

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

***nano*-ALÜMİNYUM OKSİT YAPISINDA KARARLAŞTIRILMIŞ RUTENYUM
(0) NANOKÜMELERİ: HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE AMONYAK
BORANIN HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yaşar KARATAŞ
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

VAN- 2014

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

***nano*-ALÜMİNYUM OKSİT YAPISINDA KARARLAŞTIRILMIŞ RUTENYUM
(0) NANOKÜMELERİ: HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE AMONYAK
BORANIN HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yaşar KARATAŞ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2014-FBE-YL006
No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN- 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN danışmanlığında, Yaşar KARATAŞ tarafından sunulan “*nano*-Alüminyum Oksit Yapısında Kararlaştırılmış Rutenyum(0) Nanokümleri: Hazırlanması, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Hidrolizindeki Katalitik Performansının İncelenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17/09/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:

Üye: Yrd. 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 atf yapıldığını bildiririm.

Yaşar KARATAŞ

ÖZET

***nano*-ALÜMİNYUM OKSİT YAPISINDA KARARLAŞTIRILMIŞ RUTENYUM (0) NANOKÜMELERİ: HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

KARATAŞ, Yaşar
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN
Eylül 2014, 84 sayfa

Bu çalışmada, *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlaştırılmış rutenyum(0) nanopartiküllerinin hazırlanmasını, tanımlanmasını ve amonyak-boranın hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliklerinin incelenmesini sunuyoruz. *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlaştırılmış rutenyum(0) nanopartikülleri, rutenyum (III) klorürün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde eş zamanlı (tepkime içi) indirgenmesi ile hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan rutenyum(0) nanopartikülleri katı olarak izole edildi ve indüktif olarak çiftleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak tanımlandı. *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlaştırılmış rutenyum(0) nanopartiküllerinin katalitik etkinliği ile bu katalizörün varlığında amonyak-boranın hidroliz tepkimesinin kinetiği, farklı katalizör ve substrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak çalışıldı. Amonyak-boranın hidroliz tepkimesine ilişkin hız kanunu ve aktivasyon parametreleri (Arrhenius aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi (ΔH[#]) and aktivasyon entropisi (ΔS[#])), elde edilen kinetik veriler kullanılarak hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Rutenyum, nanopartikül, *nano*-alüminyum oksit, amonyak boran, hidrojen.

ABSTRACT

RUTHENIUM (0) NANOCCLUSERS STABILIZED BY *nano*-ALUMINIUM OXIDE: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF CATALYTIC PERFORMANCE IN THE HYDROLYSIS OF AMMONIA-BORANE

KARATAŞ, Yaşar

M. Sc., Chemistry Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

September 2014, 84 pages

In this study, we report the preparation, characterization and the investigation of the catalytic activities of *nano*-Al₂O₃ stabilized rutenyum(0) nanoparticles in the hydrolysis of ammonia-borane. The *nano*-Al₂O₃ stabilized rutenyum(0) nanoparticles were prepared from the *in-situ* reduction of ruthenium(III) chloride in the hydrolysis of ammonia-borane at room temperature. The prepared ruthenium(0) nanoparticles were isolated as solid materials and characterized by using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic activity of *nano*-Al₂O₃ stabilized rutenyum(0) nanoparticles and the kinetics of hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane were studied depending on catalyst concentration, substrate concentration and temperature. The rate laws and the activation parameters (Arrhenius activation energy, E_a ; activation enthalpy, ΔH^\ddagger ; and activation entropy, ΔS^\ddagger) for catalytic hydrolysis reaction of ammonia-borane were calculated from the obtained kinetic data.

Key words: Ruthenium, nanoparticle, *nano*-aluminium oxide, ammonia-borane, hydrogen.

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda hazırlanmıştır. Bu yüksek lisans çalışmasında, ilk olarak *nano*-alüminyum oksit katı destekleyicisi üzerine tutturulmuş ve hidroliz tepkimelerindeki etkin bir metal olarak bilinen rutenyum(0) nanoküpleri hazırlanmış ve hazırlanan bu rutenyum(0) nanoküpleri ICP-OES, XPS, TEM gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Daha sonra da hazırlanmış olan bu katalitik malzeme amonyak-boranın hidroliz (hidrolitik dehidrojenlenme) tepkimesinde katalitik çevrim sayısı (TOF) ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametreler göz önüne alınarak incelenmiştir. Çalışmada arzu edilen koşullarda amonyak-boranın sulu çözeltide hidrolizini etkin biçimde katalizleyen, tekrar kullanılabilen Ru(0) nanoküplerinin sentezi ve yapısal tanımlanması ile ilgili deneysel veriler sunulmuştur. Ayrıca, rutenyum(0) nanoküpleri ile katalizlenen amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde, hız ifadesinin ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi için farklı katalizör-substrat derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Yüksek lisans tezimi yöneten, tez konumun belirlenmesinden başlayarak çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, hoşgörü ve ilgiyle bana her zaman destek veren, danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a; tez konusunun belirlenmesinden deneysel aşamalara kadar her konuda bilgi ve ilgisinden yararlandığım Kimya Bölümü öğretim üyelerinden hocam sayın Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a; desteklerinden ötürü Kimya Bölümü Başkanı sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı sayın Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a; çalışmalarım süresince yardım ve hoşgörülerini esirgemeyen kıymetli hocalarım sayın Yrd. Doç. Dr. Murat RAKAP ve sayın Arş. Gör. Metin ÇELEBİ ile laboratuvar görevlisi Çiğdem ÖTER'e; son olarak anorganik kimya araştırma grubunda yer alan tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli arkadaşlarıma ve bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan anne ve babama teşekkür ederim.

Maddi desteğinden dolayı Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 2014-FBE-YL006) teşekkür ederim.

Eylül 2014

Yaşar KARATAŞ

1.1.2.8.2.7. Biyokütle gazlaştırma (Piroliz).....	14
1.1.2.8.3. Hidrojenin depolanması.....	15
1.1.2.8.4. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve yakıt hücreleri.....	19
1.1.2.8.4.1. Proton değişim membranlı yakıt hücresi.....	20
1.1.2.8.4.2. Katı oksit yakıt hücresi.....	21
1.1.2.8.4.3. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi.....	22
1.1.2.8.4.4. Fosforik asit yakıt hücresi.....	23
1.1.2.8.4.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi.....	23
1.1.2.8.4.6. Alkali yakıt hücresi.....	24
1.2. Katalizör ve Kataliz.....	24
1.2.1. Katalizörlerle İlgili Genel Terimler.....	27
1.3. Metal Nanopartiküller.....	30
1.3.1. Metal Nanopartiküllerin Sentezi ve Kararlılaştırma Yöntemleri.....	32
1.3.1.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi.....	32
1.3.1.2. Kolloidal Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması.....	34
1.3.1.2.1. Elektrostatik kararlılaştırma.....	34
1.3.1.2.2. Sterik kararlılaştırma.....	35
1.3.1.2.3. Elektrosterik kararlılaştırma.....	35
1.3.1.3 Destekli Metal Nanopartikülleri.....	36
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal.....	45
3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler.....	45
3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar.....	45
3.2. Yöntem.....	46
3.2.1. Ru(III)@ <i>nano</i> -Al ₂ O ₃ katalizörünün hazırlanması.....	46

3.2.2. Ru@nano-Al ₂ O ₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin amonyak-boran miktarına bağlı olarak incelenmesi.....	47
3.2.3. Ru@nano-Al ₂ O ₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi.....	47
3.2.4. Ru@nano-Al ₂ O ₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi.....	48
3.2.5. Ru@nano-Al ₂ O ₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği.....	48
3.2.6. Ru@nano-Al ₂ O ₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik ömür deneyi.....	49
4. BULGULAR.....	50
4.1. Rutenyum Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması.....	50
4.2. Ru@nano-Al ₂ O ₃ Katalizörlüğünde Amonyak-boranın Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları ve Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	64
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Fosil yakıt kaynaklarının toplam dünya rezervi ve öngörülen tükenme tarihleri.....	2
Çizelge 1.2. Hidrojenin özelliklerinin diğer enerji kaynakları ile karşılaştırılması.....	16
Çizelge 1.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	27
Çizelge 5.1. Amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve katalitik etkinlikleri.....	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrojenin üretimi, depolanması ve bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımı.....	8
Şekil 1.2. Dünyada kullanılan hidrojen üretim kaynakları.....	10
Şekil 1.3. Dünyada kullanılan başlıca hidrojen tüketim sektörleri.....	11
Şekil 1.4. Proton değişim membranlı yakıt hücresi.....	21
Şekil 1.5. Doğrudan metanol yakıt hücresi.....	22
Şekil 1.6. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	25
Şekil 1.7. Nanomalzemelerin kullanıldığı bilim dalları.....	31
Şekil 1.8. Metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında kullanılan “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlarının şematik gösterimi.....	33
Şekil 1.9. Metal nanopartiküllerin elektrostatik, sterik ve elektrosterik olarak kararlaştırılmasının şematik gösterimi.....	35
Şekil 1.10. Laurat ile kararlaştırılmış rodyum nanokümlerinin TEM görüntüleri.....	36
Şekil 2.1. ABD Enerji Bakanlığının raporuna göre 2015 yılı itibariyle hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanılacak malzemenin içermesi gereken en az hidrojen miktarı.....	40
Şekil 3.1. AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.....	46
Şekil 4.1. <i>nano</i> -Al ₂ O ₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin 50 nm ölçekli TEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.2. <i>nano</i> -Al ₂ O ₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin 20 nm ölçekli TEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.3. <i>nano</i> -Al ₂ O ₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin parçacık boyut analizine ilişkin histogram.....	52
Şekil 4.4. <i>nano</i> -Al ₂ O ₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin XPS spektrumu.....	53
Şekil 4.5. 0.53 mM, 1.05 mM, 1.58 mM ve 2.10 mM Ru ile 25.0±0.5°C’de katalizlenen 100 mM AB’nin hidrolizinde süreye karşı açığa çıkan	

H ₂ gazı miktarı.....	54
Şekil 4.6. Her bir Ru derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Ru derişiminin logaritmik eğrisi.....	55
Şekil 4.7. 1.05 mM Ru katalizörlüğünde 25.0±0.5 °C'de katalizlenen AB derişimlerinin hidrolizi için süreye bağlı açığa çıkan H ₂ gazı grafığı.....	56
Şekil 4.8. Farklı AB derişimlerinden elde edilen süreye karşı hidrojen hacmi grafığı.....	57
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda 1.05 mM Ru katalizörlüğünde 100 mM AB hidrolizinde süreye karşı açığa çıkan H ₂ gazı miktarının grafığı.....	58
Şekil 4.10. Arrhenius Eğrisi (lnk'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi 1/T (K ⁻¹)).....	59
Şekil 4.11. Eyring Eğrisi (ln(k/T)'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi 1/T (K ⁻¹)).....	60
Şekil 4.12. Tekrar kullanılabilirlik deneyinde elde edilen süreye karşı hidrojen hacmi grafığı.....	61
Şekil 4.13. Katalitik ömür deneyinde elde edilen süreye karşı hidrojen hacmi grafığı.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

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

Açıklama

Kısaltmalar

AB	Amonyak Boran
CFC	Kloroflorokarbonlar
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
HES	Hidroelektrik Santral
AR-GE	Araştırma Geliştirme
IGCC	Entegre Edilmiş Kombine Gazlaştırma Çevrici
FT	Fischer Tropsch

LPG	Sıkıştırılmış Petrol Gazı (Liquid Petrol Gase)
PSA	Basınç Salınım Adsopsiyonu (Pressure Swing Adsorption)
PEM	Proton Geçirgen Membran
MOF	Metal Organik Kafes Yapısı
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücreleri
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
TOF	Çevrim Frekansı (Turnover Frequency)
TON	Çevrim sayısı (Turnover Number)
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi (Photoelectron Spectroscopy)
TEM	Geçirgenli Elektron Mikroskopu (Transmission Electron Microscopy)
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
sa	Saat
dk	Dakika
Nm	Nanometre

1. GİRİŞ

Enerji, çağımızda en önemli tüketim maddelerinden biri ve vazgeçilmez bir uygarlık aracıdır. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirleyen ölçütlerin başında gelen enerji tüketimi sürekli artmaktadır ve gelecekte de artmaya devam edecektir. Bugün sahip olduğumuz uygarlık düzeyinin korunması, rahat ve modern bir yaşamın sürdürülebilmesi için doğrudan veya dolaylı olarak enerji tüketmek zorundayız. Tüketmek zorunda olduğumuz enerjinin bugün büyük bir çoğunluğu kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıt olarak ifade edilen yenilenemeyen enerji kaynaklarından, geri kalan enerji ihtiyacı ise güneş, rüzgar, jeotermal, hidrojen gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır.

1.1. Enerji kaynakları

1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları

Yenilenemeyen ve sınırlı olan enerji kaynakları olarak tanımlanan kömür, petrol, doğalgaz ve nükleer enerjinin kullanımı, birçok açıdan çevresel olumsuzluğu beraberinde getirmektedir (Uslusoy, 2012). Fosil yakıtlarının kullanımı ile ortaya çıkan olumsuz sonuçlar hem bitki ve hayvan yaşamını hem de insanların sağlıklarını tehdit etmektedir. Bilim adamlarının, ekolojik dengenin bozulmaması için mümkün olduğu kadar fosil yakıtlardan uzaklaşılması gerektiğine işaret etmelerine rağmen, halen dünyada her gün 56 milyon ton CO₂, 1500 ton ozon tabakasını incelten kloroflorokarbonlar (CFC) atmosfere verilmekte, 140 bin yeni otomobil, kamyon ve otobüs mevcut olan 500 milyon araca katılmaktadır (Atagündüz, 2001). Karbon içeren yakıtları yakmak hava küreye ve sağlığımıza zarar vermekle kalmaz, aynı zamanda ağaçlara da zarar verir. Hava küredeki NO_x miktarının artmasıyla ağaçlar çeşitli rahatsızlıklarla savaşamaz duruma düşer ve yavaş yavaş ölürlür (Bockris ve ark., 1998). Fosil yakıtlardan kaynaklanan gazların doğrudan ve dolaylı etkileri ile her yıl yeryüzünde 6 milyon hektar verimli tarım arazisi değersiz çöllere dönüşmekte ve yaklaşık 11 milyon hektar orman yok olmaktadır (Yılmaz ve Can, 2001). Kömür,

kirlenme açısından petrolden çok daha kötü sonuçlar doğurabilir. Kömür, karbondioksit sorununu gündeme getirmesinin yanı sıra sülfürik asit oluşmasına da neden olmaktadır. Ayrıca, ortaya çıkacak olan uçuşan kül sorunu ve giderek artan oranlarda havaya karışan maddeler hava kirliliğinin oluşumuna neden olmaktadır (Bockris ve ark., 1998).

Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanma süreleri hakkındaki son durum her kıtada farklı olmak üzere dünya ortalaması olarak petrolde 40 yıl, doğalgazda 61 yıl, kömürde ise 227 yıldır (YEKS, 2005). Yine Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'da 20. yüzyılın geleneksel enerji sistemlerinin sürdürülemez olduğunu ve enerji politikalarında esaslı değişiklikler yapılması gerektiğini belirtmektedir (Gürsoy, 2004). Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması, yenilenememesi ve yapılan araştırmalar sonucunda yakın zamanda tükeneceğinin ortaya çıkması (Çizelge 1.1) nüfus artışı, sanayileşme ve şehirleşme ile birlikte artan enerji talebinin nasıl karşılanacağı vb. sorunlar, enerji arzının sürekliliğinin ve güvenliğinin sağlanması için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmiştir.

Çizelge 1.1. Fosil yakıt kaynaklarının toplam dünya rezervi ve öngörülen tükenme tarihleri (Nature, 2014)

Yakıt Kaynağı	Toplam Dünya Rezervi	Dünyada Saniyede Kullanılan Miktar	Öngörülen Tükenme Tarihi
Doğalgaz	1.7 katrilyon m ³	92653 m ³	12 Eylül 2060 saat: 07:19
Petrol	1.220033951400 katrilyon m ³	986 varil	22 Ekim 2047 saat 16:36
Kömür	843 milyar ton	903 ton	19 Mayıs 2060 saat 15:35

1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasından sonra ve odunun enerji kaynağı olarak kullanımından bugüne kadar geçen ve gelecek milyonlarca yıl içinde, fosil yakıt olarak tanıdığımız, kömür, petrol, doğalgaz kullanımı, gerçekten son derece küçük bir zaman dilimini kapsamaktadır. İnsanlık on binlerce yıl önceden başlayarak 19. yüzyıl başlarına kadar yalnız odun, su, güneş ve rüzgar gibi yer üstü kaynakları kullanmış ve 21.yüzyıl ortalarından itibaren gelecek onbinlerce sene de yine bu kaynakları, bu sefer farklı bir teknolojiyle kullanacaktır. Aradaki 200 sene fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Günümüz insanı bu konuda ne yazık ki ileriye görmekten veya

görmek istemekten kaçınmakta, eldeki sınırlı rezervleri sorumsuzca ve çevreyi kirletme pahasına harcamaktadır. Ancak, bütün bunlar fosil yakıtların kısa bir süre sonra biteceği gerçeğini değiştirmede için, bugünkü yaşantı ve konforun sürdürülmesine yönelik seçenek arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal süreçlerinde yenilenebilme hızı yenilenemeyen kaynaklara nazaran daha hızlı olan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar hem daha ekonomik hem de çevreye zarar vermeyen teknolojilerle desteklendiğinde çevresel zararlarının önüne geçilmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Sanayileşmenin başlangıcından beri atmosfere verilen zararlar sonucu ortaya çıkan küresel iklim değişikliği sorununun önüne geçebilmek amacıyla, son yıllarda tüm dünya ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarını destekleyen teknolojileri kullanmaya yönelmiştir (Öztaşkan, 2011). Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada var olan ve kendini yenileyerek sürekliliğini devam ettiren, dünya var oldukça temin edilebilecek olan temiz enerji kaynaklarıdır. Bunların başlıcaları güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle ve su enerjisidir.

1.1.2.1. Biyokütle enerjisi

Biyokütle enerjisi, biyokütlenin ısı, elektrik ve sıvı yakıtlar gibi faydalı biçimlere dönüşmesidir. Biyokütle doğrudan topraktan gelebildiği gibi ahşap endüstrisindeki kağıt ürünlerinden ya da yiyecekler için üretim sürecinde üretilen kalıntılardan elde edilebilmektedir. Başlıca biyokütle kaynakları şunlardır:

- Odun (çeşitli ağaçlar)
- Bazı yağlı tohumlu bitkiler (ayçiçeği, soya fasulyesi)
- Elyaf bitkileri (keten, kenevir, sorgum v.b)
- Karbonhidratlı bitkiler (patates, buğday, mısır, pancar v.b)
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b)
- Sanayi atıkları
- Hayvansal atıklar

Biyokütle doğrudan enerji üretmek için kullanılmamaktadır, bunun yerine ara enerji taşıyıcıları olarak adlandırılan biyoyakıtlara dönüştürülmektedir. Modernize edilmiş biyokütle enerjisi, fosil yakıtların neden olduğu küresel iklim değişikliği göz önüne alındığında geleceğin küresel enerji arzında önemli rol oynamaktadır. Doğaya

atılan organik atıkların geri dönüşümünü sağlaması ve çevreci olması nedeniyle temiz enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Biyokütle enerjisi, ülkemizde yüzlerce yıldır yakıt olarak kullanılmaktadır. Türkiye’de klasik çevrim teknolojileri ile enerji üretimi modern biyokütle çevrim teknolojilerine göre daha yaygındır. Özellikle kırsal kesimde odun ve tezek kullanımı büyük paya sahiptir. Orman miktarındaki azalma göz önüne alındığında modern çevrim teknolojilerinin önemi artmaktadır.

Günümüzde, havasız çürütme, piroliz, fermantasyon, gazlaştırma, biyofotoliz, doğrudan yakma gibi birçok modern biyokütle çevrim teknolojileri kullanılmaktadır. Konutlarda biyokütle kaynağından: havasız çürütme yöntemi ile elde edilen biyogaz elektrik üretiminde, piroliz yöntemi ile elde edilen etanol ısınma amaçlı, doğrudan yakma yöntemi ile elde edilen hidrojen su ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Bunların dışında fermantasyon, gazlaştırma, hidroliz ve biyofotoliz yöntemleri de diğer sektörler tarafından uygulanmaktadır (Herzog ve ark., 2001).

1.1.2.2. Hidroelektrik enerjisi

Hidroelektrik enerjisi dökülen veya akan sudan elde edilen enerjidir. Suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi sonucu elde edilmektedir. Hidroelektrik santraller, depolamalı ve doğal akışlı olmak üzere iki ana grupta değerlendirilebilir. Bir doğal akışlı hidroelektrik tesis, inşa edileceği yerin topografik, jeolojik ve hidrolik şartlarına bağlı olarak bazı değişiklikler göstermekle birlikte genellikle aşağıdaki ünitelerden oluşmaktadır (Avcı, 2009).

- Doğal akışlı hidroelektrik santrallerde, akarsudaki su seviyesi genellikle regülatörler vasıtasıyla yükseltilecek su alma yapısına yönlendirilmekte ve buradan alınan su, çökeltim havuzu, açık kanal, boru veya tüneller ile türbinlere iletilmektedir.
- Hem doğal akışlı hem de depolamalı hidroelektrik santrallerde türbin ve jeneratörler tesisin mansabında en düşük noktaya yerleştirilerek sulama yapısı girişindeki su seviyesi ile türbinden sonraki kuyruk suyu arasındaki seviye farkının maksimum olması sağlanarak santralden daha fazla enerji üretimi hedeflenmektedir (Avcı, 2009).

Hidroelektrik enerjinin çevresel yönden en önemli avantajı yenilenebilir olmasıdır. Hidroelektrik enerjide yakıt giderinin olmaması nedeniyle, ithal yakıt kaynaklı termik santrallere göre işletme giderleri çok düşüktür. Ayrıca Hidroelektrik Santral (HES)'lerin her gün atmosfere sülfür ve toz bırakan kömür yakıtlı termal projelerden de daha temiz olduğu ifade edilmektedir (Gencoğlu ve ark., 2001). Ayrıca bu enerji kaynakları, yerli doğal kaynak olarak kullanılmaları, işletme ve bakım giderlerinin düşük olması, fiziki ömürlerinin uzun oluşu gibi nedenlerle kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtlardan üretilen enerjiye göre daha çok yenilenebilir ve çevreyle dost enerji kaynaklarıdır (Aksungur ve ark., 2009).

1.1.2.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji doğal bir enerji türüdür. Bu enerjinin oluşumunda kullanılan ısı kaynağı, yerkabuğunun derinliklerindeki mağmadır. Isı enerjisini taşıyan akışkan ise mağmadan ısı alan yağmur sularıdır. Yeraltındaki ısı ya doğal şekilde ya da yeraltında dolaştırılan akışkan vasıtasıyla toprağa yakın yüzeye çıkarılmaktadır. Akışkan sirkülasyonu iki mil kadar derinliğe kadar, derin kuyu sondaj yöntemi ile elde edilmektedir (Gevorkian, 2006). Jeotermal enerji konutlarda ısıtma ve soğutmada, elektrik üretiminde, seraların ısıtılmasında, tarımsal kurutmada ve kaplıca turizminde kullanılmaktadır. Jeotermal enerji, az bir alan kullanarak güvenli ve temiz enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Jeotermal projeler CO₂ emisyonu üretmektedir fakat bu oran fosil yakıtlara kıyasla 20 kat daha azdır (Gevorkian, 2006). Düşük sıcaklıktaki kaynaklar çoğunlukla ısıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Teknik, maliyet ve yönetim gibi nedenlerle jeotermal enerjiden ülkemizde yeterli düzeyde yararlanılmamaktadır (Türkiye'deki Jeotermal Kaynaklar, 2012).

1.1.2.4. Rüzgar enerjisi

Rüzgârlar, yeryüzündeki farklı güneş ışınımı dağılımının neden olduğu basınç ve sıcaklık farklarının dengelenmesiyle oluşan hava akımlarıdır. Yeryüzü kabuğu homojen ısınma ve soğuma davranışı göstermez. Bu nedenle büyük hava kütleleri hareket etmek zorundadır. Bu hava kütlelerinin hareketi rüzgâr olarak tanımlanmaktadır. Rüzgâr

enerjisi, rüzgârı oluşturan hava akımının sahip olduğu hareket enerjisidir. Rüzgâr enerjisi çok eski tarihlerden itibaren bilinmektedir. Rüzgâr gücünden ilk yararlanma şekli olarak yelkenli gemiler ve yel değirmenleri gösterilebilir. 1980'li yıllardan itibaren modern rüzgâr enerjisi çevrim sistemleri kurulmaya başlanmıştır. Günümüzde gelişmiş rüzgâr türbinleri sayesinde rüzgar enerjisi elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Rüzgâr türbinleri ürettikleri enerji büyüklükleri açısından bakıldığında bireysel kullanıma uygun küçük ünitelerin yanında şehir şebekesine elektrik sağlayan rüzgâr çiftlikleri şeklinde olabilmektedir. İster büyük, ister küçük olsun rüzgar türbinlerinde çalışma mekanizması aynıdır. Atmosferdeki hava hareketleri türbinin kanatlarında bir dönme hareketi oluşturur. Türbinin bağlı olduğu jeneratörler bu hareketi elektrik akımına dönüştürürler (Günel ve Ilgın, 2008). Rüzgar enerjisi, sektörde öncelikli olarak Kaliforniya'da ortaya çıkmış daha sonra Almanya, İngiltere, Hollanda, İspanya ve İsveç'te gelişim göstermiştir. Dünyada üretilen enerjinin %65'i fosil yakıtlardan elde edilirken, geri kalan enerji ihtiyacı yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Bu oran içerisinde rüzgar enerjisi %0.3'lük bir paya sahiptir (Günel ve Ilgın, 2008). Fosil yakıtların sebep olduğu CO₂ emisyonları, bu emisyonları üretmeyen enerji formlarının kullanımını zorunlu kılmakta, rüzgâr enerji sistemlerindeki teknolojik gelişmeler bu temiz enerjinin kullanımını yaygınlaştırmaktadır.

1.1.2.5. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile açığa çıkan ışıma enerjisidir. Güneşteki hidrojen gazının helyuma dönüşmesi şeklindeki füzyon sürecinden kaynaklanır. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti sabit ve 1370 W/m² değerindedir, yeryüzünde ise 0-1100 W/m² değerleri arasında değişim gösterir. Bu enerjinin yeryüzüne ulaşan küçük bir bölümü dahi, verimli çevrimlerden sonra kullanılırsa dünya enerji talebini fazlasıyla karşılayabilir. Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar ise 1960'lardan sonra başlamış, güneş enerjisi sistemlerinin teknolojik ilerleme göstermesiyle bu enerji türü temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir. 2050 yılında dünya enerji tüketiminin %15'inin güneş enerjisinden karşılanacağı tahmin edilmektedir (Çolak ve ark., 2005).

Güneş Enerjisi son 10 yıldır dünyanın enerji ve iklim değişikliği ile ilgili sorunları için dikkatlerini yönelttiği en önemli kaynak durumuna gelmiştir ve bütün dünyada en kapsamlı AR-GE çalışmalarının yapıldığı bir sanayi dalıdır. Güneş enerjisi, ısıtmada, soğutmada ve değişik teknolojilerle elektrik enerjisi üretiminde kullanılmakta olup, yapılan projeksiyonlarda 2040 yılına kadar dünya enerji gereksinmesinin %26'sının güneşten karşılanabileceği ve 2 milyondan fazla kişiye istihdam imkânı sağlanacağı belirtilmektedir (EMO, 2010).

1.1.2.6. Dalga enerjisi

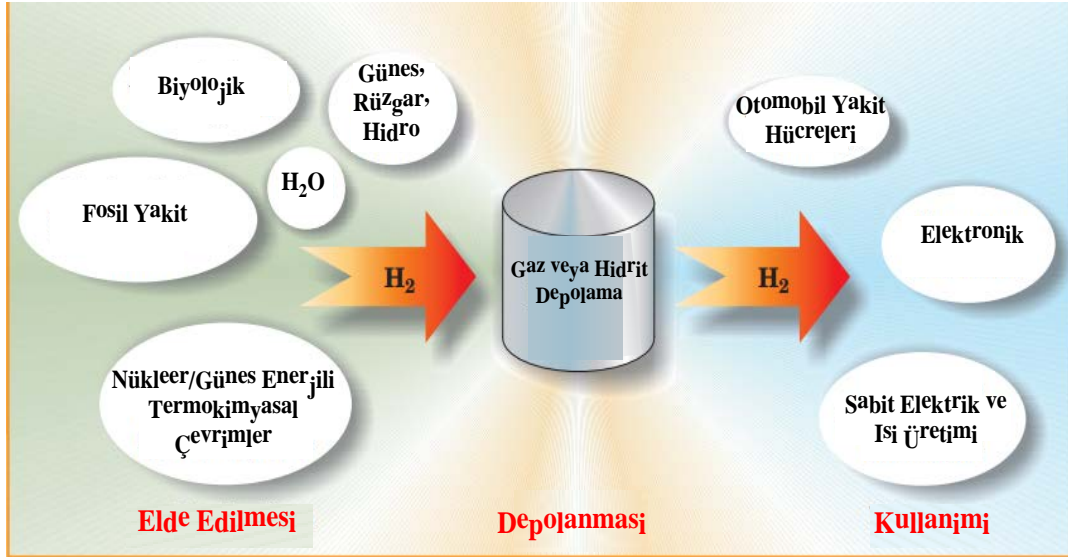
Bir dalganın enerjisi, su parçacıklarının çembersel dönüşten kaynaklanan hız enerjisi ile, parçacıkların denge konumundan ayrıldıklarındaki potansiyel enerjinin toplamından oluşmaktadır. Bir dalganın birim uzunluğundaki bir kesitin toplam enerjisi, dalga yüksekliğinin karesiyle doğru orantılıdır. Bu durum göz önüne alındığında, dalgalardan elde edilebilecek enerjide, seçilecek bölgelerin dalga yüksekliklerinin saptanması önemlidir. Türkiye'nin Marmara Denizi dışında açık deniz kıyıları yaklaşık 8.210 km'dir. Buna karşın dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri yoktur. Türkiye dışında Akdeniz'de yapılmış ölçümler, dalga cephesinin gücünün bu denizde 8.4-15.5 kW/m arasında değiştiğini göstermiştir. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek teknik potansiyeli 18.5 milyar kWh olarak tahmin edilmektedir. Diğer yandan, dalga enerjisi ile ilgili düşünülen projeler hep kıyılar göz önüne alındığı için geliştirilememiştir. Dünyada dalga enerjisi ile çalışan elektrik santralleri bulunmaktadır (Demircioğlu, 2003).

1.1.2.7. Gel-Git enerjisi

Okyanuslardaki suyun alçak ve yüksek olduğu zamanlar arasındaki farktan doğan enerjidir. Gel-git enerjisi tesisi ilk olarak 1966 yılında Fransa'nın kuzeybatısında Rance Nehri'nin ağız kısmındaki haliçte inşa edilmiştir. Bu tesisten 240 MWh elektrik üretilmektedir. Rusya'da 400, Çin'de 10, Kanada'da 18 MWh enerji üreten tesisler kurulmuştur. Hindistan'da ise proje aşamasında olan tesisler vardır.

1.1.2.8. Hidrojen enerjisi

Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı (Şekil 1.1) temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır.



Şekil 1.1. Hidrojenin üretimi, depolanması ve bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımı (Crabtree, 2004).

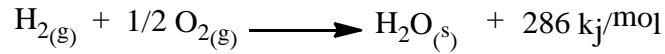
Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama % 33 daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi örneğin toplu taşıma amaçları

için yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır (www.enerji.gov.tr).

1.1.2.8.1. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen evrende en bol miktarda bulunan elementtir ve toplam kütleinin % 75'ini oluşturur. Dünyada ise en çok bulunan üçüncü elementtir. Dünya üzerinde olağan koşullarda, gaz halinde, çift atomlu (H₂) formda bulunan hidrojen görünmez, toksik olmayan ve hafif bir gazdır. Ancak hidrojen gazı dünya atmosferinde çok nadirdir (yaklaşık olarak hacimce 1 ppm). Bu durum hidrojenin dünyanın yer çekiminden kurtulmasını sağlar. Yüksek tepkime verebilme isteğinden dolayı hidrojen, doğada diğer elementlerle bileşik halinde bulunur. Ayrıca hayatımızın vazgeçilmezi olan suyun yapısında ve hidrokarbonlar ile diğer bazı doğal ve yapay bileşiklerde de hidrojenin varlığı bilinmektedir.

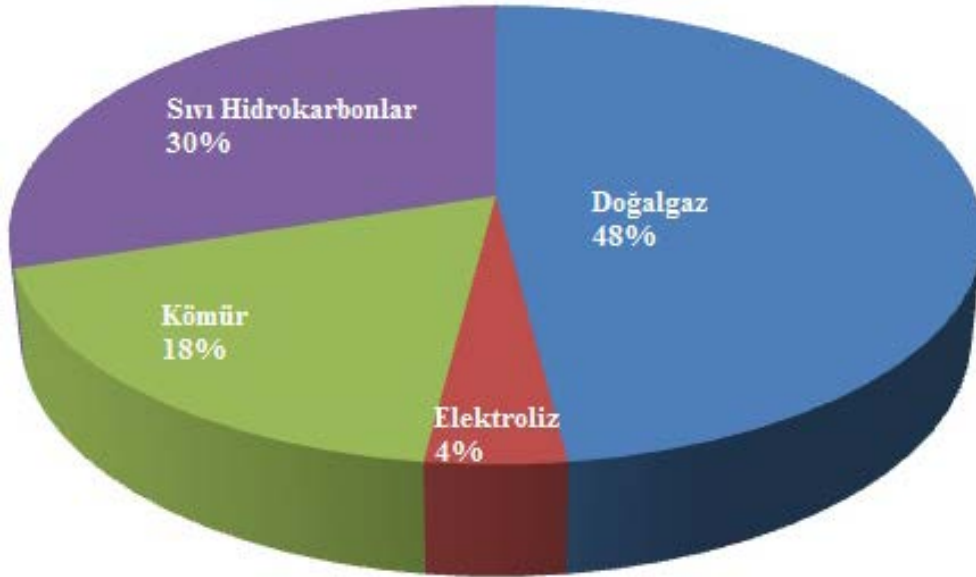
Hidrojen düşük molekül ağırlığından dolayı difüzyon yeteneği yüksek olan bir gazdır ve bulunduğu ortamda kolaylıkla yayılabilir. Son derece yanıcıdır ve havada yüksek konsantrasyonlarda yanar. Oda sıcaklığında sıkıştırılmamış hidrojen 11250 L kg⁻¹ yer kaplarken yüksek basınçlı (33.5 MPa veya 350 atm) çelik tanklarda sıkıştırıldığında 56 L.kg⁻¹ yer kaplar. Hidrojen, -253 °C'de sıvılaştırılır (20 K). Sıvılaştırılmış hidrojen 14.1 L.kg⁻¹ yer kaplar. Hidrojenin (120 MJ.kg⁻¹, 33.3 kWh.kg⁻¹) benzin (44.4 MJ.kg⁻¹, 12.4 kWh.kg⁻¹) ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir enerji kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Saf oksijen ile hidrojenin yanması sonucu yan ürün olarak sadece su oluşur:



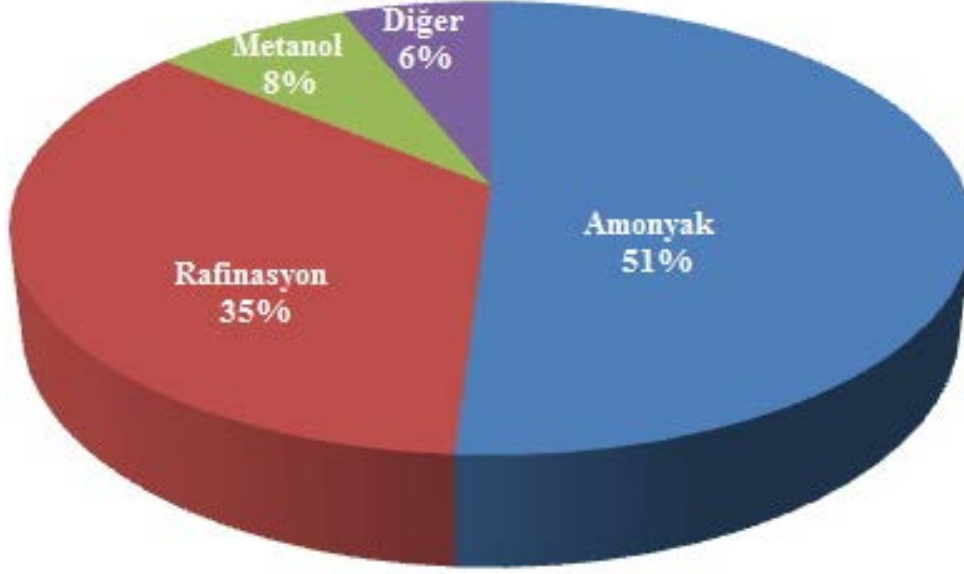
Hidrojen, ayrıca yakıt hücreleri için vazgeçilmez bir yakıttır. Yakıt hücrelerinde oksijen ve hidrojenin birleşmesi sonucu elektrik, ısı ve su oluşur. ABD'de kullanılan uzay araçlarında, yakıt hücrelerinde hidrojen kullanılarak hem uzay araçlarının elektrik sistemleri için gerekli olan enerji hem de mürettebat için su ihtiyacı karşılanmaktadır (Armaroli ve Balzani, 2011).

1.1.2.8.2. Hidrojen üretimi ve üretim metotları

Günümüzde dünya çapında yılda yaklaşık olarak 50 milyon ton hidrojen üretilmektedir. Bu miktar dünyanın birincil enerji talebinin %2'den daha azına tekabül etmektedir (Olah ve ark., 2006). Büyük bir çoğunlukla, hidrojen kimyasal ve petrokimyasal endüstride ham madde olarak, temel olarak amonyak üretiminde, hidro dönüşümlerden fosil yakıt rafinasyonu ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Yükselen petrol fiyatları yağ şirketlerini katran kumları gibi fakir yağ malzemelerini ekstrakte etmeye teşvik ettiği için hidro dönüşüm için kullanılan hidrojen miktarı hızla artmaktadır. Hem amonyak sentezi hem de fosil yakıt hidro dönüşümü büyük miktarlar gerektirdiği için hidrojen büyük bitki topluluklarından üretilir. Son zamanlarda, dünyada kullanılan hidrojenin %95'inden fazlası fosil yakıtlardan (Şekil 1.2) çeşitli yöntemlerle üretilir. Şekil 1.3'de ise üretilen hidrojenin en çok tüketildiği sektörler gösterilmektedir (Kean, 2009; Armaroli ve Balzani, 2011).



Şekil 1.2. Dünyada kullanılan hidrojen üretim kaynakları (Armaroli ve Balzani, 2011).



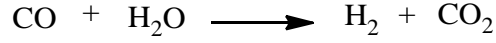
Şekil 1.3. Dünyada kullanılan başlıca hidrojen tüketim sektörleri (Armaroli ve Balzani, 2011).

1.1.2.8.2.1. Temiz kömür teknolojisi

Hidrojen üretiminde, doğalgaz ve petrol ekonomik ve pratik nedenlerden dolayı pek kullanışlı değildir. Bunların yerine kömür büyük ölçüde hidrojen içeriğinden dolayı daha çok tercih edilir (Olah ve ark., 2006). Bu amaçla “Entegre Edilmiş Kombine Gazlaştırma Çevrimi” (IGCC) olarak ifade edilen bir yöntem kullanılır. Bu yöntemde kömür yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen ve buhar kullanılarak gazlaştırılır. Bu gaz karışımı CO ve H₂ içerir. Kömür kaynaklarının bol olmasına rağmen yenilenebilir olmamasından dolayı bu yöntemle hidrojen üretimi sadece geçici bir çözümdür (Neville, 2009). Bu yüzden hidrojen ekonomisine katkıda bulunabilmek amacıyla hidrojen üretimi için daha sürdürülebilir yöntemler gerekmektedir. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklar gerekmesi ve kirlilikler yaratması nedenlerinden fazla tercih edilmez. Kömürün gazlaştırılmasında daha kompleks bazı prosesler de vardır, ancak temel işlem yüksek sıcaklıklarda kömürün buhar ve oksijenle reaksiyona sokularak H₂, CO ve CO₂ elde edilmesidir (Armaroli ve Balzani, 2011).

1.1.2.8.2.2. Buhar reformu

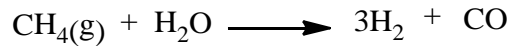
Hidrojen üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Yöntemin temeli buharla hidrokarbonların bir katalizör varlığında 750-1000 °C'de tepkimeye sokularak H₂ ve karbon oksitlerinin (CO_x) elde edilmesidir. Reform edilmiş gaz akımı fazla miktarda karbonmonoksit içerir. Bu nedenle reformerden çıkan akım CO-şift prosesinden geçirilerek karışımdaki karbonmonoksit hidrojen ve karbondioksite dönüştürülür, dolayısıyla hidrojen verimi artırılır. Şift reaksiyonu, CO ve buhar arasındaki reaksiyonun tam olması için yüksek sıcaklık (300-500 °C) ve düşük sıcaklıkta (200 °C) yapılan iki kademeli bir yöntemdir; her kademede farklı katalizörler kullanılır.



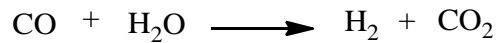
Reaksiyonlarda açığa çıkan karbon dioksiti uzaklaştırmak için geliştirilmiş çeşitli yöntemler vardır; bunlar arasında absorpsiyon, adsorpsiyon, membran separasyon metotları sayılabilir. Buhar reform yöntemi ile hidrojen üretiminde çeşitli hammaddeler kullanılabilir. Bunlar, doğal gaz (metan), metanol, LPG buhar, benzin buhar reformu, etanol, Fischer Tropsch (FT) reaksiyonlarından elde edilen destilatlardır (<http://www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf>).

1.1.2.8.2.3. Doğalgaz (metan) buhar reformu

Su buharıyla yapılan endotermik ve çok uygulanan bir yöntemdir. Ancak reaksiyonun endotermik olması dışarıdan ısı verilmesini gerektirdiğinden oldukça karmaşıktır. Doğal gazın buhar reformu ile hidrojen üretimi Dünya üretiminin %50'sini oluşturur. Metanın ağırlıkça %25'i hidrojendir, reaksiyon 3-25 bar basınçtaki katalizörlü (Co-Ni) reaktördeki metana 700-1000 °C sıcaklıktaki buhar verilerek yapılır. Metan reformu reaksiyonu:



Şift reaksiyonu;

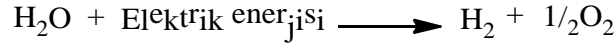


Bu yöntemde açığa çıkan CO miktarı 2000 ppm'den büyüktür. Bu değer bir yüksek sıcaklık değişimli dönüştürücüde CO<1000 ppm seviyesine düşürülür. Buradan çıkan akım PSA (Pressure Swing Adsorption) saflaştırma ünitesine verilerek kalan karbonmonoksit <10 ppm düşürülür. Karbondioksit, metan, azot vs uzaklaştırılır ve ~%99.9995 saflıkta hidrojen elde edilir (www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf).

1.1.2.8.2.4. Suyun elektrolizi

Su, enerji kullanılarak kendisini oluşturan gaz haldeki bileşenlerine dönüştürülebilir. Enerji kaynağı olarak elektrik kullanıldığında yöntem elektroliz adını alır. Bilindiği üzere suyun kütlece yaklaşık %11.2'si hidrojendir. Dünya hidrojen üretiminin %20'sini oluşturan bu yöntemle en saf hidrojen elde edilir. 1950'lerde çok kullanılan bu hidrojen üretim yöntemi artık çok az uygulanmaktadır. Çünkü suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi doğalgazdan hidrojen üretimi yöntemine göre oldukça pahalı bir yöntemdir. Bununla birlikte özellikle hidrojen ekonomisi üzerine kurulacak enerji geleceği açısından elektroliz, potansiyel açıdan en iyi metot olarak karşımıza çıkar (Turner ve ark., 2004).

Suyun elektrolizi;



Suyun elektrolizinde, bir yakıt hücresindeki reaksiyonların tersi gerçekleşir. Elektrolizler genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir elektroliz sistemi %25'lik potasyum hidroksit çözeltisi olan alkali elektrolizerlerdir. Diğer bir elektrolizer polimer membran elektrolitlerin (PEM) kullanıldığı sistemlerdir. Alkali elektrolizerlere göre çok yeni bir teknoloji ve veriminin daha düşük olmasına karşın rağmen PEM cihazları özellikle değişken üretimlerin yapıldığı küçük fabrikalarda kullanılmaya başlanmıştır. Büyük işletmeler alkali sistemleri tercih etmektedirler. PEM yakıt pillerinin ters çalıştırılmasıyla hidrojen elde edilirse de, elektrik üretim ve hidrojen üretim koşulları oldukça farklıdır (www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf).

1.1.2.8.2.5. Fotoelektroliz

Güneş ışığından önce elektrik, sonra da buradan elde edilen elektriği kullanarak sudan hidrojen ve oksijen elde edilmesi işlemleri tek bir süreçte birleştirilerek fotoelektroliz yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla geliştirilen sistemlerde fotovoltaiik piller bir katalizörle birleştirilerek elektroliz cihazı gibi çalışmaları sağlanır. Silikon bazlı pillerle yapılan çalışmalarda normal güneş ışığından ~%8 kadar verim alınmıştır.

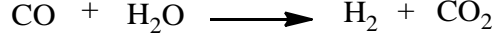
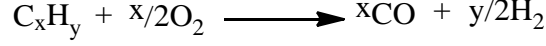
1.1.2.8.2.6. Suyun termal bozunması

Merkezi bir kollektörle sağlanan bir termal güneş gücü fabrikasında sıcaklık 3000 °C'ye kadar çıkar. Oysa su 2000 °C'nin üstünde ısıtıldığında hidrojen ve oksijene parçalanır, dolayısıyla doğrudan güneş enerjisiyle suyu parçalamak çok ekonomik bir yöntemdir. Bu konuda, ayrışmayı daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek amacıyla çeşitli katalizörler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır (www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf).

1.1.2.8.2.7. Biyokütle gazlaştırma (Pirroliz)

Biyokütle, çiftçilik ve ağaç işleri gibi tarımsal kalıntılardan güneş ışığı kullanılarak üretilen çok geniş bir malzeme grubunu içermektedir. Biyokütle, etanol, metanol ve biyodizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılır. Biyokütlenin biyoyakıtlara dönüşümünün avantaj ve dezavantajları çok ayrıntılı bir şekilde ele alınmakta ve yoğun bir tartışmanın merkezinde olmaya devam etmektedir. Aynı zamanda biyokütle gazlaştırma ve piroliz yöntemleriyle de hidrojene dönüştürülebilir. Ormanlardaki ağaç atıkları, samanlar, yerleşim yerleri katı atıkları gibi atıklar, biyokütlenin termal olarak gazlaştırılmasıyla hidrojene dönüştürülebilir. Biyokütlerdeki hidrojen yaklaşık ağırlıkça % 6-6.5 kadardır (doğalgazda ~%25) (R. Luque ve ark., 2008; Goldemberg, 2008; Gallezot, 2008; Inderwildi ve King, 2009; Navarro ve ark., 2007).

Biyokütle gazlaştırma;



Biyokütleden hidrojen üretimi fosil yakıtlarından hidrojen üretimine benzer. Önce gazlaştırma yapılır; gaz temel olarak H_2 , CO ve CH_4 'den oluşur. Metan buharla reform edilerek hidrojen ve karbonmonoksit, karbonmonoksit de şift reaksiyonuyla hidrojene dönüştürülerek hidrojen verimi artırılır. Sürecin gaz yan ürünü CO_2 'tir, fakat biyokütleden çıkan karbondioksit sera gazlarıyla kıyaslandığında "nötral"dir, yani atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunu arttırmaz. Ayrıca $H_2 + CO_2$ gaz karışımı yakıt pillerinde elektrik elde etmek için de kullanılabilir. (www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf).

1.1.2.8.3. Hidrojenin depolanması

Hidrojenin depolanması taşımacılıkta kullanılmasına geçilmesi esnasında hidrojen ekonomisi açısından çok önemli bir faktördür (Eberle ve Helmut, 2010). Taşınabilir yakıt depolama sisteminin birinci amacı istenilen menzilde araçların gidebilmesi için bu araçlara yakıtın güvenilir bir şekilde muhafaza edilmesini sağlamaktır. Bu amaçlar (i) düşük maliyette, (ii) yüksek kütleli, (iii) ek maliyet gerektirmeden, (iv) yolcu ve bagaj için gerekli olan iç hacim azaltılmadan sağlanmalıdır. Sıvı hidrokarbonlar tüm bu özellikler için kusursuz yakıtlardır. Sıvı hidrokarbonların enerji yoğunluğu yüksektir (Benzin: 8.07 kWh/L, diesel: 10.9 kWh/L) ve herhangi bir metal ya da plastik tank içine hızlı bir şekilde doldurulabilir.

Hidrojen gazı hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında ağırlıkça (33.3 Wh.kg^{-1}) daha fazla enerji yoğunluğuna sahip fakat hacimce (2.5 Wh.L^{-1}) daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Normal koşullar altında, hidrojen benzine göre 3000 kat daha fazla bir alana ihtiyaç duyar (Çizelge 1.2). Gaz basıncının artırılması hacimce yoğunluğu arttırarak daha küçük ve ağır tanklara doldurulmasını sağlar (Armaroli ve Balzani, 2011).

Çizelge 1.2. Hidrojenin özelliklerinin diğer enerji kaynakları ile karşılaştırılması
(Armaroli ve Balzani, 2011)

Yakıt	Kaynama Noktası (K)	Sıvı Yoğunluğu (kg/m ³)	Gaz Yoğunluğu (kg/m ³)	Düşük Sıcaklık Değeri (kütle) (MJ/kg)	Düşük Sıcaklık Değeri (sıvı) (MJ/m ³)	Alt Tutuşabilirlik Sınırı Havadaki Hacim %	Üst Tutuşabilirlik Sınırı (0 °C,1 atm) Havadaki Hacim %
Hidrojen	20.3	71	0.08	120	8960	4	75
Benzin	350-400	702	4.68	44.4	31170	1	6
Metanol	337	797	-	20.1	16020	7	36
Metan	112	425	0.66	50	21250	5	15
Propan	231	507	1.87	46.4	23520	2	10
Amonyak	240	771	0.69	18.6	14350	15	28

Alternatif olarak; sıvı hidrojen ve sıvılaştırılmış hidrojenin hacimce enerji yoğunluğunun artırılması, sıvı ve katı hidrojenin bileşimi üçlü nokta da daha düşük sıcaklık ve daha yoğun olduğundan sıvı hidrojen kullanılabilir. Ancak sıvı hidrojen -253 °C (20 K) kaynar. Bu yüzden sıvılaşma büyük enerji kaybına neden olur ve depolama tanklarının kaynamayı önlemesi için çok iyi yalıtılmış olması gerekir. Bütün bu sorunların çözülebilir olduğu varsayılırsa yoğunluk sorun olmaya devam etmektedir. Sıvı hidrojen (2.5 kWh L⁻¹) benzin gibi hidrokarbon yakıtlara göre yaklaşık olarak 3.5 kat daha düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Benzinin (110 gram) 1 litresindeki hidrojen miktarı saf sıvı hidrojenin (70 gram) 1 litresindeki hidrojen miktarından %55 daha fazla hidrojen bulundurmaktadır. Endüstriyel ve evsel kullanımlarda dahil olmak üzere sabit uygulamalarda, hidrojen depolama sistemleri nispeten büyük bir yer işgal edebilir ve ağırlıkları önemli bir faktör değildir. Bunun aksine hidrojenin arabada depolanması ağırlık ve hacim bakımından sınırlıdır. Araçlarda hidrojen depolamak için girişimler vardır. Hem fiziksel depolama (sıvılaştırılmış veya sıkıştırılmış hidrojen) hem de kimyasal depolama (metaller ya da diğer maddeler tarafından emilim) için uygun bir yol bulmak amacıyla yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Armaroli ve Balzani, 2011).

Sıvı Hidrojen: Hidrojen gazını sıvılaştırmak çok zordur, karmaşık ve pahalı birçok aşamalı soğutma işlemi ile üretilebilir. İlk aşamada -40 °C'de (233 K) sıvı amonyak ile daha sonra -196 °C (77 K)'de sıvı azot ile soğutulur. Sonraki adımda -253 °C'de çok sistemli sıkıştırma-genleşme sisteminde sıvı hidrojen elde etmek için helyum kullanılır. Hidrojen enerji içeriğinin yaklaşık %30-40'ı sıvılaştırma için gereklidir. Sıvı hidrojen tanklarının yalıtımı genellikle hassas ve pahalıdır. Herhangi bir sıvı hidrojen depolama sistemi buharlaşma ile zamanla hidrojen gazı kaybeder. Kayıp oranı sıvı

hidrojenin küçük miktarları için daha büyüktür. Büyük bir problem olan hidrojen kaçağı büyük tehlikelere neden olabilir.

Sıkıştırılmış Hidrojen: Sıkıştırılmış hidrojen, son zamanlarda yakıt hücresi ile çalışan prototip araçların çoğunda çözüm olarak kullanılabilir. Ancak o kadar tatmin edici olmamaktadır. Yıllar boyunca giderek daha yüksek basınçlara dayanabilen tank geliştirilmiştir. Hidrojen artık karbon, metal (alüminyum veya çelik) ile fiber ya da bir polimer (termoplastik) astarları gibi yeni bileşikli hafif malzemelerden yapılmış tanklarda 350 ya da 700 atm (35.5 veya 71 MPa) basınç altında tutulabilir. Ancak bu tür yüksek teknoloji malzemeler çok pahalıdır. 700 atm'de hidrojen tankların çok büyük olması anlamına gelmekte ve hidrojen benzine göre hacimce 4.5 kat daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Dahası hidrojenin içerdiği enerjinin yaklaşık %10-15'i sıkıştırma için gereklidir. Tankın konulacağı konum da karmaşık bir konudur. Sıvı hidrokarbon tankların aksine hidrojen tankları araç için en iyi tip olarak kabul edilemez. Çünkü sıkıştırılmış hidrojen tankları, yüksek basınç altında onların bütünlüğünü sağlamak için silindirik olmak zorundadır. Bu yüzden araçlara entegre etmek zordur. Daha önce belirtildiği gibi hidrojen pek çok metal ve malzemeler içinden yayılabilir. Toplam yakıt sistemi birçok metalik bileşen içerdiğinden ve hidrojenin yanıcı ve patlayıcı özelliğe sahip olmasından dolayı sızmalar sonucu tehlikeli patlamalara neden olabilir (Armaroli ve Balzani, 2011).

Metal Hidrürler: Hidrürler gibi birçok metal ve metalik alaşımlar hidrojeni absorplama özelliğine sahiptir (Graetz, 2009; Orimo ve ark., 2007). Hidrojenin miktarı bağlandığı sistemin kimyasal özelliklerine bağlıdır, fakat hidrojen atomlarının bir ya da birkaçı ağırlıkça çok küçük bir kısmı metal atomuna bağlanmış olabilir. Bunun sonucu olarak 5 kg hidrojen depolamak için birkaç yüz kg depolama sistemine ihtiyaç duyulur. Metal hidrürlerin avantajı; sıkışık olduklarından sıkıştırılmış hidrojenden daha az yer kaplarlar. Hidrürlerle orta basınçta çalışabildiğinden dolayı hidrür tankları daha kolay şekillendirilebilir ve bundan dolayı araçlara daha kolay bir şekilde entegre edilebilir. Metal hidrid oluşumu hidrojen ve metal atomları arasındaki kimyasal bağın doğasına bağlı olarak tersinir veya tersinmez olmayan bir süreç olabilir. Diğer bileşikler ile hidrür arasındaki kimyasal reaksiyonlar tersinmez olmasına rağmen tersinir hidrürlere göre taşımada hidrojen depolayıcı sistemlerde daha rahat uygulanabilir. Günümüzde çalışmalar genel olarak alkali ve toprak alkali elementler (NaH, MgH₂) ve NaAlH₄,

LiBH₄, NaBH₄ ve LiNH₂ gibi kompleks hidrürler gibi daha aktif bileşiklere odaklanmıştır (Graetz, 2009; Jacoby, 2008; Yao ve ark., 2008; Uberle ve ark., 2009; Yang ve ark., 2010). NaAlH₄ içerdiği maksimum kütlece hidrojen kapasitesi ağırlıkça %5'lik kısım DOE'nin 2010 yılı sistemler için hedeflediği ağırlıkça %6 değerinin altındadır. Ancak NaAlH₄ için teorik olarak maksimum hidrojen kapasitesi ağırlıkça %7.4'dir. Kompleks metal hidrür maddelerin reaksiyon entalpilerinin yakıt ikmali esnasındaki termal yönetimi en önemli konulardan biridir. Diğer önemli bir parametre, emilen hidrojenin salındığı sıcaklıktır.

Amin-boran bileşikleri: Amin-boranlar, yüksek miktarda hidrojen içeriğine sahip bileşiklerdir (Marder, 2007; Stephens ve Pons, 2007). Basit bir amin-boran bileşiği olan amonyak-boran (NH₃BH₃) ağırlıkça %19.6 hidrojen içeriğine sahiptir ve çok basamaklı parçalanma ile yaklaşık 130 °C sıcaklıkta yapısındaki hidrojeni kısmen salıverir. Bu çok basamaklı parçalanma sürecinde 130 °C sıcaklığa kadar amonyak-boranın yapısındaki hidrojenin %14'ü iki basamakta ayrılır ve son ürün olarak borazin oluşur (Baitalow ve ark., 2002; Wolf ve ark., 2000; Sit ve ark., 1987). Hidrojen içeriği bakımından ilgi çeken diğer bir amin-boran bileşiği ise amonyak-triborandır (Yoon ve Sneddon, 2006). Amonyak-triboran %17.8 hidrojen içeriğine sahiptir ve hidroliz yoluyla 8 mol hidrojeni aşağıdaki tepkimeye göre salıverir.



Sudaki çözünürlüğü amonyak-borana (%26) göre daha yüksek olan amonyak-triboran (%33) bileşiğinin yukarıda gösterilen sudaki hidroliz tepkimesinde, en iyi katalitik etkinliğin alüminyum oksit destekli Rh metali (Rh/alümina) ile sağlandığı görülmüştür (Eberle ve ark., 2009; yoon ve sneddon, 2006).

Diğer Sistemler: Organik malzemeler inorganik sistemlere göre önemli avantajlar sağlamaktadır (Wilson ve Burgh, 2008; Makowski ve ark., 2010). Organik malzemeler hafif, ucuz ve temizdirler. Ancak dezavantajları da vardır. Fiziksel adsorpsiyon aktif karbon, grafen, karbon nanotüp, fulleren ve uygun fonksiyonel ya da mikro gözenekli polimerler gibi pek çok gözenekli organik katıları içermektedir (Germain ve ark., 2009). Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals etkileşimleriyle oluştuğundan, hidrojen kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda tabaka halinde emilir (20.4 K). Bu yüzden mümkün olduğu kadar spesifik yüzey alanları büyük

malzemeler kullanılmalıdır. Mikro gözenekli metal organik kafes yapılı (MOF) bileşikler, gözenek yapıları ve kimyasal yapılarının uyumluluğundan dolayı hidrojen depolayıcı malzemeler olarak umut vericidirler (Murray ve ark., 2009). Benzin ve motorin gibi sıvı yakıtlar yüksek enerji kapasitesi ve hızlı dolum zamanı gibi önemli avantajlara sahiptirler. Amonyak, benzin ve metanol gibi hidrojen bakımından zengin sıvılar önerilmiştir. Hidrojen için ideal bir moleküler sıvı depolama sistemi, polimer membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı olan 80 °C ve 150 °C (353-423 K)'de hidrojeni depolayabilme ve salma özelliğine sahip olmalıdır. Dehidrojenasyon işlemlerinde tersinir olması gerekir. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$, HCOOH/CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, NH_3/N_2 gibi birçok hidrojenasyon ve dehidrojenasyon molekül çiftleri önerilmiştir. Bunların her birinin bazı avantaj ve dezavantajları vardır ama hiçbiri de gerekli şartları sağlamamıştır (Makowski ve ark., 2009).

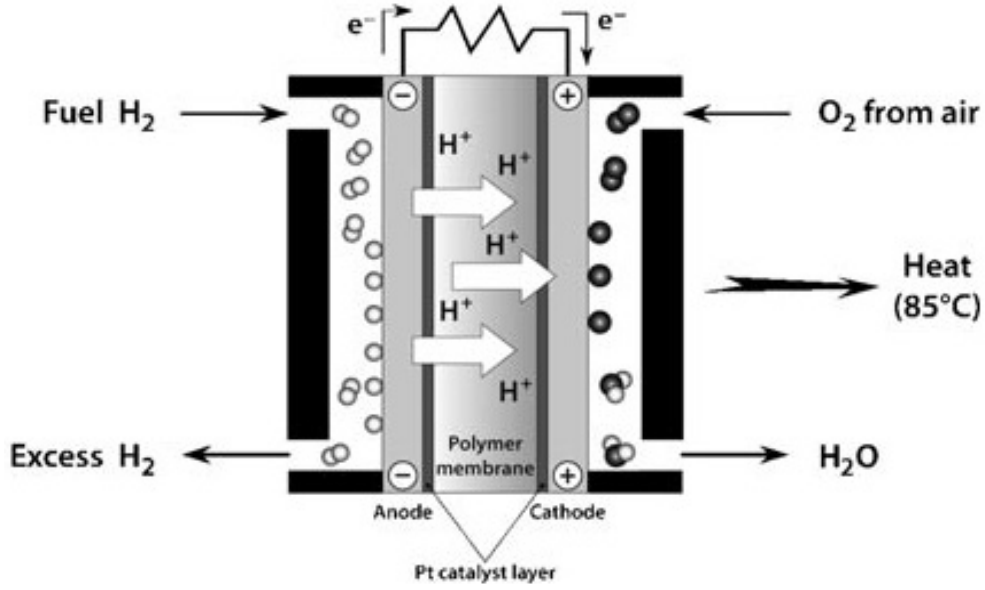
1.1.2.8.4. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve yakıt hücreleri

Yakıt hücresi, bir indirgeyici (yakıt) ile oksitleyicinin (genellikle oksijen) elektrolit varlığında tepkimesinden elektrik ve su ile yan ürün olarak ısı üreten güç üretim elemanlarına verilen isimdir. Yakıt hücresi, bir yakıtın kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren açık bir sistemdir. Bir yakıt hücresi, 'yakıt işleme ünitesi', 'güç üretim sistemi' ve 'güç dönüştürücü' olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır (www.fuelcells.org). Yakıt hücresinin genel olarak uygulama alanları ise uzay çalışmaları, askeri uygulamalar, evsel uygulamalar, sabit güç üretim sistemi uygulamaları, yüksek güç üretim sistemi uygulamaları, taşınabilir güç kaynağı uygulamaları, atık ve atık su uygulamaları ve taşıt uygulamalarıdır. Ayrıca yakıt hücreleri otobüs, kamyon, otomobil ve her türlü taşıt için yakıt görevi yapabilecek özelliklere sahiptir. Yakıt hücreli araçlar, benzin ve motorin ile çalışan araçlara göre daha temiz ve enerji bakımından daha verimli bir uygulamadır. Bundan dolayı dünyada önde gelen otomotiv şirketleri ve devletler yakıt hücrelerinin geliştirilmesi ve araştırılması için çok yüksek miktarlarda kaynak ayırmaktadır. Çevre faktörünün önem kazandığı bu zamanda çevre dostu olmasının yanında yüksek verime de sahip olan yakıt hücrelerinin gelecekte uygun fiyat uygulamalarıyla öne çıkması ve alternatif yakıtlar içinde önemli bir yer alması beklenmektedir (Kılınç, 2008).

Günümüzde üzerinde çalışılan başlıca yakıt hücresi türleri; polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC/PEM), katı oksit yakıt hücreleri (SOFC), direkt metanol yakıt hücreleri (DMFC), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC), alkali yakıt hücreleri (AFC) başlıcalarıdır. Kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılan bu altı çeşit yakıt hücreleri farklı pazar potansiyellerine ve ekonomik değerlere sahiptir (www.fuelcells.org).

1.1.2.8.4.1. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (Polymer Electrolyte Membrane - PEMFC)

Polimer elektrolit membranlı, katı polimer elektrolit ve polimer elektrolit yakıt hücreleri olarak da adlandırılan PEM yakıt hücreleri 1950'li yıllarda General Elektrik tarafından bulunmuştur (Kılınç, 2008). Proton geçirgen membran (PEM) teknolojisine sahip yakıt hücreleri içten yanmalı otomotiv uygulamaları için en çok tercih edilen teknolojidir. PEM yakıt hücrelerinin otomotiv sektöründe şarj edilebilir hücrelerin yerine tercih edilmelerinin sebepleri ise hızla devreye girmeleri, yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları ve büyüklük olarak da az yer kaplamalarıdır. 175-200 F arasında çalışma sıcaklığına sahip ve düşük sıcaklık yakıt hücreleri için çok aktif katalizör olarak kullanılan platinin kullanıldığı PEM yakıt hücrelerinin (Şekil 1.4) şu an için ticari amaçlı olarak kullanılmamalarının nedenlerinden birisi kullanılan membran ve katalizör malzemelerinin maliyetinin çok yüksek olmasıdır.



Şekil 1.4. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (Handbook of Fuel Cells, 2009).

Sistemde yapılacak yeniliklerle birlikte PEM yakıt hücreleri rakip bir alternatif haline gelmesi planlanmaktadır. Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt hücreleri piyasada satılmakta olup, 250 kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç engelleyici özelliği üzerinde çalışmalar da sürmektedir. PEM yakıt hücreleri uzun ömürlü ve hafiftir, yüksek akım ve güç yoğunluğuna sahip olmakla birlikte üretim maliyetlerinin pahalı olması dezavantajıdır. Bununla birlikte PEM yakıt hücreleri tüm yakıt hücreleri arasında en fazla ilgi çeken ve en fazla ümit vaat eden yakıt hücresi tipidir. PEM yakıt hücresinin en önemli özelliği ise seri üretime imkân vermesidir (www.fuelcells.org; Kılınç, 2008).

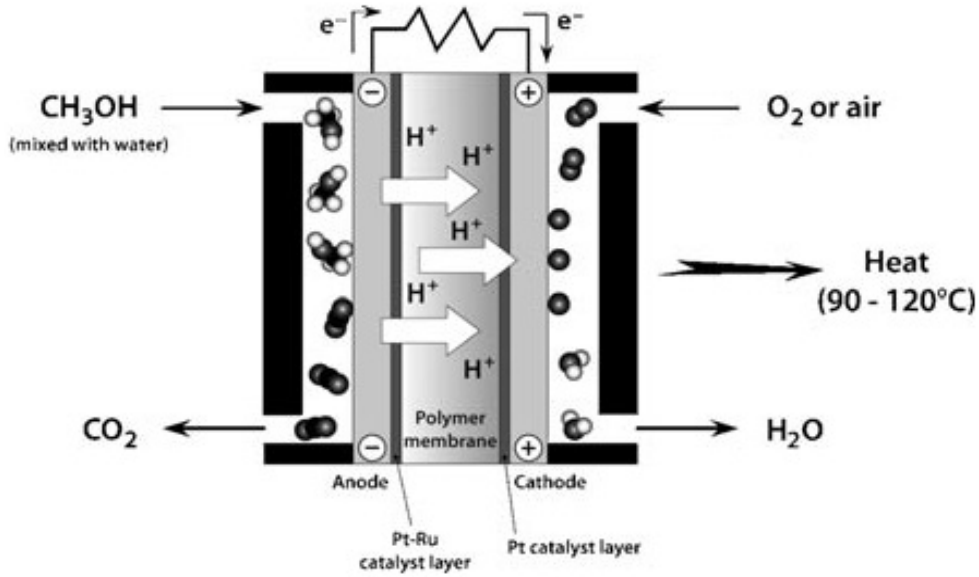
1.1.2.8.4.2. Katı oksit yakıt hücresi (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

Tipik olarak itriyumla kararlaştırılmış zirkonyum (YSZ) katı seramik elektrolitin kullanıldığı, düşük maliyetli, PEM'de kullanılan Pt grubu katalizörlerin kullanılmadığı, katı oksit yakıt hücresi küçük ve büyük ölçekte enerji üretimi için geliştirilmiş sistemlerdir (www.fuelcells.org). SOFC yakıt hücreleri, yerleşik enerji üretimi için umut verici bir sistemdir, fakat çalışma sıcaklığı çok yüksektir ve bu sıcaklığı düşürmek için yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (Selman, 2009). BMW katı oksit yakıt

hücre ile çalışan araç prototipini bundan birkaç yıl önce üretmiştir. Siemens Westinghouse ise 100 kW kapasiteli katı oksit yakıt hücrelerini uzun zamandır kullanmaktadır ve bu sistemlerde ulaşılan verim yüzde 46 seviyelerine kadar ulaşabilmektedir (Kılınç, 2008).

1.1.2.8.4.3. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC)

Basit yapısı, yüksek verimi, çevre dostu çalışma özellikleri, reformlama ünitesine ihtiyaç duyulmaması ve metanolün kolay depolanabilir olması nedeniyle, direkt metanol yakıt hücresi, günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım alanı bulacağına inanılan bir yakıt hücresidir (Kılınç, 2008). Doğrudan metanol yakıt hücresinde, besleme direkt olarak yaklaşık olarak 90-120 °C (363-393 K) sıcaklık aralığında yapılır (metanolün kaynama noktası 338 K) ve atık olarak karbondioksit ve su oluşur (Armaroli ve Balzani, 2011).



Şekil 1.5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (Armaroli ve Balzani, 2011).

Günümüzde DMFC yakıt hücrelerinden güç elde edilmesine yönelik çalışmalar sınırlıdır. Ancak bu sistemde, yüksek miktardaki enerji küçük bir hacimde saklanabilir. Doğrudan metanol yakıt hücresinin bu özelliği araç uygulamaları için uygun değilken

mobil telefonlar, dijital kameralar ve dizüstü bilgisayarlar gibi uzun süre düşük güç gerektiren ekipmanlar için oldukça idealdir (Armaroli ve Balzani, 2011). Diğer taraftan bu teknoloji oldukça yeni bir yakıt hücresi çeşidi olduğundan dolayı, yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemi gibi uygulama alanlarında bu yakıt hücresi ile ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Ballard Power Systems, Honda, Nissan, Volkswagen, Yamaha, Ford, Daimler Chrysler, Cinergy firmaları bu yakıt hücresinin taşıt uygulamaları üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir. İleride, doğrudan metanol yakıt hücresi pazarının önemli derecede genişleyeceği ve bu tip yakıt hücresinin pazarda önemli kullanım alanları bulacağına kesin gözüyle bakılmaktadır (Kılınç, 2008).

1.1.2.8.4.4. Fosforik asit yakıt hücresi (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)

Çok sayıda hidrojen bazlı yakıt hücrelerinden bir tanesi de fosforik asit yakıt hücresidir. Elektrolit olarak sıvı fosforik asitin kullanıldığı bu sistemde çalışma sıcaklığı 350-400 F aralığındadır ve katalizör olarak karbon destekli platin kullanılır (Handbook of Fuel Cells 2009; www.fuelcells.org). PAFC; hastaneler, oteller, resmi daireler, okullar için şebeke güç istasyonları ve hava alanı terminalleri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılan bir enerji sistemidir. İtten yanmalı motorların % 30 verimine karşılık, eğer atık ısı kojenerasyon ile kullanılırsa yaklaşık % 85, kullanılmazsa % 40 ve daha fazla verimle elektrik üretebilmektedir (Handbook of Fuel Cells 2009; www.fuelcells.org; Kılınç, 2008).

1.1.2.8.4.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (Molten Carbonate Fuel Cells - MCFC)

Kimyasal olarak inert, gözenekli bir seramik matriksi içerisinde erimiş karbonat tuzunun elektrolit olarak kullanıldığı, 600 °C ve üzerinde çalışılan, PEM ve PAFC yakıt hücrelerinin sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş bir yakıt hücresidir (Armaroli ve Balzani, 2011). Yüksek derecelerde çalışan ve en çok 1-20 MW kapasite aralığı için uygun olan eriyik karbonat teknolojisi büyük güç santralleri ile yeniden üretme tesislerinde kullanılmaktadır ve dünyada sınırlı sayıda uygulama alanları mevcuttur. Ayrıca bu yakıt hücrelerinde meydana gelen sorunların temelinde

termal yalıtkanlığa sahip olan malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozularak karbonlaşmaları ve yakıt hücresi yığınları arasında kısa devre oluşturmaları yer almaktadır (Kılınç, 2008).

1.1.2.8.4.6. Alkali yakıt hücresi (Alkaline Fuel Cell - AFC)

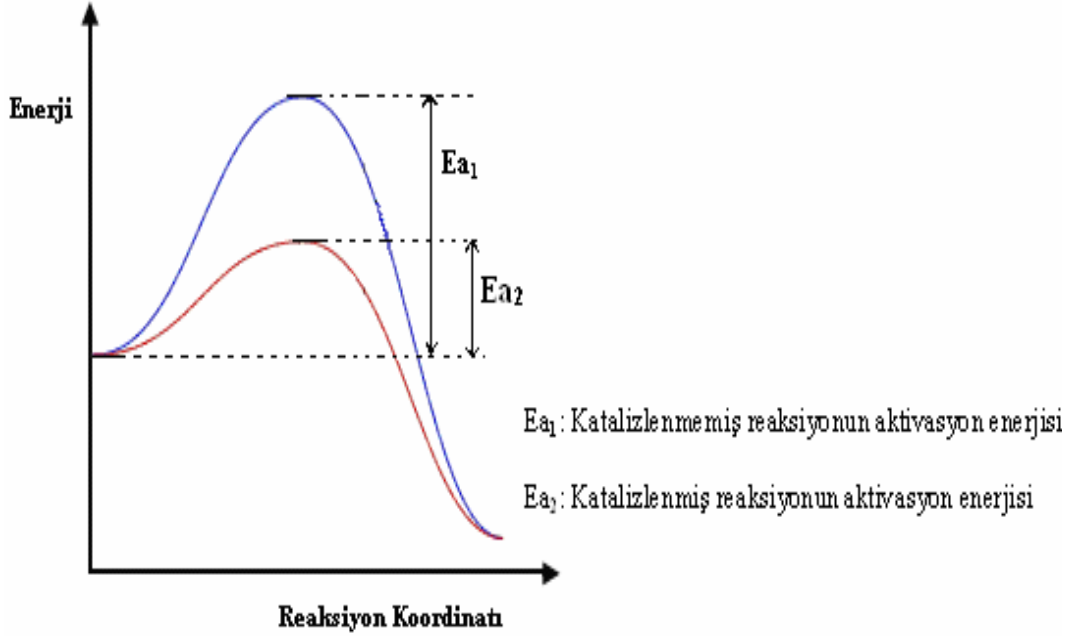
Alkali yakıt hücresi, geliştirilen en iyi yakıt hücre teknolojilerinden birisidir. NASA tarafından 1960'lı yılların ortalarından bu yana Apollo serisi uzay araçlarında elektrik ve mürettebat için gerekli olan suyu üretmek amacıyla kullanılmaktadır. AFC yakıt hücresinde, iki elektrot bir gözenekli malzeme ile doyurulmuş KOH gibi sulu alkali çözeltiyle birbirinden ayrılır. Sulu alkali çözelti havada bulunan CO₂ ile tepkimeye girerek yakıt hücrelerinde “zehirlenme” olarak bilinen bir olay meydana gelir ve KOH, K₂CO₃'e dönüşür. Bu yüzden alkali yakıt hücreleri çok pahalı olmasına rağmen tipik olarak saf oksijen veya en azından saflaştırılmış hava kullanılarak çalıştırılır (Handbook of Fuel Cells 2009; www.fuelcells.org; Armaroli ve Balzani, 2011).

1.2. Katalizör ve Kataliz

Bir kimyasal tepkime esnasında tepkimenin hızını arttıran, tepkimenin hızını arttırırken kendisi tükenmeden kalan ve tepkimenin sitokiyometrik eşitliğini etkilemeyen maddelere katalizör, bütün bu reaksiyon sistemine de kataliz denilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girenler ve tepkime sonucu oluşan ürünler bozunmaya uğrayabilirler. Bu gibi durumlarda tepkime hızı katalizör kullanılarak arttırılır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar (Şenol, 2010).

Katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak özellikle üretim verimliliği ve tasarruf amacıyla hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar. Bir

katalizörün kullanışlı olması için etkinlik, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, süreç seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme (aktivasyon) enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan (şekil 1.6) tepkime daha hızlanır (şenol, 2010).



şekil 1.6. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir (Hagen, 2006).

- Homojen katalizörler
 - Asit/baz katalizörleri
 - Geçiş metal bileşikleri
- Heterojenleştirilmiş homojen katalizörler

Külçe katalizörler

Destekli katalizörler

- Heterojen katalizörler
- Biyokatalizörler (enzimler)

Homojen katalizörler, tepkimeye girenler ve ürünlerin aynı fazda bulunduğu katalizörlerdir. Bu tür katalizörlerde faz farkı olmaksızın katalizör ile substrat aynı ortamda bulunurlar. Heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır. Heterojen katalizörler ise, tepkimeye girenler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdır. Bu nedenle, reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve reaksiyon sonunda katalizörlerin ortamdaki ayrılması kolaydır. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar öğütülmüş halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar. Enzimler olarak da ifade edilen biyolojik katalizörlerin ise çoğu genellikle protein içeren organik moleküllerden oluşmuştur. Enzimler, canlı organizmaların katalizörleridir ve endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörlerden daha kompleks yapıya sahip, çok daha fazla etkin ve seçicidirler. Yaşamı sürdürmek ve bütün biyolojik faaliyetlerimizi gerçekleştirmek için biyokatalizörler yani enzimler çok önemlidir (Şenol, 2010).

Homojen ve heterojen katalizörler etkinlik, seçicilik, geri kazanım ve maliyet gibi birçok katalitik parametre açısından birbirlerinden farklı özellikler taşırlar. Homojen geçiş metal katalizörlerinin göze çarpan özelliklerinden biri, yüksek seçicilikleridir. Homojen geçiş metal katalizörlerinin en önemli dezavantajı, katalizörün üründen uzaklaştırılmamasıdır. Heterojen katalizörler ise süreç esnasında otomatik olarak ya da süzme, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Homojen katalizörlerin ayrılmasında ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi daha karmaşık yöntemler kullanılır. Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden dolayı homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Tepkimeye girenler katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör

konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar. Sıvı fazdaki organometalik komplekslerin ısıl kararlılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizörler 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlaştırılabilir veya değiştirilebilir (Hagen, 2006; Can, 2013; Şenol, 2010). Aşağıdaki tabloda homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen, 2006)

Etkinlik	Homojen	Heterojen
Aktif Merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Difüzyon sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50-200 °C)	Sert (genellikle >250°C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon	Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme
Katalizör Özellikleri		
Yapı/stokiometri	Belirli	Belirlenmemiş
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
Isıl kararlılık	düşük	Yüksek
Katalizör Ayrılması	Bazen zahmetli (kimyasal dekompozisyon, destilasyon, ekstaksiyon)	Sabit yataklı: Gerekli değil Süspansiyon: Filtrasyon
Katalizörün geri kazanılması	Mümkün	Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon)
Katalizör kayıp maliyeti	Yüksek	Düşük

1.2.1. Katalizörlerle İlgili Genel Terimler

Aktif bileşenler: Temel kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren, katalizörün etkinliğini arttırmak için ortama katılan maddelerdir. Aktif bileşen seçimi katalizör tasarımının ilk adımıdır.

Taşıyıcılar: Aktif metal miktarını arttırmak, katalizörde istenilen ısıl, mekaniksel ve fiziksel özellikler sağlamak ve katalizörün işlevine kimyasal olarak destekleme görevlerine sahiptir. En iyi bilinen taşıyıcılar metal oksitlerdir. Oksitler seramik maddeler gibi yüksek erime noktasına sahip taşıyıcılardır. Katalizörler için kullanılan taşıyıcılar yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu özellik, zehirlenmeye karşı duyarlılığı azaltma ve yerel ısıyı önleyerek sinterlenmenin önüne geçme gibi

katalizörlere bir takım özellikler katmaktadır (Şenol, 2010). Bunların en yaygın kullanılanları Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, TiO_2 , aktif karbon ve çift atomlu katalizörlerdir.

Promotörler: Katalizörde istenen etkinlik, seçicilik ve kararlılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda üçüncü bir bileşen olarak eklenirler. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve katalizörün hızını azaltmak için eklenir (Şenol, 2010).

Zehirlenme: Besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerinde tersinmez bir şekilde tutunmasıyla meydana gelir. Sadece tepkime ürünlerinin aktif merkezleri kapatması şeklindeki zehirlenmeye katalizörün kendi kendini zehirlenmesi adı verilir (Şenol, 2010). Bu durum reaksiyonun hızını azaltırken zamanla reaksiyonun durmasına neden olur.

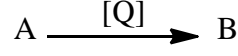
Sinterlenme: Katalizör yüzey alanları kullanımları sırasında azalmaktadır. Bu olay yüksek sıcaklıkta daha hızlı olmakta ve sinterlenme olarak bilinmektedir (Koç, 1997).

İnhibitörler: Etkinlik, kararlılık ve seçicilikte azalma sağlamak için katılırlar. Bu etki destekleyicilerde olduğunun tam tersidir (Koç, 1997).

Etkinlik: Bir katalizörün performansı, etkinlik, seçicilik, ve kararlılığıyla ortaya konulabilir. Genel olarak etkinlik, belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alanı, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1997).

Bir katalizörün katalitik aktivitesini tanımlamak için onun katalitik çevrim frekansını ifade eden TOF (Turnover Frequency) değeri hesaplanır. Katalitik çevrim frekansı, birim zamanda katalizörün molü başına ürünün mol sayısını belirtir. Yani TOF değeri bir mol katalizörün birim zamanda çevirdiği ürün miktarına eşittir. TOF değeri aşağıda verilen eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır. Eğer biz $[Q]$ katalizörü ile N oranında A 'nın B 'ye dönüşümünü incelersek katalitik çevrim frekansı aşağıdaki eşitlikteki gibi verilebilir. Burada $[Q]$ katalizörün mol sayısını v 'de katalitik hızı ifade etmektedir. Bu eşitliğe göre yüksek hızın gözlemlendiği düşük katalizör derişimiyle gerçekleşen

tepkimelerde daha yüksek bir TOF sayısı gözlenmektedir (Hagen, 2006; Shriver ve Atkins, 1999; Can 2013).



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

$$TOF = \frac{v}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol miktarı}}{\text{katalizörün mol miktarı} \times \text{zaman}}$$

Katalitik aktiviteyi tanımlamamıza yardımcı olan bir diğer önemli faktör ise katalitik çevrim sayısını ifade eden TON (turnover number) değeridir. Katalitik çevrim sayısı, katalizör molü başına ürünün mol sayısını ifade eder. Yani bu değer bize bir mol katalizör başına oluşan ürün miktarını vermektedir. Aynı zamanda bir katalizörün katalitik ömrünü açıklayabilen değerdir. Bir mol katalizörün deaktive oluncaya kadar dönüştürdüğü ürünün mol sayısı olarak da tanımlanabilir. Yukarıdaki A'nın B'ye dönüşüm reaksiyonunu düşünürsek çevrim sayısının denklemi aşağıdaki gibi olur (Hagen, 2006; Shriver ve Atkins, 1999; Can, 2013).

$$TON = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol miktarı}}{\text{katalizörün mol miktarı}}$$

Seçicilik: Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır. Endüstride seçici katalizörler geliştirmek için ekonomik bir güdü vardır. Örneğin etilen oksit üretmek için etilenin oksijenle yükseltgenmesinde metalik gümüş katalizör olarak kullanıldığında tepkimeye, termodinamik açıdan şanslı, fakat oluşumu istenmeyen CO₂ ve H₂O eşlik eder. Katalizörün seçici olmayışı eten sarfiyatını arttırır. Dolayısıyla kimyacılar etilen oksit sentezinde daha seçici bir katalizörü bulmak için uğraşırlar. Seçicilik, termodinamik yönden tek ürünün tercih edildiği (H₂ ve N₂'den NH₃ oluşumu gibi) yalnız basit birkaç anorganik tepkime için göz ardı edilebilir (Shriver ve Atkins, 1999).

Kararlılık: Endüstriyel reaktörlerde, katalizörün kimyasal, termal ve mekaniksel kararlılığı, dekompozisyon, koklaşma (ince toz ve karbon birikintilerinin aktif

merkezlerde birikmesi olayı) ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Hagen, 2006).

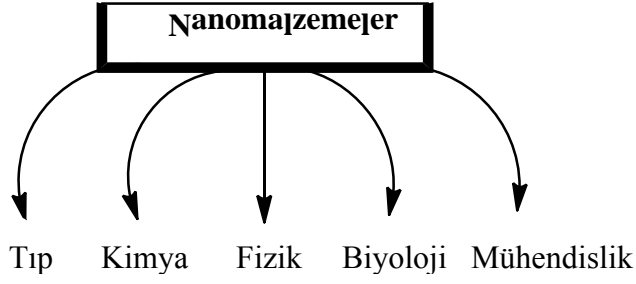
Katalizör için seçicilik, kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik > kararlılık > aktivite) sıralaması tercih edilir (Hagen, 2006).

Katalizör Ömrü: Ekonomik yönden çekici olabilmesi için, katalizörün küçük miktarı çok sayıdaki çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir. Bununla birlikte, katalizör asıl katalitik çevrim sırasındaki yan tepkimelerle veya başlangıç maddelerinde (besleme) bulunan küçük miktarda safsızlıklarla tepkimesi sonucu yok olabilir. Örneğin, çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla polietilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki O₂ derişimi birkaç ppb'nin üzerinde olmamalıdır. Bazı katalizörler ilk hallerine kolayca dönüştürülebilir. Örneğin hidrokarbonları yüksek oktanlı yakıtlara çeviren yeniden oluşum tepkimelerinde kullanılan destekli metal katalizörleri zaman içinde karbonla örtülür. Çünkü bu katalitik tepkime küçük oranda dehidrojenlenmeyle birlikte yürür. Belirli zaman aralıklarında destekli bu metal parçacıkları, katalitik olayı keserek ve birikmiş karbonu yakarak temizlenir (Shriver ve Atkins, 1999).

Aktif Merkez: Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Yüzey düzensizliği, kristal köseleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur (Şenol, 2010).

1.3. Metal Nanopartiküller

Son yıllarda nanobilim ve nanoteknoloji, nano sistemleri ile birlikte nanomalzemelerin araştırılması, sentezlenmesi ve karakterizasyonu için önemli bir araştırma alanı haline gelip mikro sistemlerin yerine geçmişlerdir (Shwarz ve ark., 2004). Nanobilim ve nanoteknolojiyi geliştirmek için birçok alt bilim dallarında araştırmalar yapılmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.7. Nanomalzemelerin kullanıldığı bilim dalları.

Bu araştırma alanları hem temel bilim hem de potansiyel uygulamalarda muazzam ve büyüyen bir etkiye sahiptir (Mirkin, 2005). Nanomalzemeler iletkenler (Trentler ve ark., 1995; Morales ve Lieber, 1998; Pan ve ark., 2001; Haugan ve ark., 2004), kimyasal sensörler (Elghanian ve ark., 1997; Ferrari, 2005; Waggoner ve Craighead, 2007), biyosensörler (Jianronga ve ark., 2004; Haes ve ark., 2004; Anker ve ark., 2008), fotovoltaik araçlar (Sun ve ark., 2003; Law ve ark., 2005), ilaç üretimi (Panyam ve Labhassetwar, 2003; Lavan ve ark., 2003; Rabinow, 2004), yakıt hücreleri (Joo ve ark., 2001; Wang ve ark., 2004; Vielstich ve ark., 2009), ışık emisyon diyotları (Colvin ve ark., 1994; Rogach ve ark., 2008), endüstriyel litografi (Reetz ve ark., 1997; Hulthen ve ark., 1999; Hua ve ark., 2002), kuantum noktaları (Murray ve ark., 1995; Michler ve ark., 2000), kuantum hatlar (Petroff ve ark., 1982; Tans ve ark., 1997; Yu ve ark., 2003), kuantum araçları (Antonietti ve Göltner, 1997) ve kataliz (Aiken III ve Finke, 1999; Astruc ve ark., 2005; Narayanan ve El-Sayed, 2005) gibi birçok büyüleyici uygulamanın temelini oluşturmaktadır. Nanomalzemelerin son uygulama alanı ham maddelerden ilaç ve kimyasal üretimine başlanması için önemli bir rol oynamaktadır (Sowa, 2005; Blaser ve Schmid, 2004; Bommarius ve Riebel, 2004; Li ve Johnson, 2010). Büyüklüğü 100 nm'den daha az olan tek düze metal nanopartiküller katalizörlerde yüksek aktivite ve seçiciliğe sahiptirler (Wieckowski ve ark., 2003; Zhou ve ark., 2007; Heiz ve Landman, 2007). Metal nanopartikül külçe metal çiftleri ile karşılaştırıldıklarında yüzey-hacim oranı daha yüksektir ve bundan dolayı yüzeyde katalitik olarak aktif atom sayısı daha fazladır (Schmid ve ark., 1996; Doyle ve ark., 2003). (Dahası nanopartiküllerde elektronlar boşluklara hapsedilebilir ve bu da kuantum boyut etkisine karşı birkaç atom için genişletmektedir) (Pool, 1990). Daha da önemlisi, metal nanopartiküllerin sentez metotları, partiküllerin yüzey bileşenlerini ve büyüklüğünün kontrolünü sağlamaktadır ve bu da heterojen katalizör sınıfının en büyük

özelliklerindedir. Ayrıca üstün etkinlik ve seçiciliğe sahip olan metal nanopartiküller izole edilebilir ve tekrar kullanılabilir katalizörler olduklarından yeşil katalizörlerin modern kavramının gerekliliklerini karşılamaktadır (Poliakoff, 2002).

1.3.1. Metal Nanopartiküllerin Sentezi ve Kararlılaştırma Yöntemleri

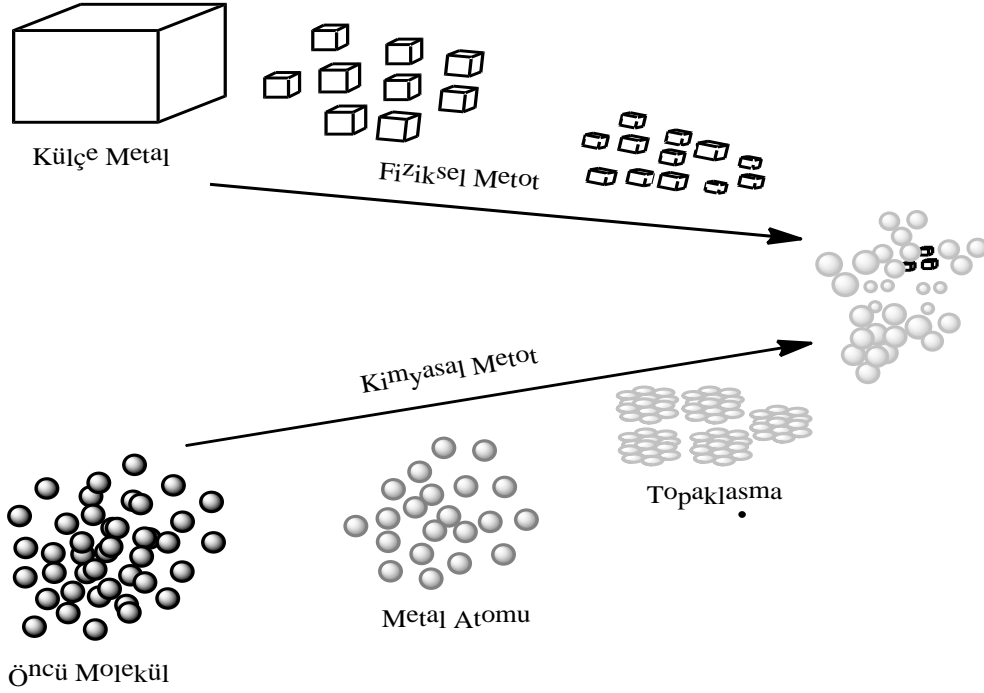
1.3.1.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi

Genel bir tanımla geçiş metal nanopartikülleri, homojen karışım içerisinde asıltı halde bulunan ve parçacık boyutu 1-10 nm arasında olan taneciklerdir. Boyutları 10 nm'nin altında olan geçiş metal nanopartikülleri külçe metallere kıyasla çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Mesela külçe altın herhangi bir optik ve katalitik özellik göstermemesine karşın, 10 nm'nin altında parçacık boyutuna sahip altın nanopartikülleri hem floresans özellik sergilemekte hem de birçok tepkimede aktif katalizör olarak kullanılmaktadır. Geçiş metal nanopartiküllerin taşınması gereken bazı özellikler vardır.

- Parçacıkların sentezlenmesi tekrarlanabilir olmalıdır.
- Parçacık boyutu 10 nm'den küçük olmalı ve parçacık boyutunun ortalama standart sapması %15'ten küçük olmalıdır.
- Parçacıkların bileşimi kolayca tanımlanabilir olmalıdır (Aiken et al., 1996).

Metal nanopartiküllerinin sentezi için son yıllarda yayınlanan makale ve derlemeler incelendiğinde çok sayıda sentez yönteminin geliştirildiği görülmektedir (Roucoux ve ark., 2002; Cushing ve ark., 2004; Bönneman ve Richards, 2001; Cushing ve ark., 2004; Toshima ve Yonezawa, 1998). Buna göre metal nanopartiküllerin hazırlanmasında "yukarıdan-aşağıya" (top-down) ve "aşağıdan-yukarıya" (bottom-up) olmak üzere iki genel yaklaşım olduğu görülür (Şekil 1.9). Yukarıdan aşağıya yaklaşımında külçe metalden nanopartiküller termal, kimyasal ve mekanik öğütmeyle oluşturulur. Daha çok yaygın ve pratik olan yöntem aşağıdan-yukarıya yaklaşımında ise başlangıç maddesi olan organometalik ya da metal tuzlarının indirgenip ayrıştırılmasından sonra metal atomları elde edilir ve belirli büyüklükteki parçalar bir araya getirilerek nanopartiküller oluşturulur. Başlangıç metal komplekslerini

indirgeyerek nötral metal nanopartiküllerini oluşturmak için hidrojen, sodyum borhidrür, amin boran, hidrazin, alkol veya dioller gibi kararlı indirgeyiciler kullanılır. Metal nanopartiküllerinin sentezi için kullanılan “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlarına ek olarak sol-jel tekniği, elektrokimyasal indirgeme, sonokimyasal indirgeme ve süper kritik akışkan kimyasal indirgeme yöntemleri de kullanılmaktadır (Meziani ve ark., 2002).



Şekil 1.8. Metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında kullanılan “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlarının şematik gösterimi (Toshima ve Yonezawa, 1998; Zahmakıran ve Özkar, 2011).

Metal nanopartiküllerin katalitik etkinliklerinde nanopartiküllerin şekil ve büyüklüklerinin kontrol altına alınması, metal nanopartiküllerin sentezinde karşılaşılan önemli bir sorundur. Çünkü nanopartiküllerin şekil ve büyüklükleri yüzey morfolojisi, yüzeyin elektronik yapısı ve oksidasyon basamağını kontrol etmemizi sağlar. Bu yüzden iyi tanımlanmış metal nanokatalizörleri katalitik reaksiyonlarda aktif birimlerin doğası ile ilgili değerlendirme yapmamızı sağlar. Son zamanlarda çok farklı üretim tekniklerinin gelişmesi ile metal nanopartiküllerin sentezi, büyüklüğü, şekil ve bileşiminin tam olarak kontrol altına alınması mümkün hale gelmiştir (Somorjai ve ark., 2009; Narayanan ve El-Sayed, 2008; Tao ve ark., 2008).

1.3.1.2. Kolloidal Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması

Geçiş metal nanopartikülleri her ne kadar kinetik olarak kararlı olsalar da termodinamik olarak kararlı olmadıklarından dolayı sentezleri esnasında, ortama kararlılaştırıcı (stabilizer) ilave edilir. Böylece geçiş metal nanopartikülleri topaklanmaya karşı kararlı hale getirilirler ve bunun sonucunda da homojen karışım içerisinde asıltı halinde bulunabilirler. Geçiş metal nanopartikülleri, sahip oldukları yüksek yüzey enerjileri nedeniyle nanopartiküllerin yüzeyinde bulunan atomlar katalitik olarak çok aktiftirler. Çoğu durumda metal nanopartiküllerin topaklaşması, nanopartiküllerin boyutlarına bağlı olan (kataliz esnasında metal nanopartiküllerin aktivitelerinin azalması gibi) özelliklerin azalmasına neden olmaktadır. Metal nanopartiküllerin kararlılığı, sentezleri sırasında dikkate alınması gereken çok önemli bir durumdur. Metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması termodinamik olarak kararsız olmasına neden olan topaklaşmalarını önlemek için sentezleri esnasında homojen karışım içerisinde kararlılaştırıcı olarak ifade edilen kimyasallar eklenir. Bu amaçla literatür incelendiğinde çok sayıda çalışmanın yayımlanmış olduğu görülmüştür (Hiemenz, 1986; Özkar ve Finke, 2002; Ott ve Finke, 2007). Metal nanopartiküllerin topaklaşmasını engellemek amacıyla elektrostatik, sterik ve elektrosterik kararlılaştırma olmak üzere üç yöntem kullanılır.

1.3.1.2.1. Elektrostatik kararlılaştırma

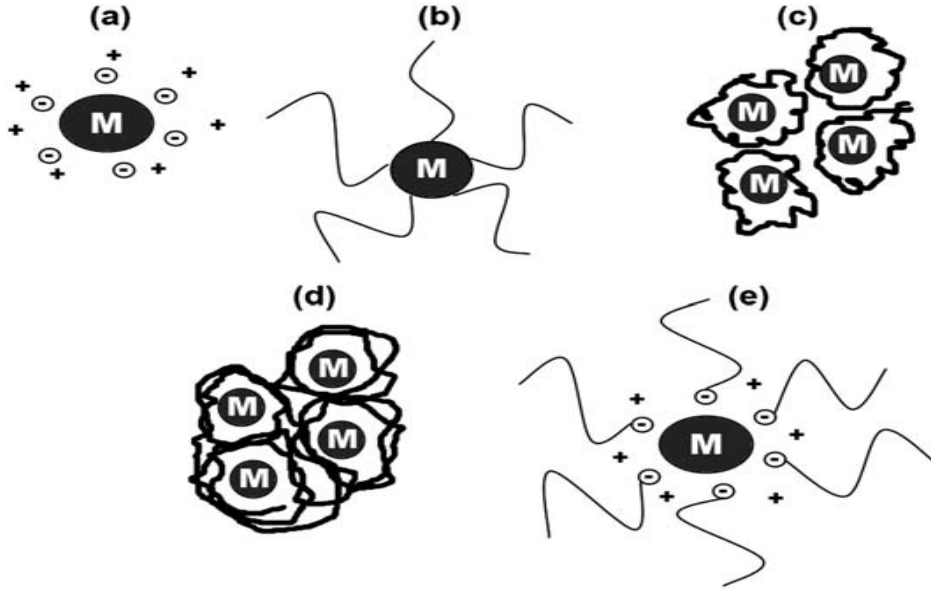
1940 yılında DLVO teorisi, (Verwey ve Overbeek, 1999) kolloidlerin nasıl kararlılaştırıldığını tanımlamak için geliştirildi. DLVO teorisi nanokolloidlerin elektrofilik yüzeylerinde partiküller arasında Coulomb itme kuvvetinin oluşması için doymamış koordinasyonlara anyonun adsorbe edilmesi esasına dayanır. Elektrostatik itme partiküllerin topaklaşmasını ve çökmesine neden olan van der Waals ve diğer çekim kuvvetlerine karşıdır. Bu yüzden DLVO tipi kararlılaştırma genellikle elektrostatik kararlılaştırma olarak ifade edilir. Genellikle halojenürler, karboksilatlar ve fosfatlar gibi suda çözünebilen iyonik bileşikler metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılığını sağlamak için kullanılır (Şekil 1.9. a).

1.3.1.2.2. Sterik kararlılaştırma

Metal nanopartiküller polimer (Şekil 1.9. c-d), dendrimerler, aminler, tiyoller, fosfinler, silanlar ve amino silanlar gibi külçeleşmeyi engelleyen gruplar (Şekil 1.9. b) kullanılarak sterik olarak kararlılaştırılırlar. Kullanılan bu gruplar sterik bariyer sağlayarak metal nanopartiküllerin diğer metal nanopartiküllerle etkileşimini engellemektedir.

1.3.1.2.3. Elektrosterik kararlılaştırma

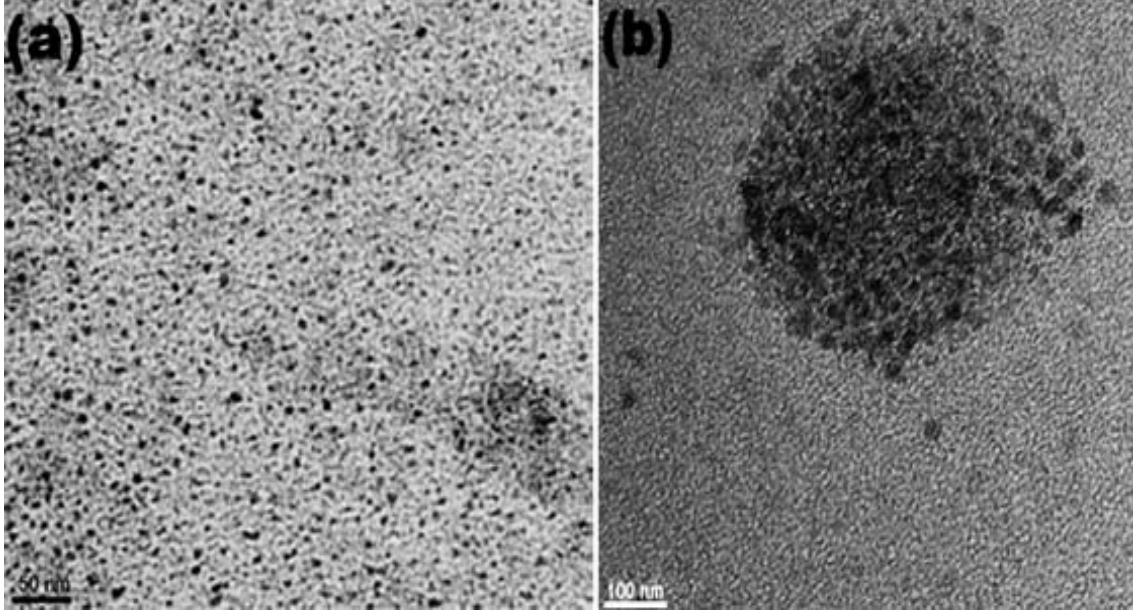
Metal nanopartikülleri kararlılaştırmak için kullanılan bu yöntem, elektrostatik ve sterik kararlılaştırmanın bir bileşimidir. Bu kararlılaştırma çeşidinde poliooksoanyonların alkilamonyum tuzları (Hornstein ve Finke, 2003) ve polar uçlar taşıyan uzun zincirli karboksilatlar (Durap ve ark., 2009a; Durap ve ark., 2009b) kullanılarak bir elektriksel çift tabaka ve lipofilik (yağ tipi çözücülerde çözünme özelliği) yan zincirler sayesinde de sterik itme sağlanır (Şekil 1.9. e).



Şekil 1.9. Metal nanopartiküllerin elektrostatik, sterik ve elektrosterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi a) elektrosterik kararlılaştırma b) Sterik kararlılaştırma c) Polimer zinciriyle kararlılaştırma d) tek polimer zincir tarafından kararlılaştırma e) polimerle elektrosterik kararlılaştırma (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

1.3.1.3. Destekli Metal Nanopartikülleri

Metal nanopartiküllerin sentezinin en önemli kısmı olan parçacık boyut kontrolü ve dağılımının sağlanması, kataliz içeren çok sayıda potansiyel uygulama alanı için çok önemlidir. Ancak metal nanopartikülleri, en iyi kararlılaştırıcılar (Verwey ve ark., 1999; Özkar ve Finke, 2003) kullanılmasına rağmen külçe metal haline gelmekte ve katalitik uygulamalarda topaklaşarak katalitik etkinlik ve katalitik ömrü azaltarak en büyük sorun haline gelmektedir. Şekil 1.10'de laurat ile kararlılaştırılmış rodyum nanopartiküllerinin taze hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizinde beşinci kez kullanımı sonrasındaki TEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 1.10. Laurat ile kararlılaştırılmış rodyum nanokümelerinin TEM görüntüleri (Narayanan ve El-Sayed, 2003).

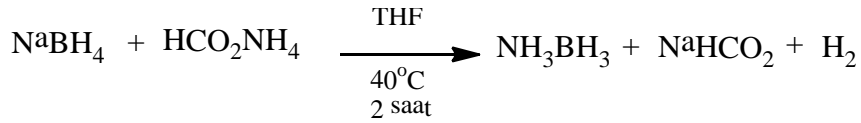
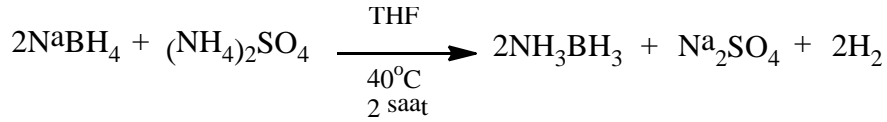
Şekil 1.10' da (a) yeni hazırlanmış (fresh) rodyum nanokümelerini gösterirken (b) hazırlanan rodyum nanokümelerinin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde 5. kez kullanıldıktan sonraki TEM görüntülerini göstermektedir. TEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere rodyum nanokümelere amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde 5. kez kullanıldıktan sonra topaklaşmış ve başlangıç katalitik etkinliğini büyük ölçüde yitirmiştir (%44) (Narayanan ve El-Sayed, 2003).

Metal nanopartiküller; zeolitler, karbon bazlı malzemeler, metal oksitler, polimerler, mineraller ve metal organik kafes yapılar (MOF) gibi boşluklu yapılara hapsedilerek katalitik reaksiyonlarda topaklaşmayı engelleyerek kinetik olarak tepkimenin kontrolünü sağlar. Dahası son zamanlarda destekli metal nanopartikül yüzeyinden yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen yöntemler tanecik boyut kontrolü sağladığı için bilinen klasik destekli katalizörlere göre çok daha aktif katalizörler oldukları görülmüştür (Peng ve ark., 2010; Mazumder ve Sun, 2009).

Destekli metal nanopartiküllerin klasik sentez yöntemleri kimyasal indirgenme ve ardından iyon değişimi (Zahmakıran ve Özkar, 2010; Zahmakıran ve Özkar, 2009a) veya termal indirgenme (Su ve ark., 2007; Kato ve ark., 2004), emdirme (Choi ve ark., 2008), çöktürme (Barau ve ark., 2008), biriktirme-çöktürme (Haruta ve ark., 1993), ters misilleme emülsiyonlarından çöktürme (Martinez ve Prieto, 2007), fotokimyasal yöntem (Zhang ve ark., 2004) ve elektrokimyasal indirgeme yöntemidir (Dominguez-Dominguez ve ark., 2007). Kimyasal buhar depolama (CVD: Chemical Vapour Deposition) ve atomik katman depolama (ALD: Atomic Layer Deposition) gibi gaz fazı tekniklerinde soy metal nanopartiküller gözenekli maddelere hapsedilerek kullanılabilir. Ancak, CVD'de reaksiyon emisyonunun kendiliğinden olmamasından dolayı kabuk içine hapsedilen bileşikler ve sıklığının kontrolü yeterince sağlanamamaktadır. CVD'nin aksine ALD daha yeni bir teknik ve koruyucu bir tabaka sağlayarak desteklenen katalizörün modifikasyon sonrası atomik olarak kontrol edilebilmesine olanak sağlar. Tabaka-tabaka bırakma özelliğiyle koruyucu tabaka kalınlığının kontrol edilebilmesi, ALD'nin hem metal hem de metal oksit katalitik malzemelerin sentezi ve uygulamalarında kullanımını arttırmıştır. (Jiang ve ark., 2008; Feng ve ark., 2010; Hsu ve ark., 2011).

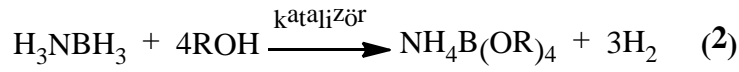
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Hidrojen depolama kapasitesi bakımından özellikle amonyak ağırlıkça %18 hidrojen içeriği ile ilginç bir maddedir ve sentezi için klasik endüstriyel yöntemler kullanılır. Amonyakın hidrojen depolayıcı sıvı madde olarak kullanımını kontrollü termal ayrışmanın ardından, Haber-Bosch yöntemiyle hidrojene dönüşümünü sağlamaktadır. Ancak amonyakın kararlı olmasından dolayı hidrojeni salıvermesi zordur ve sadece yüksek sıcaklıkta katı oksit yakıt hücreleri ve kompleks katalizör varlığında sağlanabilir. Ayrıca amonyak genel kullanım için uygun olmayan çok zehirli bir bileşiktir. Amonyakın bahsedilen bu dezavantajlarından dolayı onun yerine amonyak boran (NH_3BH_3) (Kang ve ark., 2009), hidrazin-boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$), dimetilaminboran ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) ve lityum amidoboran (LiNH_2BH_3) gibi bileşikler ilgi çekmektedir (Xiong ve ark., 2008). Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasına yönelik yapılan çalışmalar 2007 yılından itibaren önemli bir bor bileşiği olan amonyak-boranın (NH_3BH_3) bu amaçla kullanılmasını incelemeye almıştır (Staubitz ve ark., 2010). Amonyak-boran oda koşullarında katı halde bulunan bir Lewis asit-baz yapısıdır ve sentezi sodyum borhidrürün amonyum sülfat (**2**) veya amonyum format (**3**) ile THF içerisindeki tepkimeleriyle ılımlı koşullar altında (40°C), kısa sürede (2 saat) ve yüksek verimle ($> 96\%$) gerçekleştirilebilmektedir (Ramachandran ve Gagare, 2007).



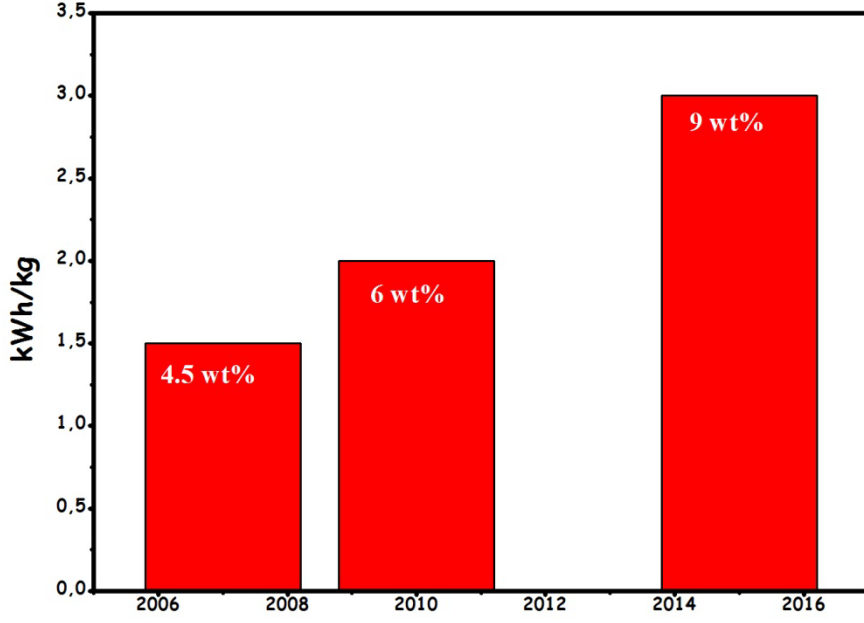
Amonyak-boran, büyük elektronegativite farkına sebep olan B-N bağı ve hem hidritik B-H hem de protonik N-H bağı içeren bir bileşiktir. Bu sebeple güçlü moleküller arası çekim kuvvetine sahiptir. Bu nedenle oda sıcaklığında ve belli bir sıcaklık aralığında kararlı katı haldedir. Amonyak boran aynı zamanda zehirsiz ve çevre dostudur (Can, 2013). Amonyak-borandan hidrojen eldesi; yüksek sıcaklıkta termal bozunmayla (termoliz) (Al-Kukhun ve ark., 2013) (**1**), suda katalitik hidroliziyle

(Zahmakıran ve Özkar, 2009), alkollerde katalitik alkoliziyle (Çalışkan ve ark., 2010) (2) ve organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme (dehydrocoupling) (3) tepkimesiyle gerçekleştirilebilir (Jaska ve ark., 2003). Depolanan hidrojenin salıverilmesini sağlayan bu yöntemlerden termal bozunma yöntemi tepkime kinetiğinin kontrol edilememesinden dolayı (Staubitz ve ark., 2010; Al-Kukhun ve ark., 2013) hidrojenin kullanılacağı yakıt hücrelerinde uygulanabilecek uygun bir yöntem değildir.



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

- 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).
- Amonyak-boran saklama koşullarında yanıcı ve patlayıcı özellik göstermez (Staubitz ve ark., 2010),
- Amonyak-boran herhangi bir toksik özellik göstermediği için çevreyle dosttur (Peng ve Chen, 2008),
- Amonyak-boran su ve metanol gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünür (Chandra ve Xu, 2006),
- Amonyak-boran hem kütlece (% 19.6) hem de hacimce (140 g/L) yüksek miktarda hidrojeni depolayabilmektedir, bu miktarlar aynı koşullar altında bir çok metal-hidrürden yüksektir (Şekil 2.1) (Staubitz ve ark., 2010).
- Amonyak-boran çözelti içerisinde (suda, alkollerde, ve organik çözücüler içerisinde) katalizörsüz ortamda kendiliğinden hidroliz tepkimesi gerçekleştirmez (Zahmakıran ve Özkar, 2009b).



Şekil 2.1. ABD Enerji Bakanlığının raporuna göre 2015 yılı itibariyle hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanılacak malzemenin içermesi gereken en az hidrojen miktarı.

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



Amonyak-boranın yukarıda gösterilen hidroliz tepkimesi için şimdiye kadar çok sayıda metal nanokatalizör geliştirilmiş ve bu tepkime sisteminde katalitik etkinlikleri test edilmiştir. Genellikle Pt, Rh, Pd ve Au gibi soymetallerin kullanıldığı nanokatalizörler en iyi etkinliği gösterebilirler de Fe, Co, Ni ve Cu gibi soy olmayan birinci sıra geçiş metallerinin ve Au-Ni, Au-Co, Co-Pd ve Ni-Ru gibi iki metalli nanokatalizörlerin kullanıldığı çok sayıda çalışmaya literatürde rastlamak mümkündür (Zahmakıran ve Özkar, 2013).

Amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinden hidrojen eldesini katalizleyen ilk nanokatalizör sistemi 2006 yılında geliştirilmiştir (Chandra ve Xu, 2006). Bu çalışmada SiO_2 ve Al_2O_3 destekli Ru, Rh, Pd, Pt ve Au nanopartikülleri hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizinde katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Ru, Rh ve Pt katalizörlerinin yüksek bir etkinlik göstererek stokiometrik miktarda hidrojen çıkardığı, Pd ve Au

katalizörlerinin ise daha düşük etkinlik gösterdikleri görülmüştür (Chandra ve Xu, 2006).

Manners ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada Rh, γ -Al₂O₃ ile kararlı Rh ve sulu koloidal Rh amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelenmiş, koloidal haldeki rodyum(0) nanopartiküllerinin rekor sayılabilecek bir katalitik etkinlik gösterdiği görülmüştür. Tekrar kullanılabilirlik performansına bakıldığında ikinci kullanımda başlangıç etkinliğinin ancak %11'ine ulaştığı, dördüncü kullanımda ise bu etkinliğin %1.8'e düştüğü görülmüş ve bu durumun rodyum(0) nanokümlerinin topaklaşmasından ileri geldiği düşünülmüştür (Clark ve ark., 2007).

Suda çözünebilen laurat ile kararlaştırılmış rodyum nanopartiküllerinin amonyak-boranın hidrolizindeki katalitik etkinliklerinin incelendiği diğer bir çalışmada oda sıcaklığında sodyum laurat ile kararlı ve dimetilamin-boran kullanılarak rodyum(III) klorür rodyum(0)'a indirgenmiş ve ortalama tanecik büyüklüğü 5.2 nm olan rodyum(0) nanopartikülleri hazırlanmıştır. Laurat kararlı Rh(0) nanopartikülleri amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde 200 mol H₂/molRh.dk gibi oldukça yüksek bir çevrim frekansına (TOF) ulaştığı görülmüştür (Durap ve ark., 2009 a). Aynı metot kullanılarak laurat ile kararlı rutenyum nanopartikülleri hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde 75 mol H₂/molRu.dk çevrim frekansına ulaşarak oldukça etkin bir katalizör olduğu görülmüştür (Durap ve ark., 2009 b).

Polimerik kararlaştırıcılar kullanılarak tepkime içi rutenyum ve palladyum nanopartiküllerinin hazırlandığı başka bir çalışmada oda sıcaklığında sırasıyla 51720 ve 8720 çevrim frekanslarına ulaşılmıştır. Diğer taraftan polimer kararlı rutenyum ve palladyum nanopartiküllerinin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 54 ve 44 kJ/mol olarak bulunmuştur (Metin ve ark., 2009).

Metal nanopartiküllerinin topaklaşmasını engellemek için gözenekli katı malzemelerin kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde zeolit-Y kafes yapısında iyon-değişimi yöntemi kullanılarak Rh³⁺ ve Pd²⁺ katyonları Na⁺ iyonları ile yer değiştirerek soy metal katyonları kafes yapının içine sokulmuş ve daha sonra sodyum borhidrür gibi güçlü bir indirgen malzeme ile indirgenerek rodyum(0) ve palladyum(0) nanopartikülleri hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizinde oldukça etkin ve uzun ömürlü katalizör oldukları görülmüştür (Zahmakıran ve Özkar, 2009a; Rakap ve Özkar, 2010).

Palladyum(II) astilasetonatin oleilamin varlığında indirgeyici olarak *ter*-bütülamın-boran kullanıldığı grafen destekli palladyum nanopartikülleri, amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde 933 mol H₂/molPd.sa çevrim frekansına sahip yüksek etkinliğe sahip bir katalizör olarak literatürdeki yerini almıştır (Metin ve ark., 2012).

Yakın zamanda Xu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada metal-organik kafes yapısına sahip MIL-101 gözenekleri içine immobilize edilen platin(0) nanopartikülleri hazırlanmıştır. Hazırlanan platin(0) nanopartiküllerinin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliği incelenmiş, 8300 mol H₂/molPt.dk TOF değeri ile şimdiye kadar bu tepkime için bilinen en etkin Pt katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır (Aizaj ve ark., 2012).

Yukarıda bahsedilen çalışmalar incelendiğinde rutenyum, rodyum, palladyum ve platin gibi soymetallerin kullanıldığı ve oldukça iyi katalitik etkinlik gösterdikleri görülmektedir. Ancak söz konusu metallerin yüksek bir maliyet gerektirmesi bu metallerin hidrojen üretim sistemlerinde pratik kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar soy metallere göre çok daha ucuz ve bol bulunan Fe, Ni, Co gibi birinci sıra geçiş metallerinin yer aldığı katalizör sistemleri geliştirmeye yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalardan birinde demir(0) nanopartikülleri herhangi bir kararlaştırıcı olmaksızın hazırlanmış ve 2.7 mol H₂/molFe.dk çevrim frekansına ulaştığı görülmüştür (Yan ve ark., 2008). Bir glikoz polimeri olan amiloz ile kararlaştırılmış nikel(0) nanopartiküllerinin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinde 41 mol H₂/molNi.sa çevrim frekansına ulaştığı görülmüştür (Yan ve ark., 2009). Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada iyi bilinen polimerik bir kararlaştırıcı olan poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile kararlı Ni(0) nanopartikülleri hazırlanarak katalitik etkinlikleri incelenmiştir (Umegaki ve ark., 2009).

PVP'nin kararlaştırıcı olarak kullanıldığı diğer bir çalışmada kobalt(0) nanopartikülleri hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde etkin bir katalizör olduğu görülmüştür (Metin ve Özkar, 2009). Yine polimerik malzemelerin kararlaştırıcı olarak kullanıldığı diğer çalışmalarda nikel(0) ve kobalt(0) naopartikülleri hazırlanarak sırasıyla 10.1 mol H₂/molNi.dk ve 25.7 mol H₂/molCo.dk çevrim frekanslarına ulaşılmıştır (Metin ve Özkar, 2011).

Karbon destekli nikel nanopartiküllerinin hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinde katalizörün oldukça kararlı olduğu ve beşinci kez kullanımında başlangıç

etkinliğinin sadece %20'sini kaybettiği görülmüştür. SiO₂, Al₂O₃ ve CeO₂ gibi farklı destek malzemelerinin de kullanıldığı çalışmada en yüksek etkinlik Ni/SiO₂ katalizörü ile sağlanırken Ni/CeO₂'nin ise katalitik açıdan etkin olmadığı görülmüştür. Diğer taraftan SiO₂ destekli Ni nanopartiküllerinin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde yüksek bir kararlılığa sahip olduğu ve onuncu çevrime kadar başlangıç katalitik etkinliğini çok büyük bir ölçüde koruduğu görülmüştür (Metin ve ark., 2010).

Zeolit kafes yapısında kararlı nikel nanopartiküllerinin hazırlandığı bir çalışmada katalizörün amonyak-boranın hidrolizinde etkin ve uzun ömürlü bir malzeme olduğu ortaya konmuştur (Zahmakıran ve ark., 2011). Diğer taraftan yine zeolitin kullanıldığı bakır(0) (Zahmakıran ve ark., 2010) ve kobalt(0) (Rakap ve Özkar, 2010) nanoküpleri hazırlanmış ve etkinlikleri incelenmiştir. Zeolit dışında hidroksiapatit (Rakap ve Özkar, 2012) ve silika (Metin ve ark., 2011; Umegaki ve ark., 2010) gibi destek malzemelerinin kullanıldığı kobalt(0) nanopartikülleri de hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

İlgi çeken diğer iki çalışmada ise kimyasal buhar depolama (CVD) ve kimyasal sıvı depolama (CLD) metotları adı verilen teknikler kullanılarak zeolitik imidazol kafes yapısı (ZIF-8) ve nano gözenekli karbon destek (MSC-30) ile kararlı nikel(0) nanopartiküller elde edilerek amonyak-boranın hidrolizinde katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Nano gözenekli karbon destekli nikel(0) nanopartikülleri için hesaplanan TOF değeri (30.7 mol H₂/molNi.dk) literatürde bu tepkime için kullanılan nikel katalizörleri arasındaki en yüksek etkinliğe sahip katalizör olduğu görülmüştür (Li ve ark., 2012).

Özkar ve arkadaşları tarafından yapılan son yıllardaki bir çalışmada, özellikle katalizörün ayrılması ve tekrar kullanılabilmesi açısından bir avantaj olarak değerlendirilen manyetik özelliğe sahip demir(0) nanopartikülleri polietilen glikol (PEG) ile kararlaştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan PEG kararlı demir(0) nanopartiküllerinin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğine bakıldığında 6.5 mol H₂/molFe.dk. çevrim frekansına ulaştığı görülmüştür. Ayrıca katalizörün manyetik yardımıyla sulu fazdan kolayca ayrılabilir olması çalışmayı daha da ilgi çekici hale getirmiştir (Dinç ve ark., 2012).

Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalara dikkat edildiğinde amonyak-boranın hidrolizi tepkimesi için iki veya üç metalli katalizörler göze çarpmaktadır. 2010 yılında

yapılan bir çalışmada silika destekli ve 3-4 nm çapında Au-Ni nanopartikülleri hazırlanmış ve katalitik etkinlikleri incelenmiştir. İki metalli katalizörlerde elektron yoğunluğunun değişmesine bağlı olarak sinerjik bir etkinin oluşması bu tür katalizörlerin daha etkin olmasını sağlar. Zaten söz konusu çalışmada buna bağlı olarak Au-Ni nanopartikülleri Au/SiO₂ ve Ni/SiO₂ yapısındaki tek metalli halleriyle karşılaştırıldığında yüksek etkinliğin iki metalli yapılarda olduğu görülmüştür (Jiang ve ark., 2010b). Bunun dışında Au-Co alaşım (Aranishi ve ark., 2011), Au@Co çekirdek kabuk (Aranishi ve ark., 2011), Co@Fe çekirdek kabuk (Sun ve ark., 2011), Au@Co@Fe çekirdek kabuk (Sun ve ark., 2011), Ni-Ru alaşım (Zhang ve Wang, 2006), Pt-Ru alaşım (Rakap, 2014) gibi çok sayıda iki veya üç metalli nanaopartiküller hazırlanmış ve amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde etkin katalizörler oldukları görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Rutenyum(III) klorür trihidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%), amonyak-boran (AB, 90 %), alüminyum oksit nanotozu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, parçacık boyutu $<50\text{nm}$ (TEM), D_2O ve $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ Sigma-Aldrich® den alındı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Thermo Scientific Barnsted Nanopure System). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik bar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış fırında gece boyunca kurutuldu.

3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

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

Rutenyum nanokümelerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

$\text{Ru}@nano\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısındaki kütlece Ru içeriğinin belirlenmesi ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

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

^{11}B NMR, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarlarında;

- Bruker 300 MHz ultrashielded TM Bruker Avance DPX 400

TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- JEOL JEM-200CX

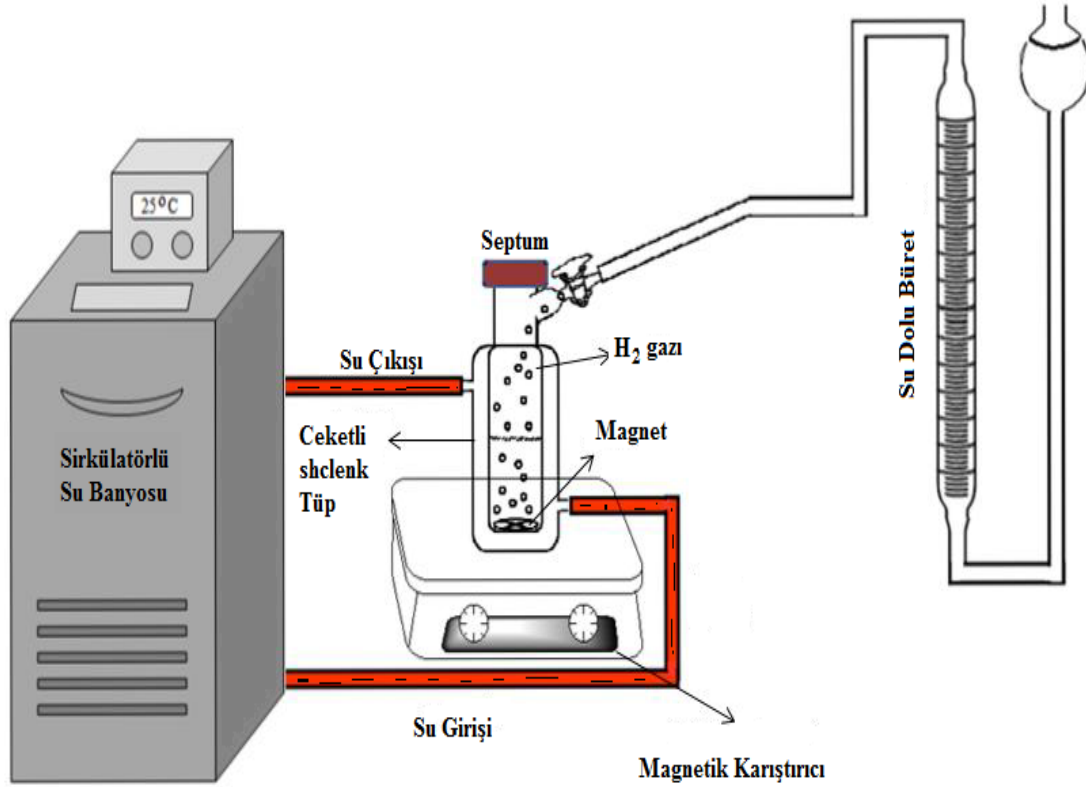
XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

3.2. Yöntem

3.2.1. Ru(III)@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün hazırlanması

Katalizörün % 1 lik Ru(III) içermesi için RuCl₃·3H₂O'dan 2.6 mg alınarak 1 mL suda çözüldü. Daha sonra 100 mg *nano*-Al₂O₃ tartılarak petri kabına konularak suda çözülmüş olan RuCl₃·3H₂O *nano*-Al₂O₃'e emdirilip petri kabının kapağı kapatılıp 100 °C'deki etüve konularak 1 saat bekletildi. 1 saat sonunda petri kabı etüvden çıkartılıp katalizör alınarak reaksiyonlarda kullanılmak üzere stoklandı. Ru(III)@*nano*-Al₂O₃ reaksiyon ortamında eş zamanlı olarak AB'nin hidrolizinde ilk önce Ru(0)@*nano*-Al₂O₃ haline geldikten sonra AB'nin hidrolizini sağlayarak hidrojen üretimi sağladı. Bu işlem için aşağıdaki sistem kullanıldı. Çıkan hidrojen gazı hacminin zamana karşı elde edilen verileri Origin 8.0 programı kullanılarak grafiklere dönüştürüldü.



Şekil 3.1. AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.

3.2.2. Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin amonyak-boran miktarına bağlı olarak incelenmesi

Amonyak boran miktarının AB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için katalizör miktarı sabit tutularak AB miktarları 25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM miktarlarının katalitik etkinlikleri incelendi. 137 mg (1.05 mM) Ru(III)*nano*-Al₂O₃ Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli Schlenk tüpü içerisine konuldu ve üzerine 8 mL saf su konuldu. Schlenk içerisine mağnet konularak sirkülatörün sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlandı. Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 8,55 mg AB (25 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer AB miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

3.2.3. Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi

Katalizör miktarının AB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; AB miktarı sabit tutularak RuNPs@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün 0.53 mM, 1.05 mM, 1.58 mM, 2.1 mM konsantrasyonlarda katalitik etkinlikleri incelendi. 68.5 mg (0.53 mM) Ru(III)*nano*-Al₂O₃ Şekil 3.1' deki sistemde ceketli schlenk içerisine konuldu ve üzerine 8 mL saf su konuldu. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 34.2 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer katalizör miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

3.2.4. Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Sıcaklık değişiminin AB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı ve AB miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit bir değerde alınarak farklı sıcaklıklar olan 25, 35, 45 ve 55 °C'deki katalitik etkinlikleri incelendi. 137 mg (1.05 mM) Ru(III)*nano*-Al₂O₃ Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli schlenke konuldu ve üzerine 8 mL saf su konuldu. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 34.2 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. 35 °C ve diğer sıcaklıklarda sirkülatör istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra katalizör Schlenke konulup üzerine 8 mL saf su eklendikten sonra termal denge sağlanabilmesi için 700 rpm'de 10 dk boyunca karıştırıldı. Diğer sıcaklıklar için de aynı prosedür uygulanarak her defasında sirkülatörün sıcaklığı çalışılacak sıcaklığa ayarlanarak Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün sıcaklığa bağlı katalitik etkinliği incelendi.

3.2.5. Ru@*nano*-Al₂O₃katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği

150 mg (1.15 mM) Ru(III)@*nano*-Al₂O₃ Şekil 3.1'deki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 8 mL saf su ilave edilerek Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 34.2 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Reaksiyon sonlandıktan sonra septum çıkarılarak Schlenkteki su ve katalizör süzülerek 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra kuruması için 100 °C'de etüvde yarım saat bekletildikten sonra katalizör miktarı tartılıp not edildikten sonra Şekil 3.1'deki sisteme konularak daha önce uygulanan prosedür toplam katalitik çevrim sayısı 5 olacak şekilde aynen uygulandı.

3.2.6. Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik ömür deneyi

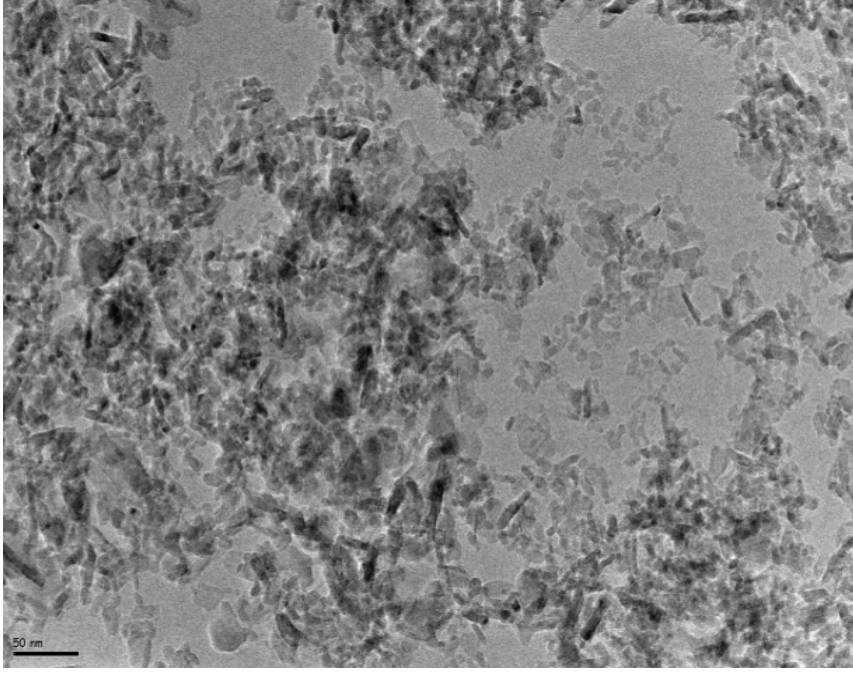
137 mg (1.05 mM) Ru(III)@*nano*-Al₂O₃ Şekil 3.1'deki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 8 mL saf su ilave edilerek Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 2 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 34.2 mg AB (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Gaz çıkışı sonladıktan sonra karıştırıcı durdurulup septum açılarak büretteki gaz boşaltıldıktan sonra 34.2 mg AB (100 mM) ilave edilerek Schlenkin ağzı septumla kapatılıp karıştırıcı açılarak açığa çıkan gaz su dolu büretteki ilerleyişine göre zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. İkinci çevrim tamamlandıktan sonra aynı prosedürle 8 çevrim daha yapılarak katalizörün 10 çevrimdeki katalitik etkinliği incelendi.

4. BULGULAR

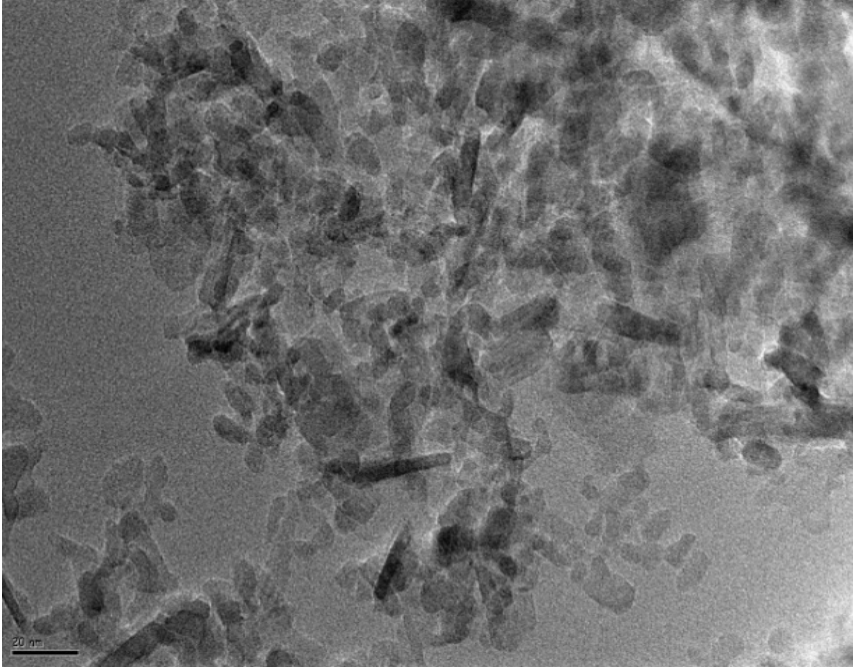
4.1. Rutenyum Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

nano-Alüminyum oksit üzerine rutenyum(0) nanoküpleri; sulu fazda rutenyum(III) tuzunun katı yüzeyine depolanması ve daha sonra tepkime sırasında (*in-situ*) amonyak-boran kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Rutenyum(0) nanopartiküllerinin hazırlanmasında izlenen deneysel yöntem, parçacık büyüklüğü ve dağılımı göz önüne alınarak sıcaklık, çözücü ve indirgeyici parametrelerine bağlı olarak optimize edilmiştir. Son olarak elde edilen katalitik malzeme ICP-OES, XPS, TEM gibi analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır.

Hazırlanan katalitik malzemeyi tanımlamak amacıyla ilk olarak Ru nanopartiküllerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizi TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) kullanılarak yapıldı. Şekil 4.1 ve 4.2’de rutenyum nanopartiküllerinin, hidroliz tepkimesinden sonra alınan ve farklı ölçeklerdeki (50 nm ve 20 nm) TEM görüntüleri verilmektedir.

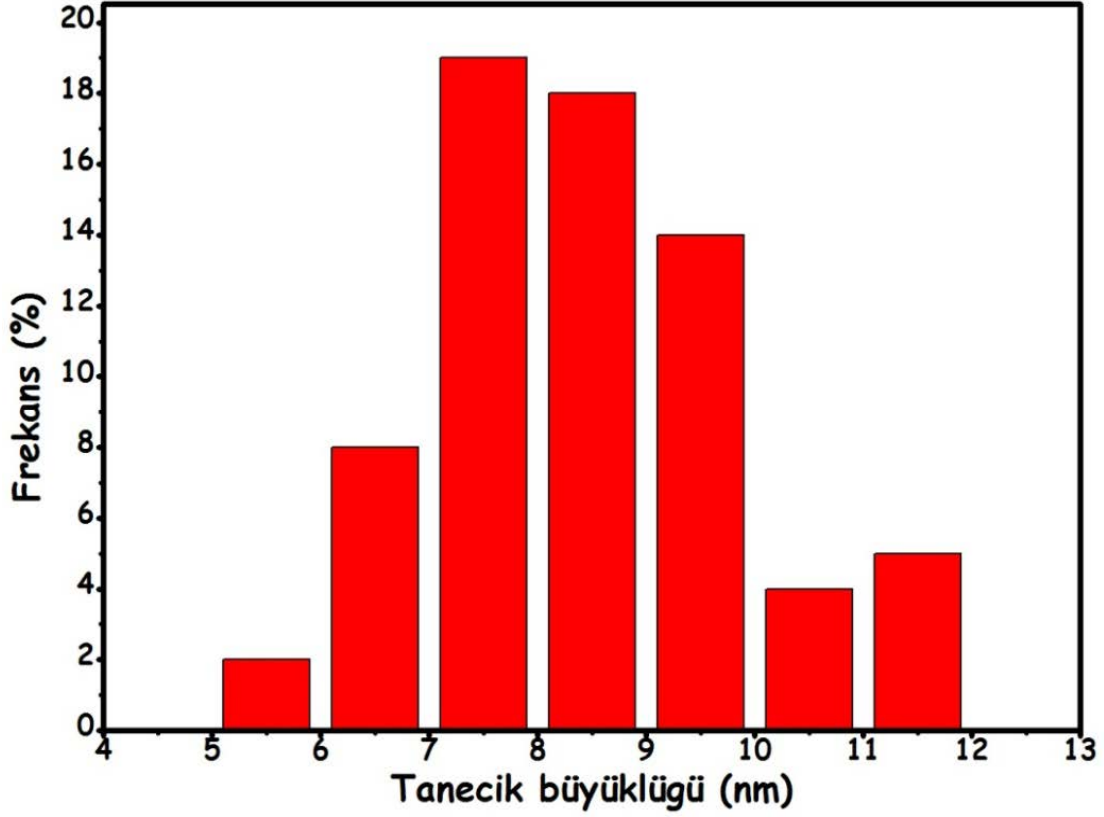


Şekil 4.1. *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin 50 nm ölçekli TEM görüntüsü.



Şekil 4.2. *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin 20 nm ölçekli TEM görüntüsü.

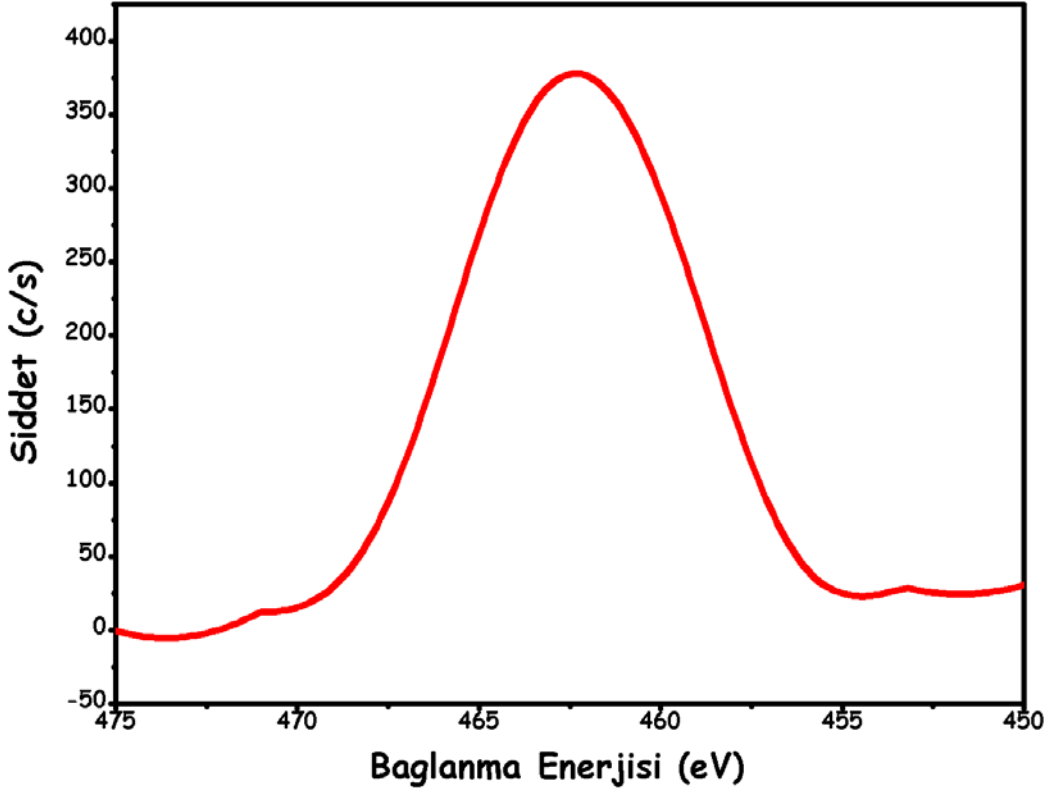
Şekilde verilen TEM görüntülerinde görülen Ru(0) nanopartiküllerinin boyutları yaklaşık 100 tane parçacık tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak Şekil 4.3’de verilen parçacık boyut histogramı oluşturulduğunda, Ru@*nano*-Al₂O₃ için ortalama parçacık boyutu 8.4 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin parçacık boyut analizine ilişkin histogram.

nano-Al₂O₃ yüzeyine tutturulan rutenyum metali miktarının tespitini yapmak amacıyla ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi) yöntemi kullanıldı. TEM görüntülerinden rutenyum nanopartiküllerinin oluştuğu görülmüş ve ICP-OES analizi ile hazırladığımız bu katalitik malzemedeki Ru yoğunluğunun kütlece % 0.78 olduğu tespit edilmiştir.

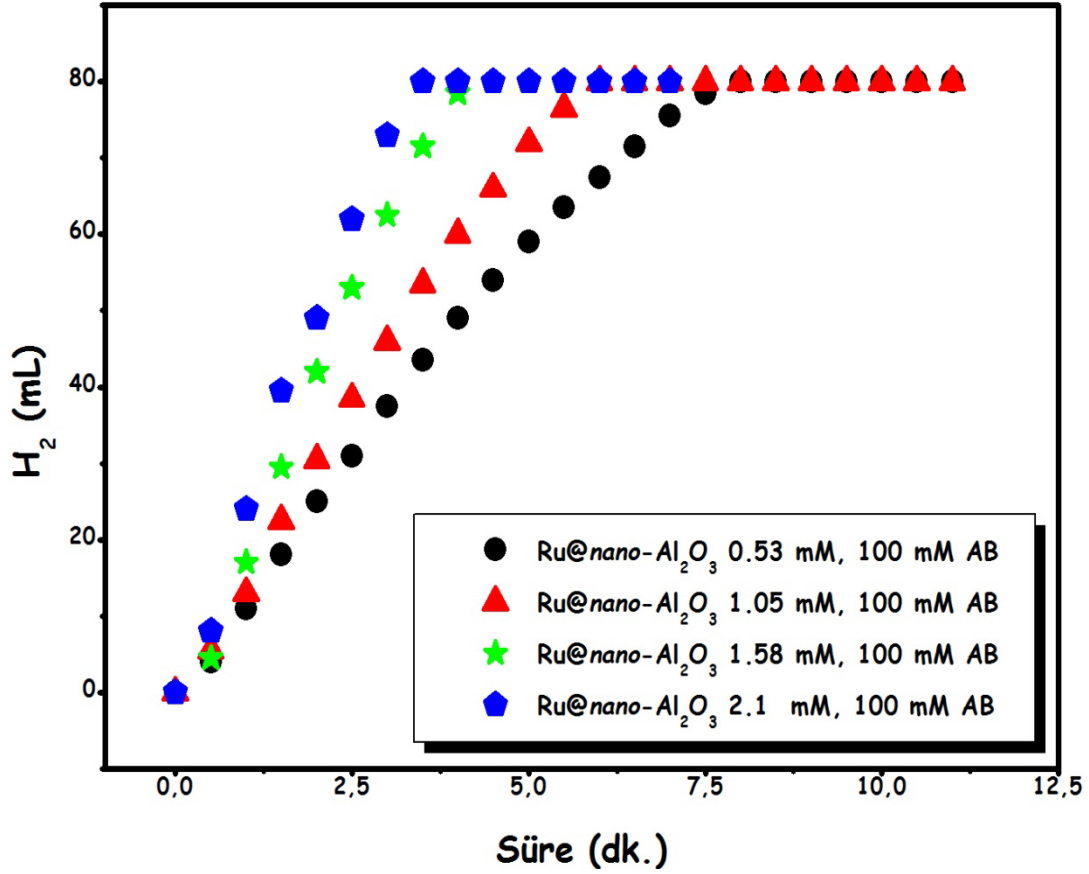
Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizöründeki Ru metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'de verilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda yaklaşık 462 eV'da belirgin bir pik görülmektedir. Bu pik, amonyak-boranın hidrolizi tepkimesi esnasında Ru³⁺ katyonlarının indirgenmesi sonucu oluşan Ru(0) ilişkin Ru(0) 3p_{3/2} sinyali olarak değerlendirilmiştir (Wagner ve ark., 1979).



Şekil 4.4. *nano*-Al₂O₃ yapısında kararlı hale getirilmiş Ru(0) nanopartiküllerinin XPS spektrumu.

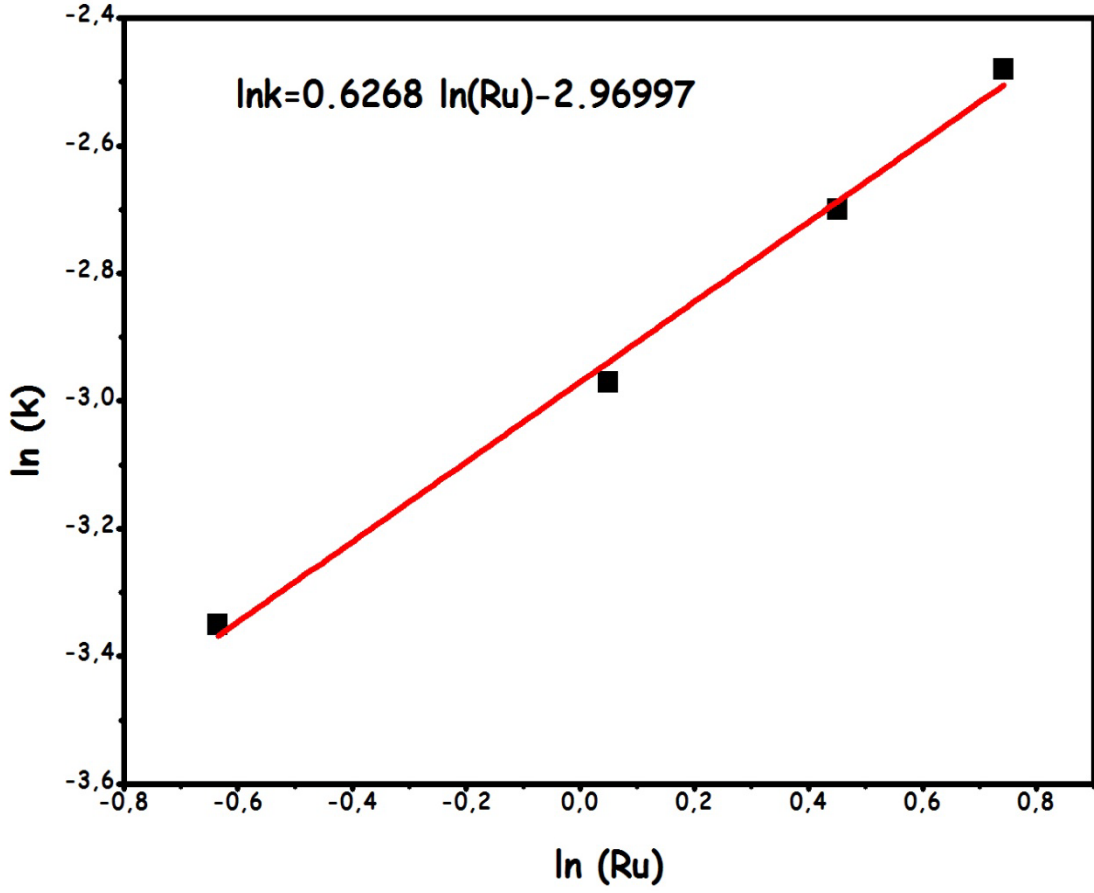
4.2. Ru@*nano*-Al₂O₃ Katalizörlüğünde Amonyak-boranın Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları ve Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki katalizörün, katalitik tepkimeye etkisini anlamak için 0.53 mM, 1.05 mM, 1.58 mM, 2.10 mM derişimlerindeki Ru@*nano*-Al₂O₃ katalizörleri hazırlanmış ve her bir derişim için açığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana karşı grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



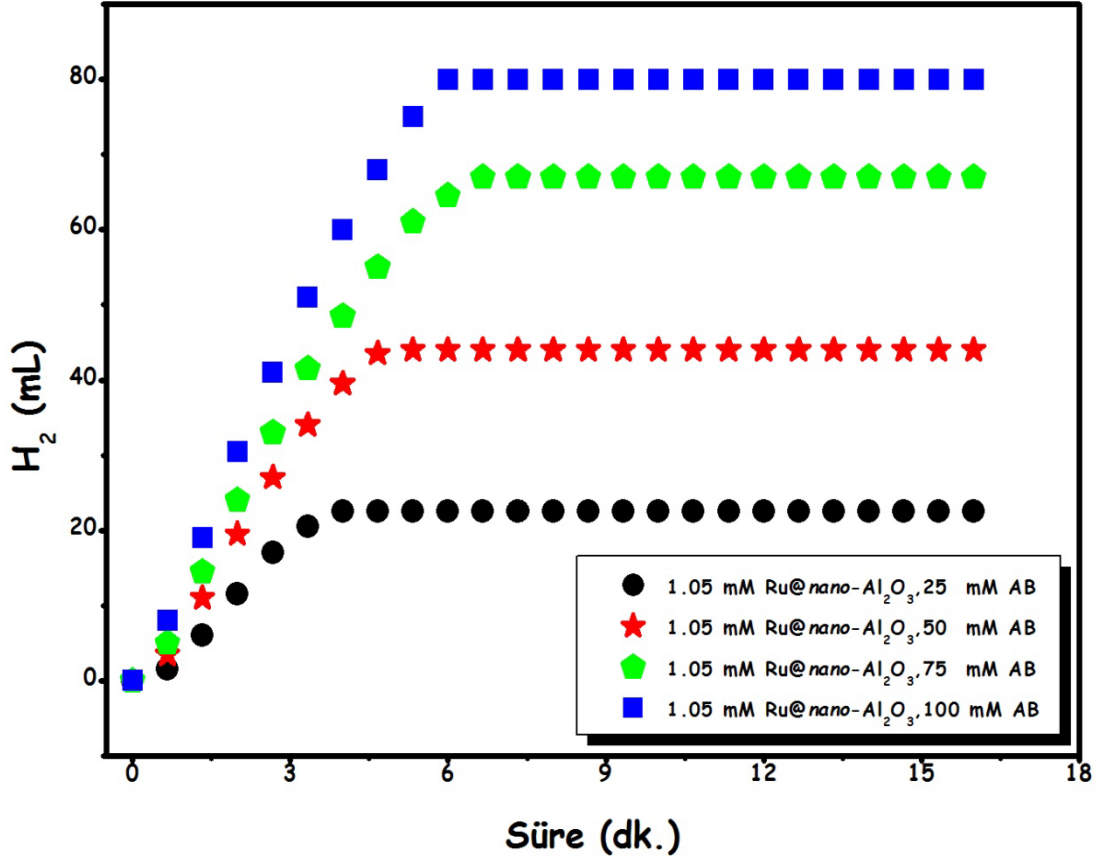
Şekil 4.5. 0.53 mM, 1.05 mM, 1.58 mM ve 2.10 mM Ru ile $25.0\pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de katalizlenen 100 mM AB'nin hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H_2 gazı miktarı.

Şekil 4.5'deki grafikten her bir $\text{Ru}@nano\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizör derişimi için hız hesaplandı ve $\ln(k)$ 'ya karşı $\ln(\text{Ru})$ eğrisi çizildi. Şekil 4.6'dan da anlaşılacağı üzere çizilen eğrinin doğrusal olduğu görüldü. Bu eğrinin eğimi hesaplandığında eğimin yaklaşık olarak 0.63 olduğu görülmüştür. Bu eğim değeri $\text{Ru}@nano\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlüğünde gerçekleşen AB hidrolizinin, katalizör derişimi açısından 0.63 dereceden ilerlediğini göstermektedir.



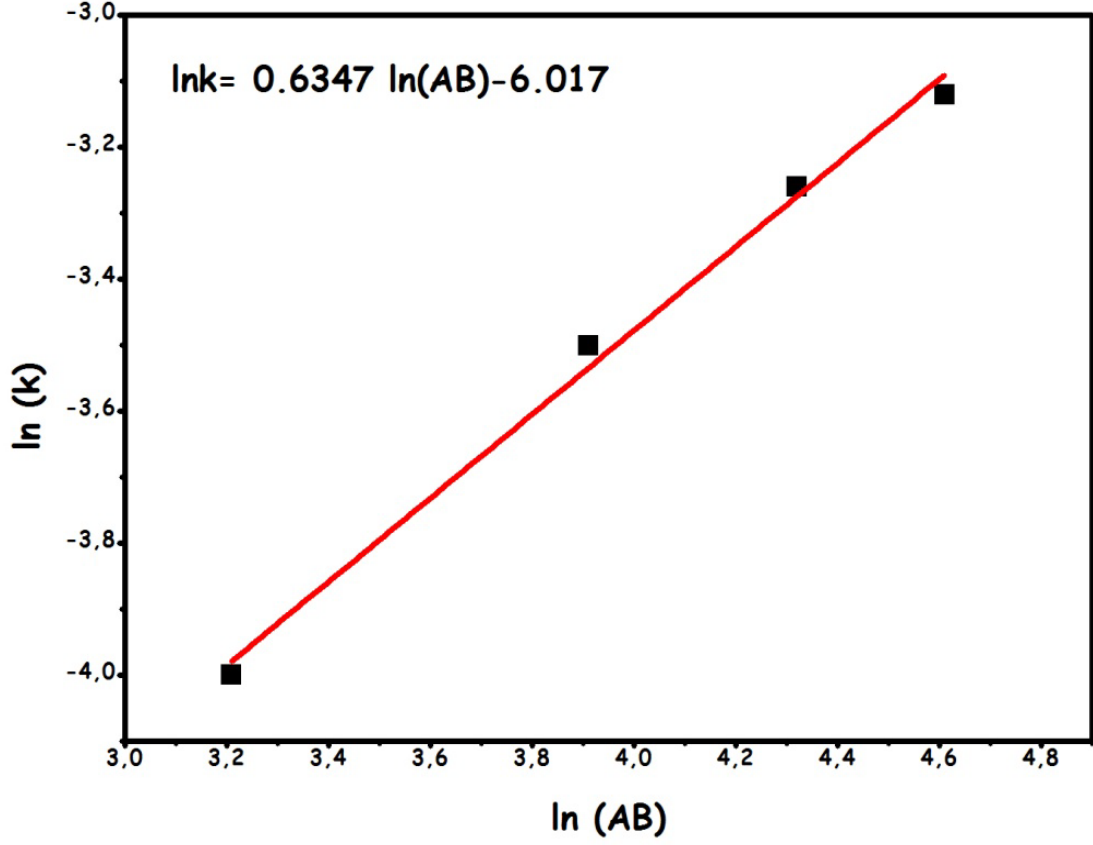
Şekil 4.6. Her bir Ru derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Ru derişiminin logaritmik eğrisi.

Ayrıca, amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki AB'nin katalitik tepkimeye etkisini anlamak için 25 ile 100 mM derişim aralığındaki AB hazırlanmış ve her bir derişim için açığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana karşı Şekil 4.7'de verilmiştir.



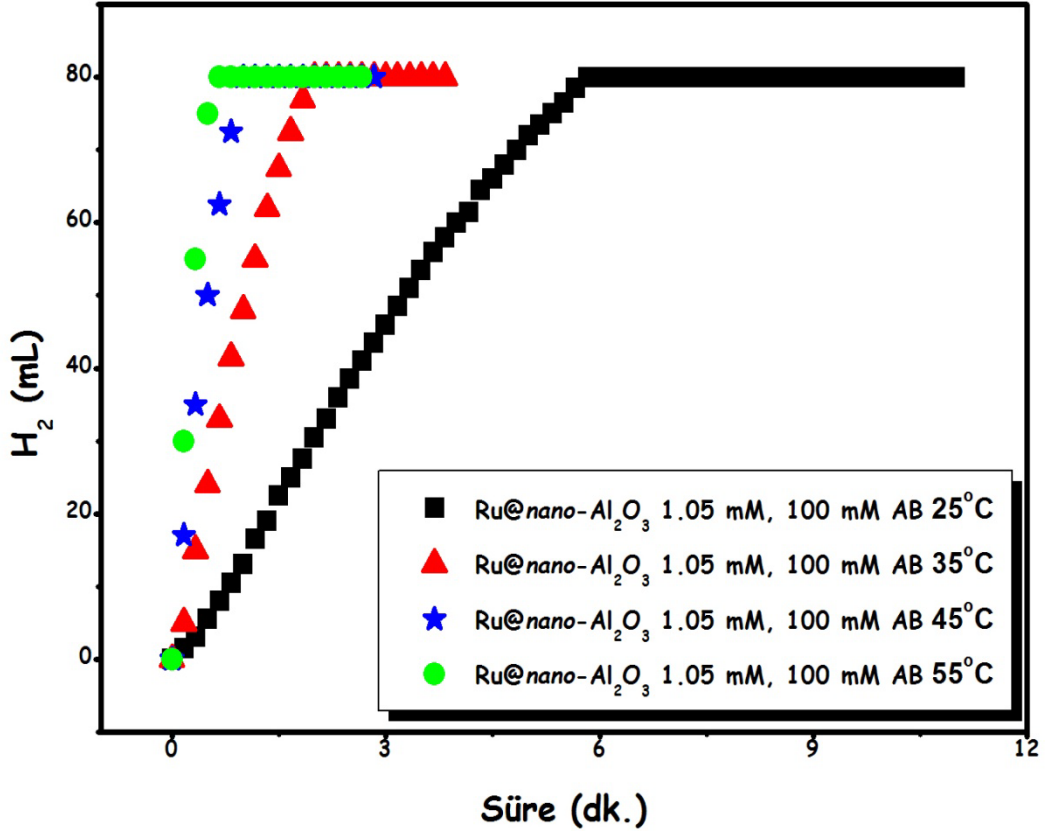
Şekil 4.7. 1.05 mM Ru katalizörlüğünde 25.0 ± 0.5 °C'de katalizlenen AB derişimlerinin hidrolizi için zamana bağılı açığa çıkan H_2 gazı miktarını gösteren grafik.

Şekil 4.8'deki her bir $Ru@nano-Al_2O_3$ derişimi için hız hesaplandı ve $\ln(k)$ 'ya karşı $\ln(Ru)$ eğrisi çizildi. Şekil 4.8'den de anlaşılacağı üzere çizilen eğrinin doğrusal olduğu görüldü. Bu eğrinin eğimi hesaplandığında eğimin yaklaşık olarak 0.64 olduğu görülmüştür. Bu eğim değeri $Ru@nano-Al_2O_3$ katalizörlüğünde gerçekleşen AB hidrolizinin, AB derişimi açısından 0.64 dereceden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.8. Farklı AB derişimlerinden elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.

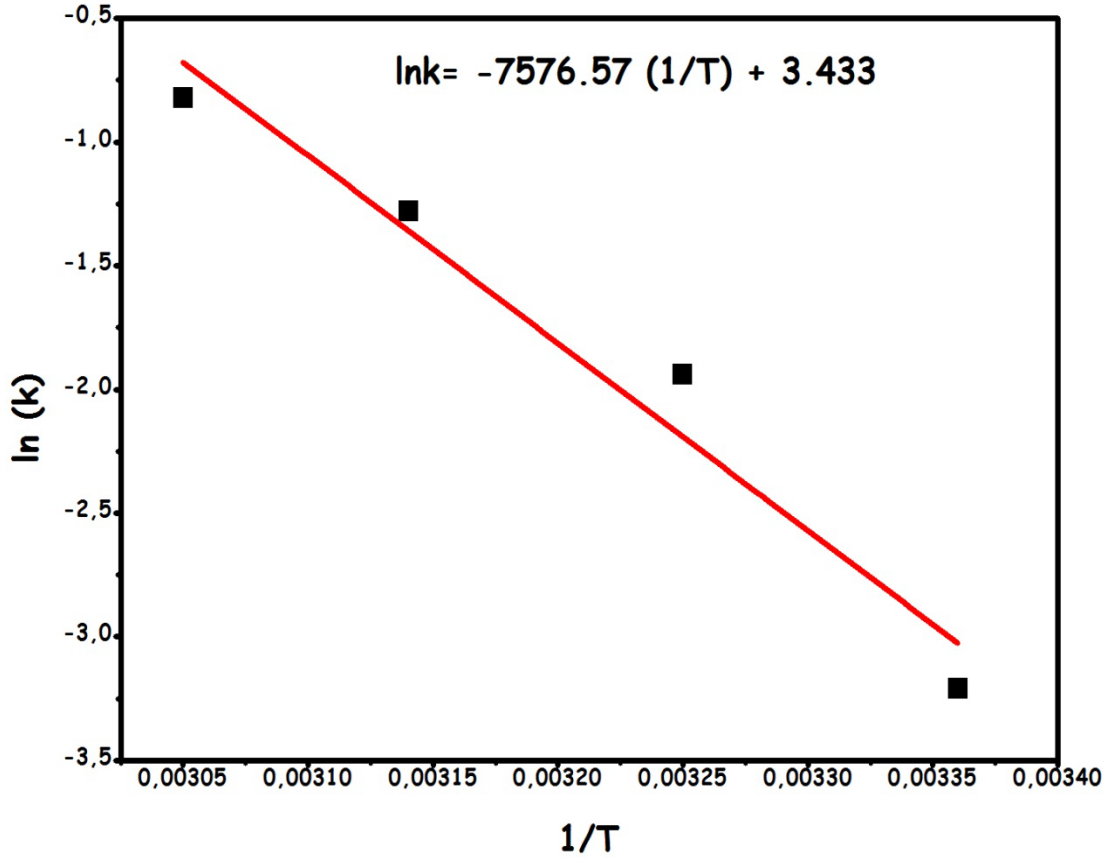
Kinetik çalışmaların son bölümünde kullanılan katalizör (1.05 mM Ru@*nano*-Al₂O₃) AB derişimleri (100 mM) sabit tutularak sıcaklığın katalitik tepkime hızına etkisini anlamak amacıyla, AB'nin hidrolizi (25 C, 35 C, 45 C, 55 C) dört farklı sıcaklık değerleri için tekrarlandı. Her bir sıcaklık değer için zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği Şekil 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda 1.05 mM Ru katalizörlüğünde 100 mM AB hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H₂ gazı miktarının grafiği.

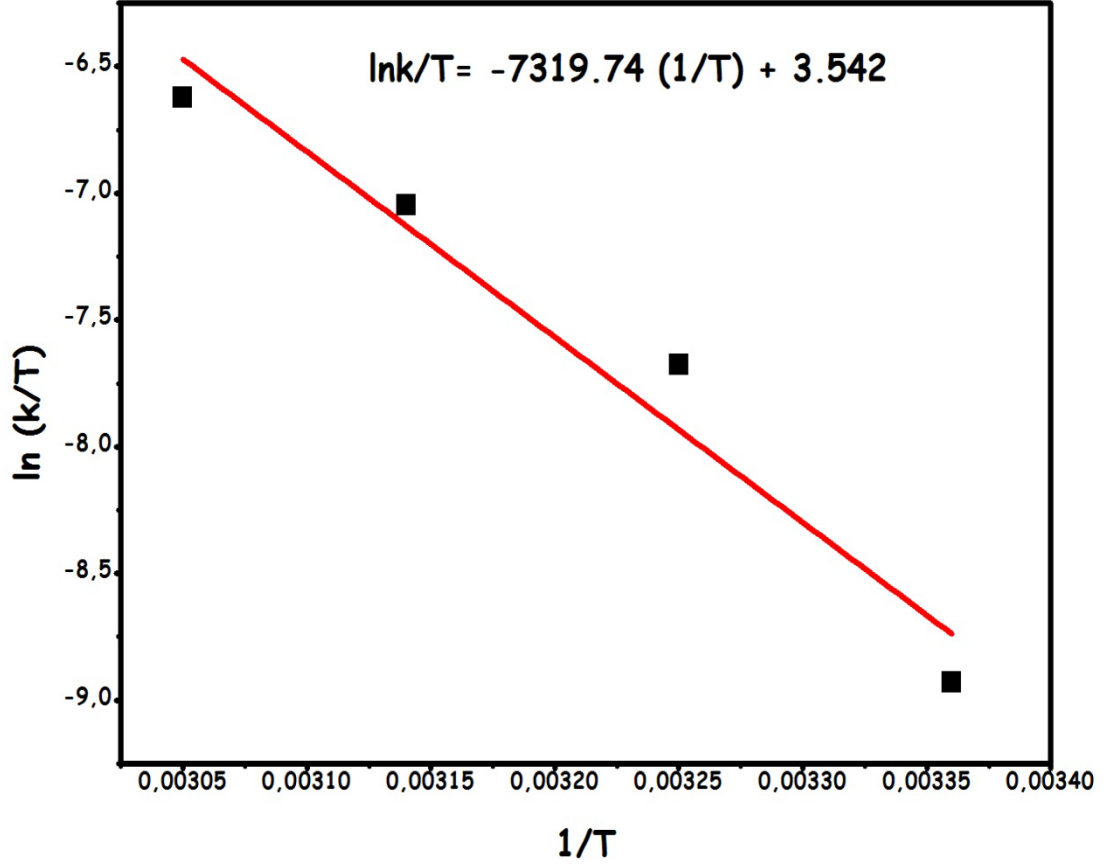
Şekil 4.9'deki her bir sıcaklık değerine karşılık gelen gözlenen hız sabiti (k) değeri hesaplandı. Farklı sıcaklık değerlerinden alınan sonuçlar, aşağıda verilen Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarla aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) ve aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger) bulundu.

Arrhenius denklemi olan $k = A e^{-E_a/RT}$ denkleminin logaritması alınıp $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ değerleri kullanılarak Şekil 4.10'daki Arrhenius eğrisi elde edildi. Bu eğrinin eğimi (-7576.57) $-E_a/RT$ ifadesinde yerine yazıldığında bu katalitik tepkime için aktivasyon enerjisinin (E_a) = 63 kJ/mol olduğu görüldü.



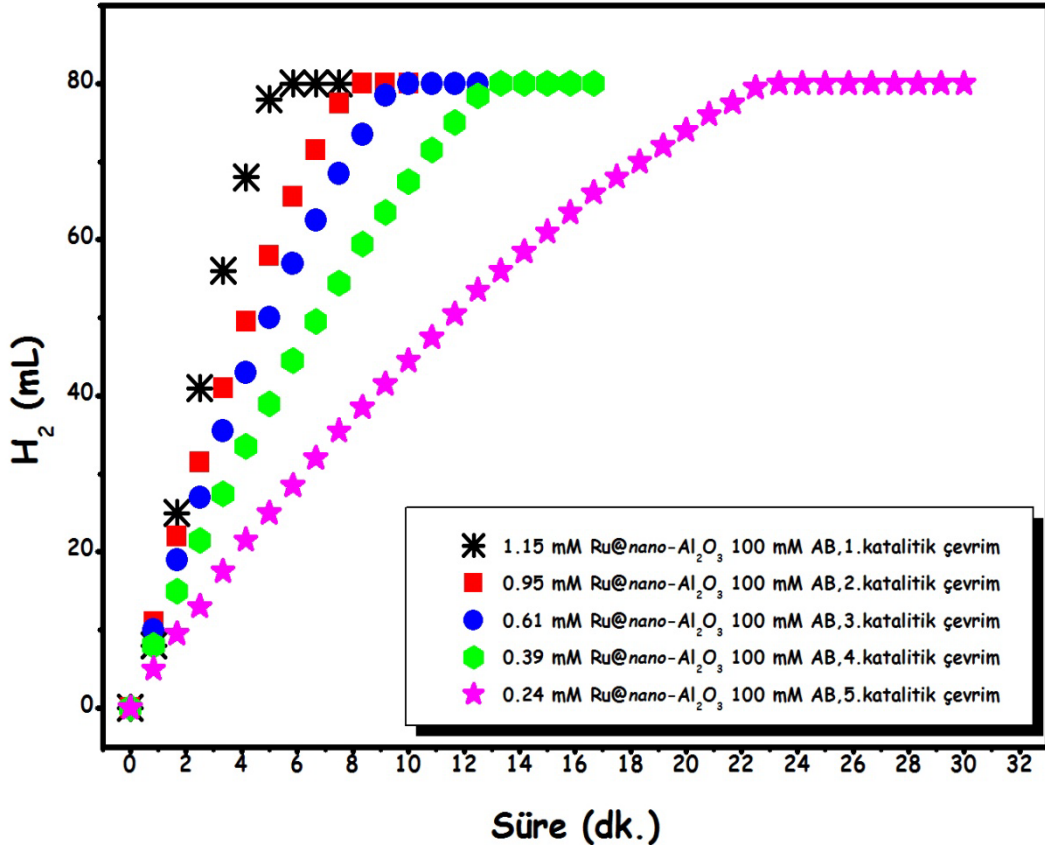
Şekil 4.10. Arrhenius Eğrisi ($\ln k$ 'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ (K^{-1})).

Ayrıca $\ln(k/T) = (-\Delta H^\ddagger/RT) + \ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$ olarak bilinen Eyring-Polanyi denkleminde yola çıkarak $\ln(k/T)$ 'ye karşı $1/T$ değerleri kullanılarak çizilen Şekil 4.11'deki Eyring eğrisi denkleminde de diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) ve aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger) hesaplandı. Eğrinin eğimi $-\Delta H^\ddagger/R$ ifadesinden $\Delta H^\ddagger = 60.86$ kJ/mol ve eğrinin kayma değeri $\ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$ ifadesinden $\Delta S^\ddagger = -65.72$ J/mol.K olarak hesaplandı. Bu ifadedeki k_b ve h , sırasıyla Boltzman ve Planck sabiti olarak bilinen 1.38×10^{-23} J/K ve 6.626×10^{-34} J/s değerlerine sahiptir.



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

$Ru@nano-Al_2O_3$ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 5 katalitik çevrim sonunda zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu grafikten 1. katalitik çevrim sonucunda başlangıç TOF değeri $2256 h^{-1}$ olarak hesaplandı ve 1. katalitik çevrimden sonraki katalitik çevrimlerden 5. katalitik çevrime kadar TOF değerinin gittikçe azaldığı gözlenmiştir. TOF değerinin azalmasının sebebi; birinci katalitik çevrimden başlayarak ilerleyen katalitik çevrimlerde katalizör yüzeyinin kapanmasından dolayı katalizörün etkinliğini yitirdiği anlaşılmıştır.

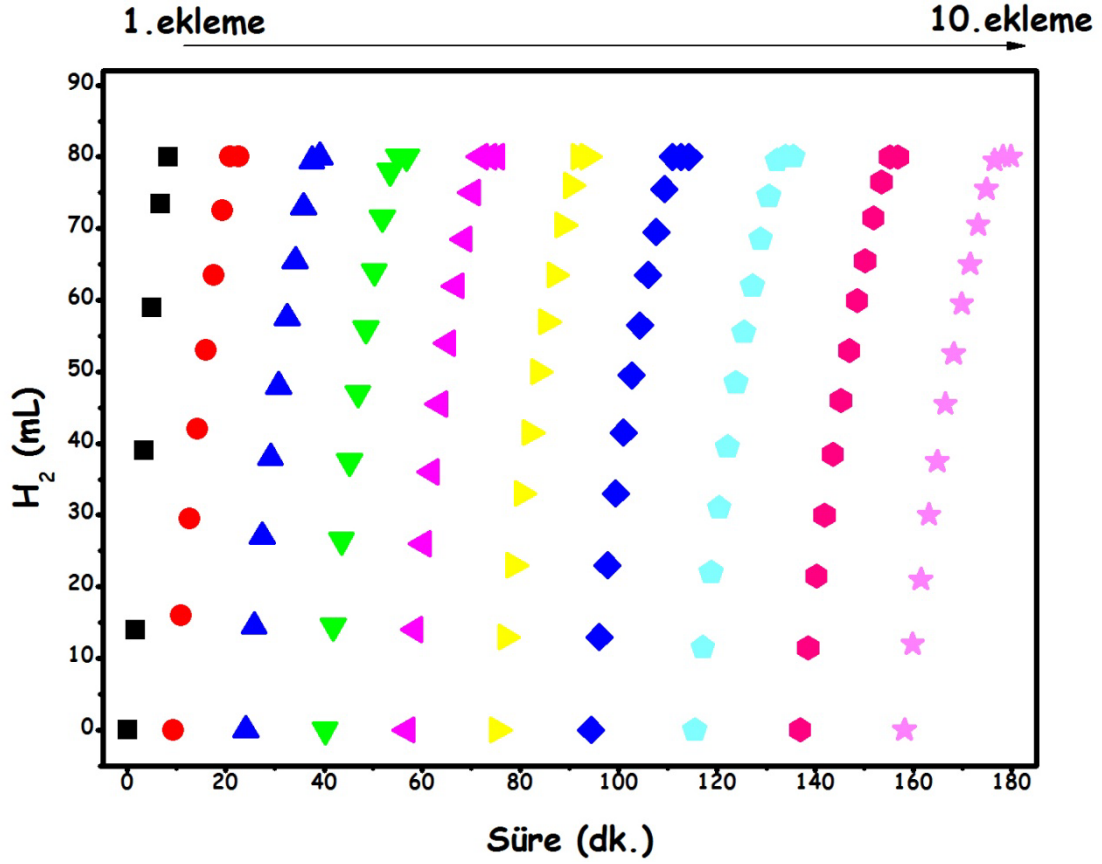


Şekil 4.12. Tekrar kullanılabilirlik deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.

Ru@nano-Al₂O₃ katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik ömür deneyinde 10 defa AB eklenmesi sonucu zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu grafikten, birinci ekleden onuncu eklemeye doğru zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiğinin eğiminin azaldığı ve buna bağlı olarak birinci eklemeye 2256 h⁻¹ (37.6 dk⁻¹) olan TOF değerinin beşinci eklemeye 1987 h⁻¹ (33.12 dk⁻¹) ve onuncu eklemeye ise 1838 h⁻¹ (30.63 dk⁻¹) olarak hesaplandı. TOF değerinin ve grafiğin eğiminin azalmasının sebebi; birinci ekleden başlayarak onuncu eklemeye doğru ilerleyen eklemelerde katalizör yüzeyinin kapanmasından dolayı katalizörün etkinliğini gittikçe kaybetmesi olarak değerlendirilmiştir.

Diğer taraftan hidroliz tepkimesi tamamlandıktan sonra tepkime çözeltisinden cam pipet yardımıyla alınan numunenin ¹¹B-NMR spektrumu alınmıştır. Spektrum incelendiğinde katalitik tepkime sonrası H₃NBH₃'e ait yaklaşık δ=-24 ppm'de quartet

sinyalin tamamen kaybolduğu ve $\delta = 8.7$ ppm'de ise $(\text{NH}_4)\text{BO}_2$ 'ye ait olduğu dűşünölen yeni bir singlet pikin ortaya çıktığı görölmüştür.



Şekil 4.13. Katalitik ömür deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.

Ayrıca bütün bu kinetik çalışmalara ek olarak AB'nin katalitik hidrolizinde kullanılan destek malzemesi olan *nano*-Al₂O₃'in AB'nin hidrolizinde herhangi bir etkinlik gösterip göstermediğine bakıldı. Bu amaçla kinetik çalışmaların yapıldığı Schlenk içerisine 100 mg Al₂O₃, 10 mL su ile 100 mM AB eklendi. Reaksiyon başlatıldıktan saatler sonra bile herhangi bir etkinlik gözlenmedi. Bu sonuç, yaptığımız çalışmalarda kullanılan destek malzemesinin hidroliz tepkimesine herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Çalışmalarımızda kaydettiğimiz bütün ölçüm değerleri *nano*-Al₂O₃ ile kararlaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerine aittir.

Kullandığımız katalizörün çözelti fazına geçip geçmediğini anlamak için sızma deneyi yapıldı. Sızma deneyinde 137 mg Ru@*nano*-Al₂O₃ alındı sistemdeki Schlenk içerisine konularak üzerine 8 mL saf su eklendikten sonra 2 mL su içerisinde çözünmüş

olan 34.2 mg AB ilave edildi ve katalitik etkinlik sonucu açığa çıkan gaz çıkışı bittikten sonra katalizörün dibe çökmesi için bekletildi. Katalizör tamamen dibe çöktükten sonra üstteki sıvı alınıp başka bir Shlenk içerisine alınarak üzerine 34.2 mg AB eklenerek gaz çıkışının olup olmadığına bakıldı. İşlem başlatıldıktan saatler sonra herhangi bir etkinlik gözlenmediği ve buradan hareketle katalizörün çözelti fazına geçmediğine kanaat getirildi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Amonyak-borandan hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen eldesini sağlayan ve kaynak bildirişleri kısmında detaylı olarak verilen çok sayıda homojen ve heterojen katalizörün varlığı bilinmektedir. İyi bir katalizörün ölçütü sayılan katalitik etkinlik ve katalitik ömür, tepkime sonunda kolay izole edilebilme, kolay sentezlenebilme ve düşük maliyete sahip olabilme gibi özellikler dikkate alındığında bu çok önemli tepkime için yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi çok büyük önem arz etmektedir. Hidrojenin depolanmasında ve saliverilmesinde amonyak-boran gibi bir bor bileşiğinin kullanılıyor olması da bu tür çalışmaları ülkemiz açısından daha değerli kılmaktadır. Bilindiği üzere ülkemiz dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmına sahiptir. Amonyak-boran, daha önceki bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanadığı gibi sodyum borhidrür ile amonyum sülfatın veya amonyum formatın tek basamaklı tepkimelerinden ılımlı koşullar altında kısa sürede yüksek verimle elde edilebilmektedir. Bu kimyasallardan en önemlisi olan sodyum borhidrürün ülkemizde üretilmesine yönelik çalışmalar 2005 yılında ETİ İşletmeleri tarafından başlatılmış ve yakın zamanda seri üretim yapılması planlanmıştır. Bu bağlamda ülkemiz şartlarında üretimi olan bir bor kimyasalının hidrojenin depolanmasında ve üretiminde kullanılmasını amaçlayan çalışmalara ait çıktılar/sonuçlar ülkemizin hidrojen üretimi, dağıtımı ve depolaması araştırmalarında rekabet gücünü arttırarak enerjide dışa bağımlılığının azaltılmasına katkı sağlayacaktır.

Amonyak-boran ve katalizör sistemlerinin endüstri ve malzeme bilimi açısından öneminden dolayı bu tez çalışmasında, *nano*-alüminyum oksit yapısında kararlaştırılmış ve bu tür tepkimelerde katalitik etkinliği iyi bilinen rutenyum(0) nanokümleri hazırlanmış, analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmış ve amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği incelenmiştir. Tez çalışması sonucunda bilimsel olarak elde edilen çıktılar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

- $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzu nano boyuttaki Al_2O_3 'e sıvı faz emdirme yöntemiyle tutturularak $\text{Ru(III)}@ \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ yapısına dönüştürülmüştür. $\text{Ru(III)}@ \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ reaksiyon ortamında eş zamanlı olarak AB'nin hidrolizinde ilk önce $\text{Ru(0)}@ \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ haline geldikten sonra AB'nin hidrolizini sağlayarak hidrojen üretimi sağladığı görülmüştür.

- *nano-Al₂O₃* yapısında kararlaştırılmış Ru(0) nanopartikülleri ICP-OES, ¹¹B-NMR, XPS, TEM gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. ICP-OES yöntemiyle *nano-Al₂O₃* yüzeyine tutturulan rutenyum metali miktarının tespiti yapılmış ve Ru yoğunluğunun kütlece % 0.78 olduğu görülmüştür. Ru(0) nanopartiküllerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizini yapmak üzere farklı ölçeklerde TEM görüntüleri alınmış ve değerlendirilmiştir. Bu TEM görüntüleri kullanılarak parçacık boyutuna ilişkin histogram oluşturulmuş ve ortalama parçacık büyüklüğü 8.4 nm olarak bulunmuştur. Ru@*nano-Al₂O₃* katalizöründeki Ru metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS analizi yapılmış ve Ru(0) ilişkin Ru(0) 3p_{3/2} sinyali 462 eV'da belirgin bir şekilde görülmüştür. Diğer taraftan hidroliz tepkimesi tamamlandıktan sonra tepkime çözeltisinden cam pipet yardımıyla alınan numunenin ¹¹B-NMR spektrumu alınmıştır. Spektrum incelendiğinde katalitik tepkime sonrası H₃NBH₃'e ait sinyalin tamamen kaybolduğu ve (NH₄)BO₂'ye ait olduğu düşünülen yeni bir singlet pikinin ortaya çıktığı görülmüştür.
- Daha sonra da hazırlanmış olan bu katalitik malzemenin amonyak-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği; katalitik çevrim sayısı (TOF) ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametreler göz önüne alınarak incelenmiştir. *nano-Al₂O₃* yapısında kararlaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerinin başlangıç TOF değeri 2256 h⁻¹ (37.6 dk⁻¹) olarak bulunmuştur. Diğer taraftan Ru@*nano-Al₂O₃* katalizörünün amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 5 katalitik çevrim yapılmış ve 5. katalitik çevrim sonunda başlangıç etkinliğinin giderek azaldığı görülmüştür.
- Ru(0) nanokümelere ile katalizlenen amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde, hız ifadesinin ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi için farklı katalizör-substrat derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda kinetik çalışmalar yapılmıştır. Ru@*nano-Al₂O₃* ile katalizlenen AB'nin hidrolizinin katalizör derişimine göre 0.63 dereceden, AB derişimine göre de 0.64 dereceden ilerlediği yapılan detaylı kinetik çalışmalar sonucu belirlenmiştir. Ru@*nano-Al₂O₃* katalizörü ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AB'nin hidrolizinin aktivasyon enerjisi (E_a) 63 kJ/mol, diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi ise sırasıyla ΔH[#] =60.86 kJ/mol ve ΔS[#] =-65.72 J/mol.K olarak

hesaplanmıştır. Eyring-Polanyi denklemi kullanılarak hesaplanan ΔH^\ddagger ve negatif ΔS^\ddagger değerleri; katalitik tepkimenin geçiş halinde birleşmeli mekanizma ile oluştuğunu göstermektedir. Çizelge 5.1'de amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde literatürden seçilen tek metalli ve iki metalli nanokümler ve bunların aktivasyon enerjisi ve TOF cinsinden katalitik etkinlikleri verilmiştir. Hazırladığımız Ru(0) nanopartiküllerinin literatürde yer alan katalizörler içerisinde önemli sayılabilecek bir katalitik performansa sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1. Amonyak-boranın hidrolizi tepkimesinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve katalitik etkinlikleri

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	TOF	Kaynak
RuNPs/Al ₂ O ₃	23	2.9 mol H ₂ /molkat.sn	Chandra ve Xu., 2007
Laurat kararlı RuNPs	47	1.25 mol H ₂ /molkat.sn	Metin ve ark., 2009
RuNPs/Zeolite ZK-4	28	1.52 mol H ₂ /molkat.sn	Rakap ve ark., 2011
Ru(acac) ₃	48	27 mol H ₂ /molkat.dk	Duman ve Özkar, 2013
PVP kararlı CoNPs	46	0.033 mol H ₂ /molkat.sn	Metin ve Özkar, 2011
Cu NPs@Al ₂ O ₃	-	0.06 mol H ₂ /molkat.sn	Jiang ve ark., 2010
Ni NPs@SiO ₂	34	0.22 mol H ₂ /molkat.sn	Zahmakıran ve ark., 2011
Fe NPs	-	0.029 mol H ₂ /molkat.sn	Kalidindi ve ark., 2008
RuNPs@nano-HAp	55	205 mol H ₂ /molkat.dk	Durak ve ark., 2014
Pd(0)NPs	-	11 mol H ₂ /molkat.dk	Karataş ve ark., 2014
Au-Ni@SiO ₂	-	0.018 mol H ₂ /molkat.sn	Zarur ve Ying 2000
Au-Co alaşım	-	0.12 mol H ₂ /molkat.sn	Aranishi ve ark., 2011
Ni-Ru alaşım	28	0.18 mol H ₂ /molkat.sn	Zhang ve Wang, 2006
Pt-Ru alaşım	56.3	308 mol H ₂ /molkat.dk	Rakap 2014
Ru@nano-Al₂O₃	63	37.6 mol H₂/molkat.dk	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- Aijaz, A., Karkamkar, A., Choi, Y. J., Tsumori, N., Rönnebro, E., Autrey, T., Shioyama, H., Xu, Q., 2012. Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles Inside the Pores of Metal Organic Framework: A Double Solvents Approach. *JACS*, **134**; 13926-13929.
- Aiken III, J. D., Finke, R. G., 1999. A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**; 1-44.
- Aksungur, M., Ak, O., Özdemir, A., 2011. "Nehir tipi hidroelektrik santrallerinin sucul ekosisteme etkisi: Trabzon örneği", <http://www.fisheriessciences.com>.
- Al-Kukhun A., Hwang H-T., Varma A., 2013. Mechanistic Studies of Ammonia Borane Dehydrogenation. *Int. J. Hydr. Energy.*, **38**; 169-179.
- Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao J., Duyn, R. V., 2008. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. *Nature Materials*, **7**; 442-453.
- Anonim, Basics on Fuel Cells, www.fuelcells.org, Erişim tarihi: 18 07 2014.
- Anonim, EMO, Enerji Raporu 2009. <http://www.emo.org.tr>. Erişim tarihi: 30 Haziran 2014.
- Anonim, Türkiye'deki Jeotermal Kaynaklar. 2012. <http://jeotermal.balikesir.edu.tr>
- Antonietti, M., Göltner, C., 1997. Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**; 910-928.
- Aranishi, K., Jiang, H. L., Akita, T., Haruta, M., Xu, Q., 2011. One-Step Synthesis of Magnetically Recyclable Au/Co/Fe Triple Layered Core Shell Nanoparticles as Highly Efficient Catalysts for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Nano Research.*, **4**; 1233-1241.
- Armaroli, N., Balzani, V., 2011. The Hydrogen Issue. *Chem. Sus. Chem.*, **4**; 21-36.
- Astruc, D., Lu, F., Aranzas, J. R., 2005. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**; 7852-7872.

- Atagündüz, G., 2001. "Dünya İklim Modelleri ve İklim Değişim Hızını Yavaşlatacak Bazı Tedbirle", *Türkiye III. Enerji Sempozyumu, 5-6-7 Aralık, 'Küreselleşmenin' Enerji Sektöründe Yapısal Değişim Programı ve Ulusal Enerji Politikaları*, TMMOB, EMO, Ankara.
- Atkins, P.W., Shriver, D. F., 1999. *Inorganic Chemistry*, 485-508.
- Avcı, İ., 2009. *Türkiye'de Hidroelektrik Enerji Yatırımları: Mevcut Durum ve İnşaat Mühendisliğinin Konumu*", <http://www.imoistanbul.org.tr/gecmisEtkinlikler.htm> Erişim tarihi: 27 haziran 2014.
- Barau, A., Budarin, V., Caragheorgheopol, A., Luque, R., Macquarrie, D. J., Prella, A., Teodorescu, V. S., Zaharescu, M., 2008. A simple and Efficient Route to Active and Dispersed Silica Supported Palladium Nanoparticles. *Catal. Lett.*, **124**; 204-214.
- Basics on Fuel Cells. www.fuelcells.org, [Erişim tarihi: 18.07.2014](#).
- Blaser, H. U., Schmidt, E., 2004. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley, Weinheim.
- Bockris, O'M J., Veziroğlu, T. N., Smith, D., *Güneş Enerjisi*, İletişim Yayınları, İstanbul, 1998. 16.
- Bommarius, A. S., Riebel, B. R., 2004. *Biocatalysis*, Wiley, Weinheim, G. C. Bond, *Metal Catalyzed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, New York.
- Bönneman, H., Richards, R. M., 2001. Nanoscopic Metal Particles Synthetic Methods and Potential Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **10**; 2455-2480.
- Can, H., 2013. *Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği* (Yüksek Lisans Tezi) , Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Chandra, M., Xu, Q., 2006. A High Performance Hydrogen Generation System: Transition Metal Catalyzed Dissociation and Hydrolysis of Ammonia Borane. *J. Power Sources*, **156**; 190-194.
- Chandra, M., Xu, Q., 2007. Room Temperature Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia Borane Using Noble Metal Nano-clusters as Highly Active Catalysts. *J. Power Sources* **168**; 135-142

- Choi, H., Al-Abed, S. R., Agarwal, S., Dionysiou, D. D., 2008. Synthesis of Reactive Nano Fe/Pd Bimetallic System Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs. *Chem. Mater.*, **20**; 3649-3655
- Clark T. J., Whittell G. R., Manners, I., 2007. Highly Efficient Colloidal Cobalt and Rhodium Catalyzed Hydrolysis of $H_3N.BH_3$ in Air. *Inorg. Chem.*, **46(18)**; 7522– 7527.
- Colvin, V. L., Schlamp, M. C., Alivisatos, A. P., 1994. Light Emitting Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *Nature*, **370**; 354.
- Crabtree, W. G., Dresselhaus, S. M., Buchanan, V. M., 2004. The Hydrogen Economy, *Physics Today*, 39-45.
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J., 2004. Recent Advances in the Liquid Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.*, **104**; 3893-3946.
- Çalışkan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S., 2010. Zeolite Confined Rhodium(0) Nanoclusters as Highly Active, Reusable and Long-Lived Catalyst in the Methanolysis of Ammonia Borane, *Appl. Catal. B : Environ.*, **93**; 387-394.
- Çolak, İ., Bayındır, R., Sefa, İ., Demirbaş, Ş. ve Ergen, H., 2005. *Alternatif Enerji Kaynaklarının Kullanımı*, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, Mersin.
- Demirci, U. B., Akdim, O., Miele, P., 2009. Ten Year Efforts and A No Go Recommendation for Sodium Borohydride for on Board Automotive Hydrogen Storage. *Int. J. of Hydr. Energy.*, **34**; 2638-2645.
- Demircioğlu, C., 2003. *Türkiye İçin Sürdürülebilir Enerji Politikaları*, (Yüksek Lisans Tezi) , Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Diñç, M., Metin, Ö., Özkar, S., 2012. Water Soluble Polymer stabilized iron(0) nanoclusters: A cost-effective and magnetically Recoverable Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane. *Catal. Today*, **183**; 10–16.
- Dominguez-Dominguez, S., Arias-Pardilla, J., Berenguer, Murcia, A., Morallon, E., Cazorla A. D., 2007. Electrochemical Deposition of Platinum Nanoparticles on

- Different Carbon Supports and Conducting Polymers. *J. Appl. Electrochem.*, **38**; 259-268.
- Doyle, A., Shaikhutdinov, S. K., Jackson, S. D., Freund, H. J., 2003. Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**; 5240-2543.
- Duman, S., Özkar, S., 2013. Hydrogen Generation from the Dehydrogenation of Ammonia Borane in the Presence of Ruthenium(III) Acetylacetonate forming a Homogeneous Catalyst. *Int. J. Hydr. Energy*, **38**; 180-187.
- Durak, H., Gulcan, M., Zahmakiran, M., Özkar, S., Kaya, M., 2014. Hydroxyapatite Nanosphere Supported Ruthenium(0) Nanoparticle Catalyst for Hydrogen Generation from Ammonia Borane Solution: Kinetic Studies for Nanoparticle Formation and Hydrogen Evolution. *RSC Adv.*, **4**; 28947-28955
- Durap, F., Zahmakiran, M., Özkar, S., 2009a. Water Soluble Laurate Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Catalyst with Unprecedented Catalytic Lifetime in the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Appl. Catal. A: Chem.*, **369**; 53-59.
- Durap, F., Zahmakiran, M., Özkar, S., 2009b. Water Soluble Laurate Stabilized Ruthenium(0) Nanoclusters Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane: High Activity and Long Lifetime. *Int. J. Hydr. Energy*, **34**; 7223-7230.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schüth, F., 2009. Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**; 6608 –6630.
- Eberle, U., Helmut, V. R., 2010. Sustainable Transportation Based on Electric Vehicle Concepts: A Brief Overview. *Energy Environ. Sci.*, **3**; 689-699.
- Elghanian, R., Storhoff, J. J., Mucic, R. C., Letsinger, R. L., Mirkin, C. A., 1997. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles. *Science*, **277**; 1078-1081.
- Feng, H., Elam, J. W., Libera, J. A., Setthapun, W., Stair, P. C., 2010. Palladium Catalysts Synthesized by Atomic Layer Deposition for Methanol Decomposition. *Chem. Mater.*, **22**; 3133-3142.
- Ferrari, M., 2005. Cancer Nanotechnology: Opportunities and Challenges. *Nat. Rev. Cancer*, **5**; 161-171.

- Gallezot, P., 2008. Catalytic Conversion of Biomass: Challenges and Issues. *Chem. Sus. Chem.*, 1; 734-737.
- Gencoğlu, M. T., Cebeci, M., 2001. *Büyük Hidroelektrik Santraller ile Küçük Hidroelektrik Santrallerin Karşılaştırılması*, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir.
- Germain, J., Frechet, J. M. J., Svec, F., 2009. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small*, 5; 1098–1111.
- Gevorkian, P., (2006). *Sustainable Energy Systems in Architectural Design*. U.S.A , 31.
- Goldemberg, J., 2008. The Challenge of Biofuels. *Energy Environ. Sci.*, 1: 523-525.
- Graetz, Y., 2009. New Approaches to Hydrogen Storage. *Chem. Soc. Rev.*, 38; 73-82.
- Günel, H., Ilgın, H., 2008. *Bir mimari tasarım kriteri olarak rüzgar enerjisi kullanımı*. EMO İzmir Şubesi Haber Bülteni, 220, 32.
- Gürsoy, U., 2004., *Enerjide Toplumsal Maliyet ve Temiz ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları*, Türk Tabipleri Birliği Yayınları, Ankara, 39.
- Haes, A. J., Zou, S., Schatz, G. C., Duyne, R. P. V., 2004. A Nanoscale Optical Biosensor: The Short Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver and Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 108; 6961-6968.
- Hagen, J., 2006. *Industrial Catalysis: A practical approach, second edition, Wiley-VCH, Weinheim*.
- Handbook of Fuel Cells, 2009. (Ed.: W. Vielstich), Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim.
- Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama T., Genet, M. J., Delmon, B., 1993. Low Temperature Oxidation of Co over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J. Catal.*, 144; 175-192.
- Haugan, T., Barnes, P. N., Wheeler, R., Meisenkothen, F., Sumption, M., 2004. Addition of Nanoparticle Dispersions to Enhance Flux Pinning of the YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductor. *Nature*, 430; 867-870.
- He, P., Zhang, M., Yang, D., Yang, J., 2006. Preparation of Au Loaded TiO₂ by Photochemical Deposition and Ozone Photocatalytic Decomposition. *Surf. Rev. Lett.*, 13; 51.
- Heiz, U., Landman, U., 2007. *Nanocatalysis*, Springer, Heidelberg.

- Herzog, A., Lipman, T., Kammen, D., (2001). *Renewable energy sources*, encyclopedia of life support systems (eolss) forerunner Volume “*Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development*”.
- Hiemenz, P. C., 1986. In *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- Hornstein, B. J., Finke, R. G., 2003. Transition-Metal Nanocluster Catalysts: Scaled-up Synthesis, Characterization, Storage Conditions, Stability, and Catalytic Activity Before and after Storage of Polyoxoanion and Tetrabutylammonium-Stabilized Ir(0) Nanoclusters. *Chem. Mater.*, **15**; 899-909.
- Hsu, I. J., Hansgen, D. A., McCandless, B. E., Willis, B. G., Chen, J. G., 2011. Atomic Layer Deposition of Pt on Tungsten Monocarbide (WC) for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C*, **115**; 3709-3715.
- Hua, F., Shi, J., Lvov, Y., Cui, T., 2002. Patterning of Layer by Layer Self Assembled Multiple Types of Nanoparticle Thin Films by Lithographic Technique. *Nano letters*, **2**; 1219-1922.
- Hulteen, J. C., Treichel, D. A., Smith, M. T., Duval, M. L., Jensen, T. R., Van Duyne, R. P., 1999. Nanosphere Lithography: Size Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays. *J. Phys. Chem. B*, **103**; 3854-3863.
- Inderwildi, O. R., King, D. A., 2009. Quo Vadis Biofuels?. *Energy Environ. Sci.*, **2**; 343-346
- Jacoby, M., 2008. Bottling Hydrogen in Solids. *Chem. Eng. News*, **86**; 67-70.
- Jaska C. A., Temple K., Lough A. J., Manners I., 2003. Transition Metal Catalyzed Formation of Boron Nitrogen Bonds: Catalytic Dehydrocoupling of Amine Borane Adducts to Form Aminoboranes and Borazines, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**; 9424- 9434.
- Jiang, H. L., Singh, S. K., Yan, J. M., Zhang, X. B., Xu. Q., 2010a. Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions. *Chem. Sus. Chem.*, **3**; 541-549.
- Jiang, H. L., Umegaki, T., Akita, T., Zhang, X. B., Haruta, M., Xu, Q., 2010b. Bimetallic Au–Ni nanoparticles embedded in SiO₂ Nanospheres: Synergetic Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Chem. A. Eur. J.*, **16**; 3132–3137.

- Jiang, X., Huang, H., Prinz, F. B., Bent, S. F., 2008. Application of Atomic Layer Deposition of Platinum to Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.*, **20**; 3897-3905.
- Jianronga, C., Yuqing, M., Nongyue, H., Xiaohua W., Sijiao, L., 2004. Nanotechnology and Biosensors. *Biotechnol Adv.*, **22**; 505-518.
- Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., Ryoo, R., 2001. Ordered Nanoporous Arrays of Carbon Supporting High Dispersions of Platinum Nanoparticles. *Nature*, **412**; 169-172.
- Kalidindi, S. B., Indirani, M., Jagirdar, B. J., 2008. First Row Transition Metal Ion-Assisted Ammonia Borane Hydrolysis for Hydrogen Generation. *Inorg. Chem.*, **47**; 7424-7429
- Kang, X. D., Ma, L. P., Fang, Z., Gao, L., Luo, J., Wang, C., Wang, P., 2009. Promoted Hydrogen Release from Ammonia Borane by Mechanically Milling with Magnesium Hydride: A New Destabilizing Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**; 2507-2513.
- Karataş, Y., Yurderi, M., Gulcan, M., Zahmakiran, M., Kaya, M., 2014. Palladium(0) nanoparticles Supported on Hydroxy Apatite Nanospheres: Active, Long-Lived and Reusable Nanocatalyst for Hydrogen Generation from the Dehydrogenation of Aqueous Ammonia Borane Solution. *J. Nanopart. Res.*, **16**; 2547.
- Kato, H., Minami, T., Kanazawa, T., Sasaki, Y., 2004. Mesopores Created by Platinum Nanoparticles in Zeolite Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**; 1251-1254.
- Kean, S., 2009. Eco-Alchemy in Alberta. *Science*, **326**; 1052-1055.
- Kılınç, N., 2008. *Hidrojen Enerjisinin ve Hidrojen Teknolojilerinin Ekonomideki Yeri, Pazar Gelişimi ve Pazar Payı Üzerine Bir Araştırma*, Sakarya Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sakarya.
- Koç, S.N., 1997. *Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması.*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Lavan, D. A., McGuire, T., Langer, R., 2003. Small Scale Systems for In Vivo Drug Delivery. *Nat. Biotechnol.*, **21**; 1184-1191.
- Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., Yang, P., 2005. Nanowire Dye Sensitized Solar Cells. *Nat. Mater.*, **4**; 455-459.

- Lee, H., Habas, S. E., Kweskin, S., Butcher, D., Somorjai, G. A., Yang, P., 2006. Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **118**; 7988-7992.
- Li, J. J., Johnson, D. S., 2010. *Modern Drug Synthesis*, Wiley, New Jersey.
- Li, P-Z., Aranishi, K., Xu, Q., 2012. Nickel Nanoparticles: ZIF-8 Immobilized Highly Effective Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. *Chem. Commun.*, **48**; 3173–3175.
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., 2008. Biofuels: A Technological Perspective. *Energy Environ. Sci.*, **1**; 542-564.
- Makowski, P., Thomas, A., Kuhn, P., Goettmann, F., 2009. Organic Materials for Hydrogen Storage Applications: from Physisorption on Organic Solids to Chemisorption in Organic Molecules. *Energy Environ. Sci.* **2**; 480-490.
- Martinez, A., Prieto, G., 2007. The key Role of Support Surface Tuning During the Preparation of Catalysts from Reverse Micellar Synthesized Metal Nanoparticles. *Catal. Commun.*, **8**; 1479-1486.
- Mazumder, V., Sun, S., 2009. Oleylamine Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**; 4588-4589.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2009a. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane and Sodium Borohydride Using Water Soluble Polymer Stabilized Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. *Energy Fuels*, **23**; 3517–3526.
- Metin, Ö., Şahin, S., Özkar, S., 2009b. 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. Hydr. Energy*, **34**; 6304–6313.
- Metin, Ö., Özkar, S., Sun, S., 2010. Monodisperse Nickel Nanoparticles Supported on SiO₂ as an Effective Catalyst for the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Nano Res.*, **3**; 676–684.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2011. Water Soluble Nickel(0) and Cobalt(0) Nanoclusters Stabilized by Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid): Highly Active, Durable and Cost Effective Catalysts in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Int. J. Hydr. Energy*, **36**; 1424–1432.

- Metin, Ö., Dinç, M., Eren, Z. S., Özkar, S., 2011. Silica Embedded Cobalt(0) Nanoclusters: Efficient, Stable and Cost Effective Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Int. J. Hydr. Energy*, **36**; 11528–11535.
- Metin, Ö., Kayhan, E., Özkar, S., Schneider, J. J., 2012. Palladium Nanoparticles Supported on Chemically Derived Graphene: An Efficient and Reusable Catalyst for the Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Int. J. Hydr. Energy*, **37**; 8161–8169.
- Meziani, M. J., Rollins, H. W., Allard, L. F., Sun, Y.-P., 2002. Protein Protected Nanoparticles from Rapid Expansion of Supercritical Solution into Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, **106**; 11178-11182.
- Michler, P., Kiraz, A., Becher, C., Schoenfeld, W. V., Petroff, P. M., Zhang, L. D., Hu, E., Imamoglu, A., 2000. A Quantum Dot Single Photon Turnstile Device. *Science*, **290**; 2282-2285.
- Mirkin, C. A., 2005. The Beginning of a *Small* Revolution. *Small*, **1**; 14-16.
- Morales, A. M., Lieber, C. M., 1998. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science*, **279**; 208-211.
- Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G., 1995. Self Organization of CdSe Nanocrystallites into Three Dimensional Quantum Dot Superlattices. *Science*, **270**; 1335-1338.
- Murray, L. J., Dinca. M., Long, J. R., 2009. Hydrogen Storage in Metal Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **38**; 1294– 1314.
- Narayanan, R. El-Sayed, M. A., 2003. Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP Palladium Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**; 8340-8347.
- Narayanan, R. El-Sayed, M. A., 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B*, **109**; 12663-12676.
- Narayanan, R., El-Sayed, M. A., 2008. Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability, Catalytic Activity and Recycling Potential. *Top. Catal.*, **47**; 15-21.
- Nature, 2014. *SCPI* **7**; 1745.

- Navarro, R. M., Pena, M. A., Fierro, J. L., 2007. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chem. Rev.*, **107**: 3952-3991.
- Olah, G. A., Goeppert, A., Prakash, G. K. S., 2006. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Orimo, S. I., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Zuttel, A., Jensen, C. M., 2007. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev.*, **107**; 4111–4132.
- Ott, L. S., Finke, R. G., 2007. Transition Metal Nanocluster Stabilization: A Critical Review of Ranking Methods and Putative Stabilizers. *Coord. Chem. Rev.*, **251**; 1075-1100.
- Özkar, S., Finke, R. G., 2002. Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Ranking Commonly Employed Anionic Stabilizers via the Development, Then Application of Five Comparative Criteria. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**; 5796-5810.
- Özkar, S., Finke, R. G., 2003. Transition Metal Nanocluster Stabilization Fundamental Studies: Hydrogen Phosphate as a Simple, Effective, Readily Available, Robust and Previously Unappreciated Stabilizer for Well Formed, Isolable and Redissolvable Ir(0) and Other Transition Metal Nanoclusters. *Langmuir*, **19**; 6247-6260.
- Öztaşkan, G., 2011. *Avrupa Birliği Sürdürülebilir Kalkınma Politikaları Kapsamında Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Yönelim ve Türkiye'nin Durumunun Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova, İzmir.
- Pan, W., Dai, Z. R., Wang, Z. L., 2001. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science*, **291**; 1947-1949.
- Panyam, J., Labhasetwar, J., 2003. Biodegradable Nanoparticles for Drug and Gene Delivery to Cells and Tissue. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **55**; 329-347.
- Peng, B., *Chen, J.*, 2008. Ammonia Borane as An Efficient and Lightweight Hydrogen Storage Medium. *Energy Environ. Sci.*, **1**; 479-483
- Peng, Z., Wu, J., Yang, H., 2010. Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Platinum Hollow and Platinum on silver Nanoparticles. *Chem. Mater.*, **22**; 1098 -1106.

- Petroff, P. M., Gossard, A. C., Logan, R. A., Wiegmann, W., 1982. Toward Quantum Well Wires: Fabrication and Optical Properties. *Appl. Phys. Lett.*, **41**; 635-638.
- Poliakoff, M., Fitzpatrick, J. M., Farren, T. R., Anastas, P. T., 2002. Green Chemistry: Science and Politics of Change. *Science*, **297**; 807-810.
- Pool, R., 1990. Clusters: Strange Morsels of Matter. *Science*, **248**; 1186-1188.
- Rabinow, B. E., 2004. Nanosuspensions in Drug Delivery. *Nat. Rev. Drug Discovery*, **3**; 785-795.
- Rakap., M., Özkar, S., 2010. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane Using Intrazeolite Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. *Int. J. Hydr. Energy*, **35**; 3341–3346.
- Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., 2011. Polymer-Immobilized Palladium Supported on TiO₂ (Pd-PVB-TiO₂) as Highly Active and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Unstirred Ammonia-Borane Solution. *Int. J. Hydr. Energy*, **36**; 1448–1455.
- Rakap, M., Özkar, S., 2012. Hydroxyapatite Supported Cobalt(0) Nanoclusters as Efficient and Cost Effective Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of both Sodium Borohydride and Ammonia Borane. *Catal. Today*, **183**; 17–25.
- Rakap, M., 2014. Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane in the Presence of Highly Efficient Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Protected Platinum Ruthenium Nanoparticles. *Appl. Catal. A: General*, **478**; 15–20.
- Ramachandran, P.V., Gagare, P. D., 2007. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis and Regeneration. *Inorg. Chem.*, **46**: 7810-7817.
- Reetz, M. T., Winter, M., Dumpich, G., Lohau, J., Friedrichowski, S., 1997. Fabrication of Metallic and Bimetallic Nanostructures by Electron Beam Induced Metallization of Surfactant Stabilized Pd and Pd/Pt Clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**; 4539- 4540.
- Rogach, A. L., Gaponik, N., Lupton, J. M., Bertoni, C., Gallardo, D. E., Dunn, S., Pira, N. L., Paderi, M., Repetto, P., Romanov, S. G., Dwyer, C. O., Torres C. M. S., Eychmüller, A., 2008. Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**; 6538-6549.

- Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., 2002. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?. *Chem. Rev.*, **102**; 3757-3778.
- Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F., Peschel, S., 1996. Ligand Stabilized metal clusters and colloids: properties and applications. *Dalton Trans.*, **589-595**.
- Selman, J. R., 2009. Poison Tolerant Fuel Cells. *Science*. **326**; 52-53.
- Shwarz, J., Contescu, C., Putyera, K., 2004. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2nd Edition, Marcel-Dekker*, New York.
- Somorjai, G. A., Frei, H., Park, J. Y., 2009. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. *JACS.*, **131**; 16589-17032.
- Sowa, J. R., 2005. *Catalysis of Organic Reactions, Taylor & Francis*, New York.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Manners I., 2010. Ammonia Borane and Related Compounds as Hydrogen Donors. *Chem. Rev.*, **110**; 4079-4124,
- Su, F., Lv, L., Lee, F. Y., Liu, T., Cooper, A. I., Zhao, X. S., 2007. Thermally Reduced Ruthenium Nanoparticles as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for Hydrogenation of Monoaromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**; 14213-14223.
- Sun, B., Marx, E., Greenham, N. C., 2003. Photovoltaic Devices Using Blends of Branched CdSe Nanoparticles and Conjugated Polymers. *Nano Lett.*, **3**; 961-963.
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, Ö., , Sun, S., 2011. Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane via Cobalt Palladium Nanoparticles. *ACS Nano* **5**; 6458–6464.
- Şenol, N., 2010. *Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H. J., Thess, A., Smalley, R. E., Geerligs, L. J., Dekker, C., 1997. Individual Single Wall Carbon Nanotubes as Quantum Wires. *Nature*, **386**; 474-477.
- Tao, A. R., Habas, S., Yang, P. D., 2008. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals *Small*, **4**; 310-325.
- Trentler, T. J., Hickman, K. M., Goel, S. C., Viano, A. M., Gibbons P. C., Buhro, W. E., 1995. Solution Liquid Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor Liquid Solid Growth. *Science*, **270**; 1791-1794.

- Toshima, N., Takahashi, T., 1992. Colloidal Dispersions of Platinum and Palladium Clusters Embedded in the Micelles Preparation and Application to the Catalysis for Hydrogenation of Olefins. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**; 400-409.
- Toshima, N., Harada, M., Yamazaki, Y., Asakura, K., 1992. Catalytic Activity and Structural Analysis of Polymer Protected Gold-Palladium Bimetallic Clusters Prepared by the Simultaneous Reduction of Hydrogen Tetrachloroaurate and Palladium Dichloride. *J. Phys. Chem.*, **96**; 9927-9933.
- Toshima, N., Yonezawa, T., 1998. Bimetallic Nanoparticles Novel Materials for Chemical and Physical Applications. *New J. Chem.*, **22**; 1179-1201.
- Turner, J. A., Williams, M. C., Rajeshwar, K., 2004. Hydrogen Economy Based on Renewable Energy Sources. *The Electrochemical Society Interface.*, 24-30.
- Uğurlu, Ö., 2006. *Türkiye’de Çevresel Güvenlik Bağlamında Sürdürülebilir Enerji Politikaları*, (Doktora Tezi Yayınlanmamış). Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Preparation and Catalysis of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) Stabilized Nickel Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Int. J. Hydr. Energy*, **34**; 3816–3822.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2010. Co SiO₂ Nanosphere Catalyzed Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage. *J. Power Sources*, **195**; 8209–8214.
- Uslusoy, S., 2012. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Kullanan Enerji Etkin Binaların Yapı Bileşeni Açısından İrdelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Vielstich, W., Gasteiger, H. A., Yokokawa, H., 2009. *Handbook of Fuel Cells; Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 5, Wiley, UK.
- Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J. M., Haddon, R. C., Yan, Y., 2004. Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes. *Nano Lett.*, **4**; 345- 348.
- Waggoner, P. S., Craighead, H. G., 2007. Micro and Nanomechanical Sensors for Environmental, Chemical and Biological Detection. *Lab Chip*, **7**; 1238-1255.

- Wagner, C., Riggs, W.M., Davis, L. E., Moulder, J.F., Muilenberg, G.E., 1979. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer.
- Wieckowski, A., Savinova, E. R., Vayenas, C. G., 2003. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surface*, Marcel-Dekker, New York.
- Wilson. J. R., Burgh. G., 2008. *Energizing our Future*, John Wiley and Sons, Hoboken.
- Xiong, Z. T., Yong, C. K., Wu, G. T., Chen, P., Shaw, W., Karkamkar, A., Autrey, T., Jones, M. O., Johnson, S. R., Edwards, P. P., David, W. I. F., 2008. High Capacity Hydrogen Storage in Lithium and Sodium Amidoboranes. *Nat. Mater.*, **7**; 138–141.
- Yan, J. M., Zhang, X. B., Han, S., Zhang, X. B., Shioyama, H., Xu, Q., 2008. Iron Nanoparticle Catalyzed Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**; 2287–2289.
- Yan, J-M., Zhang, X-B., Han, S., Shioyama, H., Xu, Q., 2009. *Inorg. Chem.*, **48**; 7389-7393
- Yan, J. M., Zhang, X. B., Han, S., Shioyama, H., Xu, Q., 2009. Synthesis of Longtime Water/Air Stable Ni Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Generation. *Inorg. Chem.*, **48**; 7389- 7393.
- Yang, J., Sudik. A., Wolverton. C., Siegel. D.J., 2010. High Capacity Hydrogen Storage Materials: Attributes for Automotive Applications and Techniques for Materials Discovery. *Chem. Soc. Rev.* **39**: 656–675.
- Yao, X. D., Lu. G. Q., 2008. Magnesium Based Materials for Hydrogen Storage: Recent Advances and Future Perspectives. *Chin. Sci. Bull.*, **53**; 2421 –2431.
- YEKS, 2005. *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları-Enerji Yönetimi Sempozyumu Sonuç Bildirgesi*. 3-4 Haziran 2005, Kayseri.
- Yoon, C. W., Sneddon, L. G., 2006. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**; 13992-13993.
- Yu, H., Li, J., Loomis, R. A., Gibbons, P. C., Wang, L. W., Buhro, W. E., 2003. Cadmium Selenide Quantum Wires and the Transition from 3D to 2D Confinement. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**; 16168-16169.
- Zahmakiran, M., Özkar S., 2009a. Zeolite Framework Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Catalyst for the Hydrolysis of Ammonia Borane in Air:

- Outstanding Catalytic Activity, Reusability and Lifetime. *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**;104-110.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2009b. Preparation and Characterization of Zeolite Framework Stabilized Cuprous Oxide Nanoparticles. *Mater. Lett.*, **63**; 1033-1036.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2010. The Preparation and Characterization of Gold(0) Nanoclusters Stabilized by Zeolite Framework: Highly Active, Selective and Reusable Catalyst in Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol. *Mater. Chem. Phys.*, **121**; 359-363.
- Zahmakiran, M., Durap, F., Özkar, S., 2010. Zeolite Confined Copper(0) Nanoclusters as Cost Effective and Reusable Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Int. J. Hydr. Energy*, **35**; 187–197.
- Zahmakiran, M., Ayvalı, T., Akbayrak, S., Çalışkan, S., Çelik, D., Özkar, S., 2011. Zeolite Framework Stabilized Nickel(0) Nanoparticles: Active and Long Lived Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane and Sodium Borohydride. *Catal. Today*, **170**; 76–84.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2013. Transition Metal Nanoparticles in Catalysis for the Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Top. Catal.*, **56**; 1171–1183.
- Zarur, A. J., Ying, J.Y., 2000. Reverse Microemulsion Synthesis of Nanostructured Complex Oxides for Catalytic Combustion. *Nature*, **403**; 65–67.
- Zhang, Z., Wang, Z., 2006. Diatomite Supported Pd Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Heck and Suzuki Reactions. *J. Org. Chem.*, **71**; 7485–7487.
- Zhou, B., Han, S., Raja, R., Somorjai, G. A., 2007. *Nanotechnology in Catalysis, Vol 3*, Springer, New York.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Siirt'te doğdu. İlkokulu Gökçebağ İlköğretim Okulu'nda, Orta Okulu İstanbul Aksoy İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimi Atışalanı Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında ÖSYM tarafından Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne yerleştirildi ve 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

Eğitim

- ❖ 2012-2014 Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Kimya Bölümü (Yüksek Lisans)
- ❖ 2008-2012 Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- ❖ 2004-2007 Atışalanı Lisesi
- ❖ 2000-2004 Aksoy İlköğretim Okulu
- ❖ 1996-2000 Gökçebağ İlköğretim Okulu

Yayınlar

- Sen, F., **Karatas, Y.**, Gulcan, M., Zahmakiran, M., 2014. Amylamine stabilized platinum(0) nanoparticles: active and reusable nanocatalyst in the roomtemperature dehydrogenation of dimethylamineborane. *RSC Adv.*, **4**; 1526-1531.
- Gulcan, M., **Karataş, Y.**, Işık S., Öztürk, G., Akbaş, E., Şahin, E., 2014. Transition metal(II) complexes of a novel symmetrica benzothiazole-based ligand: synthesis, spectral/structural characterization and fluorescence properties. *J. Fluorescence*, DOI 10.1007/s10895-014-1455-3.
- Karatas, Y.**, Yurderi, M., Gulcan, M., Zahmakiran, M., Kaya, M., 2014. Palladium(0) nanoparticles supported on hydroxyapatite nanospheres: active, long-lived, and reusable nanocatalyst for hydrogen generation from the dehydrogenation of aqueous ammonia–borane solution. *J. Nanopart. Res.*, **16**; 2547-2558.
- Konuş, N., **Karataş, Y.**, Gulcan, M. 2014., In-Situ formed ruthenium(0) nanoparticles supported on TiO₂ catalyzed hydrogen generation from aqueous ammonia-

borane solution at room temperature under air. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* (Kabul edildi).

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

- Karataş, Y.**, Gülcan, M., Zahmakıran, M., In-situ formed ruthenium(0) nanoparticles supported on *nano*-Al₂O₃ catalyzed hydrogen generation from aqueous ammonia-borane solution at room temperature under air , International Environmental Symposium of Van, IESSV'14 Book of Abstracts, 236, Van, Türkiye, Haziran 2014.
- Gülcan M., **Karataş, Y.**, Akbaş, E., Öztürk, G., Şahin, E., Transition metal(II) complexes of a novel symmetrical benzothiazole-based ligand: Synthesis, spectral/structural characterization and fluorescence properties, International Symposium on Metal Complexes, Acta of the International Symposia on Metal Complexes–ISMEC Acta, 119-120, Pavia, İtaly, Haziran 2014.
- Bulut, A., Yurderi, M., **Karataş, Y.**, Gülcan, M., Zahmakıran, M., PdMnAg Nanoclusters supported on aminopropyl functionalized silica surface; synthesis, characterization and the investigation of the catalytic performance in the dehydrogenation of formic acid, International Environmental Symposium of Van, IESSV'14 Book of Abstracts, 199, Van, Türkiye, Haziran 2014.
- Gülcan, M., **Karataş, Y.**, Zahmakıran, M., Pd(0) Nanoparticles dispersed in nanocrystalline hydroxyapatite framework: fabrication, characterization and catalytic application in the hydrolysis of ammonia-borane for the chemical hydrogen storage , International Symposium on Metal Complexes , Acta of the International Symposia on Metal Complexes–ISMEC Acta, Volume 3, 142-143, Burgos, Spain , June, 2013

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

- Karataş, Y.**, Yurderi, M., Bulut, A., Gülcan, M., Zahmakıran, M., $Ni_xPt_yRu_z$ alaşım nanoparçacıklarının sentezi, tanımlanması ve hidrazinin dehidrojenlenmesindeki katalitik performanslarının incelenmesi, V. Ulusal Kataliz Kongresi, 172-173, Adana, Türkiye, Nisan 2014.
- Karataş, Y.**, Şen, F., Gülcan, M., Zahmakıran, M., Amilamin ile kararlaştırılmış Pt(0) nanoküpleri; sentezi, tanımlanması ve dimetilamin-boranın dehidrojenlenmesindeki katalitik uygulaması, V. Ulusal Kataliz Kongresi, 376-377, Adana, Türkiye, Nisan 2014.
- Bulut, A., Yurderi, M., **Karataş, Y.**, Gülcan, M., Zahmakıran, M., Aminopropil fonksiyonellendirilmiş silika yüzeyine tutturulmuş PdMnO_x nanoküplerinin sentezi, tanımlanması ve formik asitin dehidrojenlenmesindeki katalitik performanslarının incelenmesi, V. Ulusal Kataliz Kongresi, 83-84, Adana, Türkiye, Nisan 2014.
- Konuş, N., **Karataş, Y.**, Gülcan, M., Zahmakıran, M., Titanyum(IV) oksit üzerine tutturulmuş Rutenyum (0) nanoküplerinin sentezi, tanımlanması ve amonyak boranın hidrolizindeki katalitik etkinliğinin incelenmesi, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 318, Tokat, Türkiye, Haziran 2013.