve güncel bir konu olması bakımından, çalışma sonuçlarının saygınlığı yüksek dergilerde yayımlanabileceği düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Aiken, III J.D., Lin, Y., Finke R.G.**, 1996. A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4 \text{N}^+$ stabilized $\text{Ir}(0)\sim 300$ nanocluster "soluble heterogeneous catalysts, *J. Mol. Catal. A*, **114**, 29.
- Alcaraz, G. ve Sylviane S. E.**, 2010. Coordination and dehydrogenation of amine–boranes at metal centers, *Angewandte Chemie-International Edition*, **49(40)**, 7170-7179.
- Antonietti, M. ve Göltner, C.**, 1997. Superstructures of functional colloids: chemistry on the nanometer scale, *Angew Chem. Int. Ed. Eng.* **36**, 910.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Spencer, N.C., Kelly, M.T. ve Petillo, P.J.**, 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 969-975.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M.**, 2000. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources*, **85**, 186-189.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Saleem Janjua, M., Kelly, M.T. ve Petillo, P.J.**, 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources*, **420**, 302-304.
- Baumann, J., Baitalow, F. ve Wolf, G.**, 2005. Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H_2BNH_2), under hydrogen release, *Thermochim. Acta*, **430**, 9-14.
- Beweries, T., Hansen, S., Kessler, M., Klahn, M. ve Rosenthal, U.**, 2011. Catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane by group 4 metallocene alkyne complexes and homoleptic amido compounds, *Dalton Transactions*, 40, 7689-7692.
- Beweries, T., Thomas, J., Klahn, M., Schulz, A., Heller, D. and Rosenthal, U.**, 2011. Catalytic and Kinetic Studies of the Dehydrogenation of Dimethylamine

Borane with an i-Pr Substituted Titanocene Catalyst. *Chemcatchem*, **3**(12), 1865-1868.

Benedetto, S.D., Carewska, M., Cento, C., Gislou, P., Pasquali, M., Scaccia, S. ve Prosini, P.P., 2006. Effect of milling and doping on decomposition of NH_3BH_3 complex, *Thermochim. Acta*, **441**, 184-190.

Bluhm, M.E., Bradley, M.G., Butterick, R., Kusari, U. ve Sneddon, L.G., 2006. Dehydrogenation of ammonia borane in ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7748.

Bönneman, H. ve Braun, G.A., 1996. Enantioselective hydrogenations on platinum colloids, *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, **35**, 1992-1995.

Burg, A.B. ve Randolph, Carl L. Jr., 1951. Disproportionation reactions of the dimethylaminoboron hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 953.

Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F. ve Özkar, S., 2012. Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst, *Dalton Trans.*, **41**, 4976.

Campbell, T.C., 2004. The active site in nanoparticle gold catalysis, *Science*, **306**, 234-235.

Chandra, M. ve Xu, Q., 2006. Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system, *Journal of Power Sources*, **159**, 855.

Chandra, M. ve Xu, Q., 2007. Room temperature hydrogen generation from aqueous ammoniaborane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts, *Journal of Power Sources*, **168**, 135.

Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J. ve Tan, K.L., 2002. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature*, **420**, 302.

- Chen Y., Fulton, C.Y., Linehan, J.L. ve Autrey, J.C.,** 2005. In Situ XAFS and NMR Study of Rhodium-Catalyzed Dehydrogenation of Dimethylamine Borane, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3254.
- Cheng, F., Ma, H., Li, Y. ve Chen, J.,** 2007. Ni_{1-x}Pt_x (x = 0-0.12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane, *Inorg. Chem.*, **46**, 788.
- Clark, T.J., Lee, K. ve Manners, I.,** 2006. Transition-metal-catalyzed dehydrocoupling: a convenient route to bonds between main-group elements, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8634.
- Clark, T. J., Russell C. A. ve Manners I.,** 2006. Homogeneous, titanocene-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane adducts, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9582-9583.
- Colvin, V.L., Schlamp, M.C. ve Alivisatos, A.P.,** 1994. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*. **370**, 354.
- Corain, B., Schmid, G., Toshima N. (Eds.),** 2008. Metal nanoclusters in catalysis and materials science, *Elsevier*, Amsterdam, Netherlands.
- Denney, M.C., Pons, V., Hebden, T.J., Heinekey, D.M. ve Goldberg, K.I.,** 2006. Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12048-12049.
- Dixon, D.A. ve Gutowski, M.J.,** 2005. Thermodynamic properties of molecular borane amines and the [BH₄⁻][NH₄⁺] salt for chemical hydrogen storage systems from *ab initio* electronic structure theory, *J. Phys. Chem. A*, **109(23)**, 5129-5135.
- Douglas, T.M., Chaplin, A.B., Weller, A.S., Yang, X. ve Hall, M.B.,** 2009. Monomeric and oligomeric amine-borane σ -complexes of rhodium. intermediates in the catalytic dehydrogenation of amine-boranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15440–15456

- Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C. ve 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.
- Durap, F., Zahmakıran, M. ve Ozkar, S.,** 2009. Water soluble laurate-stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst with unprecedented catalytic lifetime in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane, *Appl. Catal. A: General*, **369**, 53-59.
- Durap, F., Zahmakıran, M. ve Özkar, S.,** 2009. Water soluble laurate-stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34(17)**, 7223-7230.
- Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Setinger, R.L. ve Mirkin, C.A.,** 1997. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *science*, **277**, 1078-1081.
- Feldheim, D.R. ve Foss Jr C.A. (Eds.),** 2002. Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *Marcel Dekker*, NewYork.
- Finke, R.G. ve Özkar, S.,** 2004. Molecular insights for how preferred oxoanions bind to and stabilize transition-metal nanoclusters: a tridentate, c_3 symmetry, lattice size-matching binding model, *Coordination Chem. Rev.*, **248**, 135-146.
- Friedrich, A., Drees, M., Schneider, S.,** 2009. Ruthenium-catalyzed dimethylamineborane dehydrogenation: stepwise metal-centered dehydrocyclization, *Chem-Eur. J.*, **15**, 10339-10342.
- Fu, X., Wang, Y., Wu, N. ve Gui, L.,** 2002. Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized pt colloid, *Langmuir*, **18**, 4619-4624.
- Gaffet, E., Tachikart, M., El Kedim, O. ve Rahouadj, R.,** 1996. Nanostructural materials formation by mechanical alloying: morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations, *Mater. Charact.*, **36**, 185.

- Glanz, J.**, 1995. Computer scientists rethink their discipline's foundations, *Science*, **269**, 1363-1364.
- Gutowska, A., Li, L., Shin, Y., Wang, C.M., Li, X.S., Linehan, J.C., Smith, R.S., Kay, B.D., Schmid, B., Shaw, W., Gutowski, M. ve Autrey, T.**, 2005. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3578-3582.
- Hostetler, M., Wingate, J., Zong, C., Evans, N. ve Murray, R.**, 1998. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size, *Langmuir*, **14**, 17-30
- Jaska, C.A., Clark, T.J., Clendenning, S.B., Grozea, D., Turak, A., Lu, Z.H. ve Manners, I.**, 2005. Poisoning of heterogeneous, late transition metal dehydrocoupling catalysts by boranes and other group 13 hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5116.
- Jaska, C.A. ve Manners, I.**, 2004. Heterogeneous or homogeneous catalysis? mechanistic studies of the rhodium-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane and phosphine-borane adducts, *J. Am. Chem. Soc.*, **126(31)**, 9776-9785.
- Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J., Manners, I.**, 2001. Rhodium-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines, *Chem Commun*, 962-963.
- Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J. ve 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**, 9424-9234.
- Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J. ve Manners, I.**, 2004. Catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines, *Phosphorus, sulfur and silicon*, **179**, 733-736.
- Jiang, Y., Berke, H.**, 2007. Dehydrocoupling of dimethylamine-borane catalysed by rhenium complexes and its application in olefin transfer-hydrogenations, *Chem Commun*, 3571-73.

- Kawano, Y., Uruichi, M., Shimoi, M., Taki, S., Kawaguchi, T., Kakizawa, T. ve Ogino, H.,** 2009. Dehydrocoupling reactions of borane-secondary and -primary amine adducts catalyzed by group-6 carbonyl complexes: formation of aminoboranes and borazines, *J Am Chem Soc*, **131**, 14946–14957.
- Keaton, R.J., Blacquiere, J.M. ve Baker, R.T.,** 2007. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia–borane for chemical hydrogen storage, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1844-1845.
- Keller, P. C.,** 1969. Reaction of dimethylamidotrihydroborate(1-) with diborane. synthesis of .mu.-dimethylaminodiborane, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1231-1231.
- Lewis, L.N. ve Lewis, N.,** 1986. Platinum-catalyzed hydrosilylation - colloid formation as the essential step, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7228-7231.
- Lin, Y. ve Finke, R.G.,** 1994. Novel polyoxoanion- and Bu_4N^+ -stabilized, isolable, and redissolvable, 20-30-Å. Ir³⁰⁰⁻⁹⁰⁰ nanoclusters: the kinetically controlled synthesis, characterization, and mechanism of formation of organic solvent-soluble, reproducible size, and reproducible catalytic activity metal nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **116(18)**, 8335-8353.
- McClune, W.F.** 1980. Powder diffraction file alphabetical index, inorganic phase, *JCPDS*, Swarthmore, PA.
- Metin, O., Sahin, S. ve Ozkar, S.,** 2009. Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia–borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 6304.
- 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.
- Mohajeri, N., Raissi, A.T. ve Adebisi, O.,** 2007. Hydrolytic cleavage of ammonia-borane complex for hydrogen production, *Journal of Power Sources*, **167(2)**, 482-485.

- Na Y., Park S., Han S. B., Han H., Ko S. ve Chang S.**, 2004. Ruthenium-catalyzed heck-type olefination and suzuki coupling reactions: studies on the nature of catalytic species, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 250-258.
- Nguyen, M.T., Nguyen, V.S., Matus, M.H., Gopakumar, G. ve Dixon, D.A.**, 2007. Molecular mechanism for H₂ release from BH₃NH₃, including the catalytic role of the lewis acid BH₃, *J. Phys. Chem A*, **111**, 679-690.
- Nöth, H. ve Vahrenkamp**, 1966. ¹¹B-Kernresonanzspektren von boranen mit substituenten aus der ersten Achterperiode des periodensystems, *H. Chem. Ber.* **99**, 1049–1067.
- Pelzer, K., Phillot, K. ve Chaudret, B.**, 2003. Ruthenium nanoparticles in nanoporous alumina membranes: preparation, characterization and catalytic properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 1217-1222.
- Pelzer, K., Vidoni, O., Phillot, K., Chaudret, B. ve Collière, V.**, 2003. Organometallic synthesis of size-controlled polycrystalline ruthenium nanoparticles in the presence of alcohols, *Adv. Func. Mater.*, **13**, 118-126.
- Pool, R.**, 1990, Clusters - Strange Morsels Of Matter *Science*, **248**, 1186-1188.
- Pun, D., Lobkovsky, E. ve Chirik, P.J.**, 2007, Amineborane dehydrogenation promoted by isolable zirconium sandwich, titanium sandwich and N⁻² complexes. *Chem Commun*, 3297-3299.
- Roucoux, A., Schulz, J. ve Patin, H.**, 2002. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?, *Chem Rev.*, **102**, 3757
- Schlapbach, L. ve Züttel, A.**, 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, **414**, 353.
- Schmid, G.**, 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.*, **92**, 1709-1727.
- Schmid, G. (Ed)**, 1994. *Clusters and colloids: from theory to applications*, Wiley-VCH Publishers, Weinheim.

- Schmid, G., Bäuml, M., Geerkens, M., Heim, I., Osemann, C. ve Sawitowski, T.,** 1999. T. Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev.*, 128, 79.
- Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F. ve Pechel, S.,** 1996. Ligand- stabilized metal clusters and colloids: properties and applications, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 199, 589.
- Siblerud, R.,** 2001. Our future is hydrogen, environment, and economy, new science publications, Wellington, USA.
- Simon, U., Schön, G. ve Schmid, G.,** 1990. *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, **248**, 1186.
- Sloan, ME., Clark, T.J. ve Manners, I.,** 2009. Homogeneous catalytic dehydrogenation/dehydrocoupling of amine-borane adducts by the Rh(I) Wilkinson's complex analogue RhCl(PHCy₂)₃ (Cy = cyclohexyl). *Inorg Chem*, **48**, 2429-2435.
- Sonti, S.V. ve Bose, A.,** 1995. Cell separation using protein-a-coated magnetic nanoclusters, *J. Colloid Int. Sci.*, **170**, 575.
- Stephens, F.H, Baker, R.T., Matus, M.H., Grant, D.J. ve Dixon, D.A.,** 2007. Acid initiation of ammonia–borane dehydrogenation for hydrogen storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 746.
- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N. ve Xu, Q.,** 2009. Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2303.
- Vogt, M., Bruin, B., Berke, H., Trincado, M. and Grutzmacher, H.,** 2011. Amino olefin nickel(I) and nickel(0) complexes as dehydrogenation catalysts for amine boranes, *Chem. Sci.*, **2**, 723–727
- Vossmeier, T., Delenno, E. ve Heath, J.R.,** 1997. Light-directed assembly of nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **36**, 1080.

- Vriessa, B.J.M., Vuuren, D.P. ve Hoogwijk, M.M.,** 2007. Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach, *Energy Policy*, **35**, 2590.
- Wang, J.S. ve Geanangel, R.A.,** 1988. ¹¹B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution, *Inorg. Chim. Acta*, **148**, 185.
- Wilcoxon, J.P., Martinho, T., Klavetter, E. ve Sylwester, A.P.,** 1994. Synthesis and Catalytic Properties of Metal and Semiconductor Nanoclusters Nanophase Mater, 260, 771.
- Willner, I. ve Mandler, D.,** 1989. Characterization of Pd-®-Cyclodextrin Colloids as Catalysts in the Photosensitized Reduction of Bicarbonate to Formate, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1330.
- Wolf, G., Baumann, J., Baitalow, F. ve Hoffmann, F.P.,** 2000. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds, *Thermochim. Acta*, **343**, 19.
- 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.
- Yoon, C.W. ve Sneddon, L.G.,** 2006. Ammonia triborane: a promising new candidate for amineborane-based chemical hydrogen storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 13992.
- Zahmakiran, M. and Ozkar, S,** 2009. Dimethylammonium Hexanoate-Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Identified as True Heterogeneous Catalyst with the Highest Observed Activity in the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane, *Inorganic Chemistry*, **48(18)**, 8955.
- Zahmakiran, M., Durap, F. ve Ozkar, S.,** 2010. Zeolite confined copper(0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 187.

Zahmakiran, M., Philippot, K., Ozkar, S. ve Chaudret, B., 2012. Size-controllable APTS stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature. *Dalton Trans*, **41**,590-598.

Zerta, M., Schmidt, P.R., Stiller, C. ve Landinger, H., 2008. Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 3021.

Wiggins J. W., 1966. Reactions Of Amine Boranes And Related Compounds: (I) Mechanism Of Dehydrogenation Of Dimethylamine Borane (II) Synthesis Of Trimethylamine Chloroboranes, *Thesis Of Doctorate*, University Of Florida, December.

İnternet Kaynakları:

URL-1, www.eia.doe.gov/oiaf/aeo, Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2005 With Projections to 2025, US Department of Energy, February 2005.

URL-2, www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf. Basic Research Needs For the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, US Department of Energy, May 13–15, 2003.