



**VULCAN KARBONA TUTTURULMUŞ
PLATİNYUM NANOPARTİKÜLLERİNİN
AMONYAK BORANIN METANOLİZİNDEKİ
KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

Elif ŞEKİ DEMİRCİ

**Yüksek Lisans Tezi
Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM
Kimya Anabilim Dalı
2022
(Her hakkı saklıdır.)**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**VULCAN KARBONA TUTTURULMUŞ PLATİNYUM NANOPARTİKÜLLERİNİN
AMONYAK BORANIN METANOLİZİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

(Platinum Nanoparticles Assembled On Vulcan Carbon For Hydrogen Generation From
Methanolysis Of Ammonia Borane)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif ŞEKİ DEMİRCİ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM

Erzurum
Ocak, 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Elif ŞEKİ DEMİRCİ tarafından hazırlanan “Vulcan Karbona Tutturulmuş Platinyum Nanopartiküllerinin Amonyak Boranın Metanolizindeki Katalitik Etkinlikleri” başlıklı çalışması 28 /01 /2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Ana Bilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Semra KARACA
Atatürk Üniversitesi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA
YEŐİLBAĐ
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim YönetmeliĐi'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk BuĐrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriő, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM danışmanlığında sunulan “Vulcan Karbona Tutturulmuş Platinyum Nanopartiküllerinin Amonyak Boranın Metanolizindeki Katalitik Etkinlikleri” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	13	30
Kuramsal Temeller	0	30
Materyal ve Yöntem	16	35
Bulgular	7	20
Tartışma	13	20
Tezin Geneli	10	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)
Elif ŞEKİ DEMİRCİ
28.1.2022
İmza:

Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM
28.1.2022
İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☒ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yapabilmem için imkan sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne,

Süreç boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, tüm bilgi birikimi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bir akademisyen olarak hayran olduğum sevgili danışman hocam Saygı değer Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM'e

Laboratuvar çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayıp bana eşlik eden sevgili grup arkadaşım Fatma GÜÇLÜ'ye

Yüksek Lisans yapmam için beni teşvik eden ve hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen annem Hamiyet ŞEKİ'ye

Tez çalışmam sırasında beni evde sabırla bekleyen çocuklarım Göktürk Kağan ve Gökçe DEMİRCİ'ye ve sevgili eşim Emre DEMİRCİ'ye teşekkürlerimi sunuyorum.

Elif ŞEKİ DEMİRCİ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VULCAN KARBONA TUTTURULMUŞ PLATİNYUM NANOPARTİKÜLLERİNİN AMONYAK BORANIN METANOLİZİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Elif ŞEKİ DEMİRCİ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM

Amaç: Bu tez çalışmasında hidrojen üretimi için aktivitesi yüksek yeni bir katalizör tasarlanmıştır. Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada Platinyum nanopartikülleri ılıman şartlarda, indirgeyici, surfaktant ve yardımcı-surfaktant varlığında dört boyunlu reaktörde argon atmosferi altında sentezlenmiştir.

Yöntem: Platin(II) asetilasetonat tuzu 3 ml oleyilamin içerisinde çözündü. İndirgeyici olarak morfolin boran kullanıldı ve 100°C’de 1 saat reaksiyona tabi tutuldu. 1.8 nm boyutunda tekdüze yapıda kolloidal Pt nanopartiküller elde edildi. Çeşitli destek malzemeleri (mezogözenekli grafitik karbon nitrür, indirgenmiş grafen oksit, Ketjen Black ve Vulcan Karbon) sıvı fazda kendiliğinden biriktirme yöntemiyle her biri Pt nanopartiküllere desteklendi.

Bulgular: En yüksek aktivite elde edilen destek malzemesinin Vulcan Karbon olduğu görüldü. İkinci aşamada amonyak-boran metanolizindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Bu aşamada katalitik etkinlikleri için sıcaklık, katalizör miktarı ve amonyak-boran miktarına bağlı hidrojen eldesi aktivitesi incelendi. Bu aşamada katalizörün karakterizasyonu TEM, XRD, XPS ve ICP-MS teknikleriyle yapıldı. Son olarak ise katalizörün tekrarlanabilirlik testleri gerçekleştirildi.

Sonuç: Aktivasyon enerjisi 42,5 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Platin, Vulcan Karbon, dehidrojenlenme, metanoliz, amonyak boran, mono metalik.

Ocak 2022, 62 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

PLATINUM NANOPARTICLES ASSEMBLED ON VULCAN CARBON FOR METHANOLYSIS OF AMMONIA BORANE

Elif ŞEKİ DEMİRCİ

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM

Purpose: In this thesis, a new catalyst with high activity was designed for hydrogen production. This study consists of two stages. In the first step, platinum nanoparticles were synthesized under argon atmosphere in a four-neck reactor in the presence of reducing agent, surfactant and co-surfactant under mild conditions.

Method: The platinum(II) acetylacetonate salt was dissolved in 3 ml of oleylamine. Morpholine borane was used as reductant and reacted for 1 hour at 100°C. Colloidal Pt nanoparticles with a uniform structure of 1.8 nm were obtained. Different support materials (mesoporous graphitic carbon nitride, reduced graphene oxide, Ketjen Black and Vulcan Carbon) were supported into Pt nanoparticles by self-deposition method in liquid phase.

Findings: The highest activity was found to be with the support material as Vulcan Carbon. In the second stage, their catalytic activities in ammonia-borane methanolysis were investigated. At this stage, hydrogen production activity depending on temperature, catalyst amount and ammonia-borane amount was investigated for catalytic activities. Moreover, the characterization of the catalyst was done by TEM, XRD, XPS and ICP-MS techniques. Finally, the repeatability tests of the catalyst were carried out..

Result: The activation energy was found to be 42.5 kJ/mol.

Keywords: Platinum, Vulcan Carbon, methanolysis, ammonia borane, mono metallic.

January 2022, 62 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
Hidrojen.....	3
Hidrojen Ekonomisi	4
Hidrojen Üretim Yöntemleri	6
Elektroliz ile hidrojen üretimi	6
Doğalgazın buhar-metan reformu	7
Kömürün gazlaştırılması	8
Termokimyasal üretim	8
Biyokütlenin pirolizi	8
Hidrojen Depolama	9
Fiziksel olarak hidrojen depolama	9
Kimyasal olarak hidrojen depolama.....	10
Kimyasal olarak hidrojen depolama yöntemleri	10
Amonyak Boranın Katalitik Hidrolizi ile Dehidrojenasyonu	12
Amonyak Boranın Katalitik Metanolizi ile Dehidrojenasyonu	13
Geçiş Metal Nanopartikülleri.....	14
Nanopartikül Üretim Yöntemleri	15
Katalizör.....	18
Destek Malzemeleri	20
Grafen.....	21
Grafen oksit.....	22
Grafitik karbon nitrür	23
Ticari Karbonlar ve Özellikleri	24
Vulcan karbon	24

Ketjen black	25
KURUMSAL TEMELLER.....	27
MATERYAL ve METOD	33
Kullanılan Kimyasallar	33
Platin/Vulcan Karbon Nanokatalizörünün Sentezi ve Tanımlanması.....	33
Şekil 27. Pt NP'lerin sentezini gösteren şematik düzen.....	34
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	37
Pt Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması	37
Pt-Vulcan Katalizörlüğünde Amonyak Boran Metanolizi Kinetik Çalışmaları	40
SONUÇLAR.....	45
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	51

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Hidrojen Depolamada Kullanılan B-N Bileşikleri, Gravimetrik ve Hacimsel H ₂ Yoğunlukları, Bozunma Sıcaklıkları ve Safsızlıkları (Jepsen <i>et al.</i> 2014)	12
Tablo2. Homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri(Hagen, 2015).	20



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Hidrojen ekonomisinin gelişimini destekleyen ve karşı çıkan faktörler (Midilli <i>et al.</i> 2005)	5
Şekil 2. Hidrojen ekonomisi (Ural and Karaca 2016)	6
Şekil 3. Suyun Elektrolizi.....	7
Şekil 5. Hidrojen depolama yöntemleri.....	9
Şekil 6. B-N bileşiklerinin farklı formları (Stephens et al. 2007)	11
Şekil 7. Amonyak boranın molekül formülü ve laboratuvar ortamında çekilmiş görseli fotoğrafı.....	13
Şekil 8. AB'den metanoliz yöntemiyle hidrojen üretimi ve AB'nin yeniden üretimi (Özkar, 2020)	14
Şekil 9. Nanoteknolojide sentez yaklaşımları (Rawat 2015)	15
Şekil 10. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi (Gürmen and Ebin 2008)	16
Şekil 11. Co nanoparçacıkların sentezi için deneysel aparatın şematik çizimi (Jang et al. 2004)	17
Şekil 12. Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi (Ateş and Bahçeci 2015).....	17
Şekil 13. X,Y''in Z''yi verdiği varsayılan bir ekzotermik kimyasal reaksiyonda bir katalizörün etkisini gösteren genel potansiyel enerji diyagramı. Katalizör varlığı düşük bir aktivasyon enerjisiyle farklı bir reaksiyon yolu başlatır (kırmızı renkli reaksiyon). Son ürün ve tüm termodinamikler aynıdır (Metin 2010)	19
Şekil 14. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	19
Şekil 15. Grafen sentez aşamaları İndirgenmiş grafen oksit sentezi (Bai et al. 2011).....	22
Şekil 16. (a) Grafit, (b) çok katmanlı grafen, (c) grafen oksit, (d) indirgenmiş grafen oksit ve (e) grafenin şematik yapısı (Cogenli and Yurtcan 2019)	23
Şekil 17. Grafen-Vulcan karbon kompozitinin sentez şeması. a Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak kimyasal oksidasyon. b Geliştirilmiş bir emdirme yöntemi kullanılarak PtRu/grafen-Vulkan karbon katalizörünün hazırlanması.....	23
Şekil 18. Grafitik karbon nitrür şematik gösterimi.....	24
Şekil 19. Vulcan Carbon gösterimi	25
Şekil 20. Ketjen Black gösterimi.....	26
Şekil 21. PdRh nanopartiküllerinin temsili TEM görüntüleri ve SEM-EDX analizi (Rakap 2015)	27

Şekil 22. Farklı dağılıma sahip Pt/CoFe ₂ O ₄ nanopartiküllerine ait temsili TEM görüntüleri ..	28
Şekil 23. Pt/Co ₃ O ₄ nanopartikülleri temsili TEM görüntüleri ve EDX haritalama (Akbayrak <i>et al.</i> 2021)	29
Şekil 24. Pt/SiO ₂ nanokatalizörünün farklı büyütmelemlerde alınmış temsili TEM görüntüleri (Hu <i>et al.</i> 2015)	29
Şekil 25. Rh/nanoseryum nanokompozitinin farklı büyütmelemlerde alınmış görüntüleri (a, b), STEM-EDXharitalama görüntüleri (d, e, f, g) (Özhava <i>et al.</i> 2018)	30
Şekil 26. CuPd NP'lerin TEM görüntüsü ve boyut histogramı (iç metin); (b) tek bir CuPd NP'nin HRTEM görüntüsü; (c) Cu ve Pd dağılımları tek bir CuPd NP'nin enine kesit hattı profilleri boyunca bileşenler; (d) CuPd NP'lerin yüksek büyütmeleli STEM görüntüsü; EDX elementi dört ayrı CuPd NP içindeki Cu (e) ve Pd (f) konsantrasyonları için haritalar	31
Şekil 27. Laboratuvar Şartlarında Sentezlenmiş Mezogözenekli Grafitik Karbon Nitrür	35
Şekil 28. AB metanolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem(Saygın 2018).	36
Şekil 29. Kolloidal Pt nanopartikülleri.....	37
Şekil 30. Pt-Vulcan katalizörünün 50 ve 20 nm altında alınmış TEM görüntüleri.....	38
Şekil 31. Pt-Vulcan katalizörüne ait XRD kırınım deseni	38
Şekil 32. Pt/Vulcan katalizörünün XPS genel (a) ve iç-kabuk spektrumları (b)Pt 4f (c) C 1s..	39
Şekil 33. Farklı destek malzemelerinin Amonyak-Boran metanolizindeki etkinlikleri.....	40
Şekil 34. Farklı miktarlarda Pt-Vulcan katalizörü eşliğinde 25°C'de 100 mM AB metanolizinden üretilen hidrojen gazının zamana karşı grafiği	41
Şekil 35. ln [hız] değerlerine karşı ln[katalizör] değerleri	41
Şekil 36. Pt-Vulcan katalizörü eşliğinde 25°C'de farklı derişimlerde AB metanolizinden üretilen hidrojen gazının zamana karşı grafiği.....	42
Şekil 37. ln [AB] derişimine karşı ln [hız] grafiği	42
Şekil 38. Pt-Vulcan katalizörü eşliğinde farklı sıcaklıklarda 100 mM AB metanolizinden üretilen hidrojen gazının zamana karşı grafiği.....	43
Şekil 39. ln kgözlenen'e karşı 1/T grafiği	43
Şekil 40. Pt-Vulcan katalizörünün 5 çevrim boyunca etkinliği.....	44
Şekil 41. Pt-Vulcan katalizörünün 5 çevrim metanoliz reaksiyonu sonrasında alınan TEM görüntüsü.....	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CH ₄	Metan
CH ₃ OH	Metanol
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
CoCl ₂	Karbonil diklorür (Fosgen)
CoFe ₂ O ₄	Kobalt ferrit
Co ₃ O ₄	Kobalt (II,III) oksit
E _a	Aktivasyon Enerjisi
Fe	Demir
HNBH	İminoboran
H ₂	Hidrojen
H ₂ NBH ₂	Aminoboran
H ₃ NBH ₃	Amonyum Boran
K	Kelvin
KB	Ketjen Black
K _{gözlenen}	Gözlenen Hız Sabiti
MeH ₂ NBH ₃	Metilamin-boran
Me ₂ HNBH ₃	Dimetilamin-boran
mpg-C ₃ N ₄	Grafitik Karbon Nitrür
NP	Nanopartikül
O	Oksijen
OH	Hidroksit
Pd	Paladyum
Pt	Platin
Pt(acac) ₂	Platin(II) asetilasetonat
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
RhCl ₃	Rodyum(III) klorür
Ru	Rutenyum
RuCl ₃	Rutenyum(III) Klorür
SiO ₂	Silisyum dioksit (Silika)

Kısaltmalar

AB	Amonyak Boran
AC	Aktif karbon
DMF	N;N Dimetilformamid
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
iGO	İndirgenmiş grafen oksit
KB	Ketjen Black (Karbon Karası)
MIL-101	Metal-organik Kafes (MOF)
NC	Nanokompozit
nm	Nanometre
NP	Nanopartikül
OAm	Oleyilamin
ODE	Oktadesen
SEM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TOF	Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X ışınları fotoelektron spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X ışınları kırınımı spektroskopisi)

GİRİŞ

Enerji, yaşamın devam ettirilebilmesi ve günlük hayatın sürdürülebilirliği için vazgeçilmez bir kaynaktır. İnsanoğlunun başlangıcından beri var olan enerji, toplumların değişimi için sürekli geliştirdikleri ve kullandıkları en temel kaynaklardan birisi olmuştur. Öte yandan teknolojik gelişmeler ve modern hayatın getirdiği hayat tarzı enerjiyi hayatımızın vazgeçilmezi haline getirmiştir. Nitekim modern toplumların enerji olmaksızın hayatta kalmasının imkânsız olduğu belirtilmektedir (Acar 2008). Günümüz şartlarında geleneksel enerji kaynaklarının tükendiği, çevrede yarattığı tahribat ve gelişen teknolojiye ayak uyduramadığı göz önüne alındığı zaman yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi bir kat daha artmaktadır. Bu bağlamda yeşil enerji veya temiz enerji olarak da adlandırılan yenilenebilir enerji kaynakları geleceğimiz için hayati öneme sahip olmaktadır. Bilindiği üzere doğada mevcut olan bu enerji kaynakları tükenmeyen kaynaklar olmakta ve üretimleri sırasında da doğaya herhangi bir zararları bulunmamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında son zamanlarda en fazla dikkat çeken alternatif enerji kaynaklarından birisi hidrojenidir.

Birim başına düşen enerji hacmi yüksek olan ve doğada en fazla bulunan hidrojen elementi renksiz, kokusuz, tatsız ve zehirsizdir. Doğada bileşikler halinde bulunan hidrojen, yakıt hücrelerinde çalışan evrendeki en bol gazdır (Tutar ve Eren 2011). Bunun yanı sıra su, bu enerjinin yeryüzünde en çok bulunan bileşiğidir. Hidrojen, doğal ortamda çok fazla miktarda bulunmasına rağmen serbest bir şekilde bulunmadığı için doğal bir enerji kaynağı olarak kabul edilmemektedir. Fakat hidrojen elementi çok farklı hammaddelerden üretilebilmekte ve üretimi sırasında bazı dönüştürme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Bu elementten üretilen enerjinin doğayı kirletici herhangi bir negatif özelliği bulunmamakta, ancak üretimi yüksek maliyetli olduğu için enerji üretimi rahatlıkla sağlanamamaktadır. Fakat diğer yakıtlara nazaran daha pahalı olmasına rağmen hidrojenin gelişen teknolojilere paralel olarak enerji kullanımı açısından uzun dönemde daha önemli bir yere sahip olması beklenmektedir. Ayrıca bu enerji maliyetinin düşürülmesi bugün bu alanda yapılan birçok çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır (Çelik 2012). Hidrojen enerjisinin avantajları;

- Doğal bir yakıt olmayan Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından faydalanılarak fosil yakıtlar, biyokütle ve su gibi değişik hammaddelerin kullanılmasıyla oluşan sentetik bir yakıttır.

- Hidrojen herhangi bir enerji kaynağı (yenilenebilir enerji kaynakları da dâhil) kullanılarak üretilmektedir.
- Hidrojenin solar enerjiden doğrudan üretim süreçlerinin geliştirilmesinin yanı sıra elektrik üretilerek de kullanılabilir. Hidrojen birincil enerji kaynaklarını korumakta ve fosil yakıtlardan ortalama %39 daha verimli olmaktadır.
- Hidrojen gaz, sıvı veya metal hibrit şeklinde depolanabilmektedir.
- Hidrojen birçok durumda elektrikten daha verimli ve ekonomik olmakta ve tankerler ya da boru hatları kullanılarak büyük mesafeler taşınabilmektedir (Ün 2007).
- Hidrojen üretilirken, taşınırken, depolanırken ve son kullanım esnasında çevreye zararlı bir etkisi yoktur. Hiçbir kirletici üretmez ve kullanımı çok temizdir.
- Yüksek kullanım verimi ve çevresel hasarlar düşünüldüğünde en düşük etkin maliyete sahip enerji sistemi solar hidrojen enerji sistemleridir.
- Sera gazları emisyon oranı sıfır olduğu için küresel ısınmaya neden olabilecek sera gazlarının azaltılmasında önemli rol oynamaktadır.

Bu avantajlarının yanında hava ile karıştığı zaman düşük konsantrasyonlarda bile yanabilmesi ve sıvı formda depolanmasının zor olması ve buna bağlı olarak düşük sıcaklıklar gerektirmesi (Mutlu 2013) bu enerji kaynağının dezavantajları arasında yer almaktadır.

Belirtilen birçok avantajından dolayı hidrojenin geleceğin enerji kaynağı olacağına dair fikirlerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Hidrojenin geleceğin yakıt tercihi olacağı, motorlu araçların ve güç gerektiren tesislerin hidrojen enerjisi ile çalışacağı son yıllarda araştırmacıların üzerinde durduğu konular arasında yer almaktadır. Bu bağlamda bazı araştırmacılar Hidrojen ekonomisinin çevre ve enerji sorunlarını çözecek tek yol olduğunu öne sürmektedirler. Hidrojen ekonomisi, hidrojenin üretilmesi ile kullanılmasının yanında depolama, ambalajlama, taşıma ve dağıtım gibi konuları da içirmektedir. Hidrojen ekonomisinde hidrojen gazının üretilmesi için geleneksel enerji kaynakları ile biyokütleler kullanılmaktadır. Hidrojenin üretilmesi ve dağıtılması ise hidrojen ekonomisinin önündeki en büyük engel olarak görülmektedir. Hacimsel ısı değerinin düşük olması, doğada saf halde bulunmaması, taşınması ve stoklanması için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyması, taşınması için mevcut boru hatlarının kullanılmasının teknik olarak mümkün olmaması gibi nedenlerle taşınması ile depolanması güvenli ve ekonomik olmamaktadır. Ancak hidrojenin üretildiği yerlerde tüketilmesi yani son kullanıcıya satış noktalarında üretilmesi halinde kullanılabilir olmaktadır. Kısacası yüksek maliyetler, hidrojeni kullanabilmek için ihtiyaç

duyulan ekipmanlara yapılacak yatırımların maliyetinin yüksek olması ve birbiriyle rekabet halindeki enerji depolama alternatifleri hidrojen ekonomisinin gelişmesine ve kullanılmasına engel olan konular arasında yer almaktadır. Bu bağlamda düşünüldüğü zaman hidrojenin yüksek oranda depolanması için yeni alternatif yolların bulunması gerekmektedir.

Hidrojen

Hidrojen (H_2), çoğunlukla dünyamızda su ve organik bileşiklerde bulunan, evrendeki en bol elementtir (Gielen *et al.* 2019). Ayrıca çekirdeğe bağlı tek bir negatif yüklü elektron ve tek bir pozitif yüklü protondan oluşan, renksiz, kokusuz ve yanıcı olan, en hafif ve en basit element olarak tanımlanmaktadır (Rivkin and Buttner 2015). Hidrojenin Atom numarası 1, Atom ağırlığı 1.00794'dir. Atom ağırlığı 1.008'e yuvarlanmış ve bu atom ağırlığı (1.008) nedeniyle ABD'de 8 Ekim (10.08) Ulusal Hidrojen ve Yakıt Hücresi Günü olarak kabul edilmiştir. Bu etkinlik teknolojilerin bugün ve gelecekte sahip olduğu engin potansiyelin yanı sıra yakıt hücresi ve hidrojen teknolojileri konusunda farkındalık yaratmak için ilk olarak Fuel Cell and Hydrogen Energy Association tarafından tanınmıştır.

Hidrojen 200 yıldan fazla süredir bilinen bir elementtir. 16. yüzyılın başlangıcında İsviçreli bilim adamı Paracelsus sülfürik asit ve demir arasında meydana gelen bir reaksiyon sonucunda gaz açığa çıktığını keşfetmiş ve yine İsviçreli bilim adamı Myelin 17. yüzyılda bu gazın yanıcı olduğunu tespit etmiştir (Furat Dawood *et al.* 2020). 1971 yılında Robert Boyle demir tozu ve seyreltik asit arasındaki reaksiyon sonucunda hidrojen üretmiş (Rivkin and Buttner 2015), fakat 1776 yılında Henry Cavendish hidrojeni benzersiz bir madde olarak tanımlamış ve Londra Kraliyet Derneği'ne yazdığı bir makalede önemli bulguları paylaştığı için hidrojenin kâşifi olarak adlandırılmıştır (Rivkin and Buttner 2015; Furat Dawood *et al.* 2020). Antoine Lavoisier 1783'te yeniden hidrojen elementini üretmiş ve 1788 yılında Yunanca "hidro (su)" kökeninden türetilen hidrojen (hydro-genium) adını bu elemente vermiştir (Boudellal 2018). 1800 yılına gelindiğinde İngiliz bilim adamları Nicholson ve Carlisle hidrojen üretmek için ilk kez suyun hidrolizi yöntemini kullanmışlardır (Furat Dawood *et al.* 2020; Boudellal 2018). 1838'da İngiliz bilim adamı Sir William Robert Grove yakıt hücrelerinden üretilen ilk hidrojeni geliştirmiş (Rivkin and Buttner 2015) ve 1898 yılında hidrojen James Dewar tarafından sıvılaştırılmıştır (Boudellal 2018). Alman Kont Ferdinand von Zeppelin 1900 yılında hidrojen gazının kaldırma kuvvetinden faydalanarak havalanan bir balon icat etmiş ve Atlantik'i geçmek için kullanılan hava gemileri 1920'ler ve 1930'larda kullanılmaya başlanmıştır. ABD'de uzay araştırmalarını izlemek için 1958 yılında kurulan NASA hidrojen kullanımına büyük tarihsel katkılar sağlamış, hidrojeni yakıt olarak kullanmış ve 1961 yılında dünyanın en büyük sıvı hidrojen kullanıcısı olmuştur. İlk uzay mekiği 1981

yılında fırlatılmış ve Sovyetler Birliği 1988’de dünyanın ilk jet motorlu uçağı olan ve sıvı hidrojen yakıtı kullanan TU-155 isimli hava aracını kullanmıştır (Furat Dawood *et al.* 2020). Hidrojen, özellikle 6 Mayıs 1937’de hava gemisindeki 97 yolcudan 35’inin ölümüne neden olan Hindenburg faciası ile birkaç kaza ve son derece yanıcı doğası nedeniyle genellikle tehlikeli olarak kabul edilmiştir (Liu *et al.* 2017).

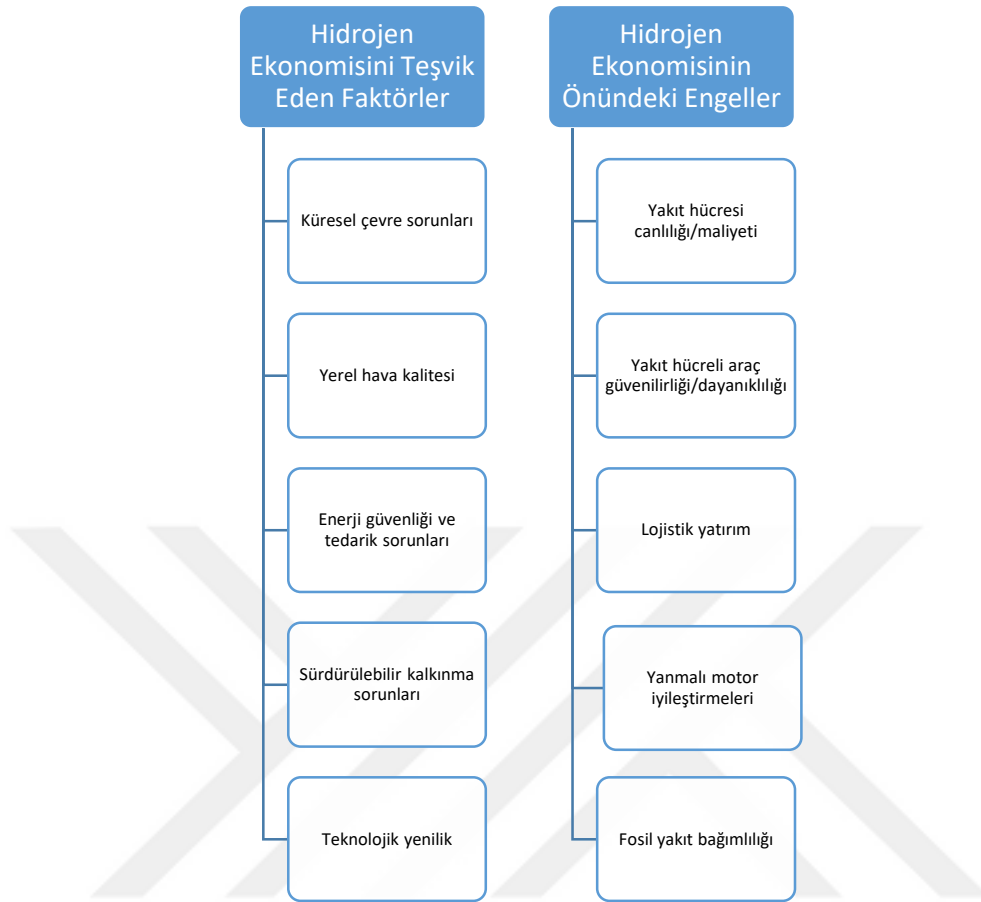
Hidrojen Ekonomisi

Enerji, sanayide ve tarımda verimliliğı artırmak amacıyla kullanılan bir metadır. Bir ülkenin enerji tüketimindeki artış, o ülkenin sosyoekonomik kalkınması üzerinde olumlu rol oynar. Bununla birlikte, enerji endüstri ve teknolojik gelişmeleri de büyük ölçüde etkilemektedir. Küresel istikrar ve barışı sağlayabilmek için düşük maliyetli ve temiz yakıtın temini önem arz etmektedir. 1990’lı yıllarda dünyada fosil yakıt kıtlığı ve kirlilikle büyük mücadeleler verildi. Ayrıca teknolojik gelişmeler, artan dünya nüfusu ve artan yaşam standartları dünyanın enerji ihtiyacının da artmasına sebep olmaktadır. Bütün bu etkenler göçlere, açlığa, çevre sorunlarına, hastalıklara, enerji ve doğal kaynak kaygılarına, teröre ve savaşlara sebebiyet vermektedir. Bu gibi durumlar göz önünde bulundurulduğunda özellikle son zamanlardaki dünya istikrarının sağlanabilmesi için alternatif enerji stratejilerinin araştırılması önemli hale geldi. Çevreye uyumlu olmaları alternatif enerji kaynaklarının en önemli özelliğidir. Hidrojende bu özelliğıyle yakın gelecekte en çok tercih edilen enerji taşıyıcılarından biri olacaktır. (Midilli *et al.* 2005)

Hidrojen enerjisi kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarının hızlı bir şekilde tükenmesi ve çevreye herhangi bir zararının bulunmamasından dolayı geleceğın enerjisi olarak telaffuz edilmektedir. Güvenli bir şekilde ve kolayca taşınabilmesi, taşınması sırasında enerji kaybının çok az olması, karbon içermemesi, kolaylıkla diğer enerji kaynaklarına (ısı, elektrik ve mekanik) dönüşebilmesi, temiz, ekonomik, hafif ve tükenmez bir kaynak olması açısından büyük öneme sahip olmaktadır. Hidrojen üretiminin uzun bir süre içerisinde gelişmesiyle birlikte dünyada petrol ve kimya sanayine bağılı olan ve gün geçtikçe büyüyen bir hidrojen ekonomisi söz konusu olmaktadır. Bu bağlamda ısıtmada, ulaşımda ve elektrik üretiminde kömür, petrol ve doğal gazın yerini alabilecek tek alternatif olduğu ileri sürülmektedir (Kılıç 2009).

Küresel ısınmanın en önemli sebeplerinden birisi olan karbon salınımının azaltılması için motorlu araçların ve birçok güç tesisinin hidrojenle çalışması gerektiğı enerji tahmincilerinin üzerinde durduğu en önemli konulardan birisidir. Hidrojen ekonomisi olarak da adlandırılabilir bu ekonomiye geçmenin en önemli sebepleri arasında iklim değışiklikleri,

ozon tabakasının delinmesi, oksijenin azalması, havanın kirlenmesi, asit yağmurları, çevrenin kirlenmesi ve nüfus artışına paralel olarak toplum ve sağlık problemleri yer almaktadır.



Şekil 1. Hidrojen ekonomisinin gelişimini destekleyen ve karşı çıkan faktörler (Midilli *et al.* 2005)

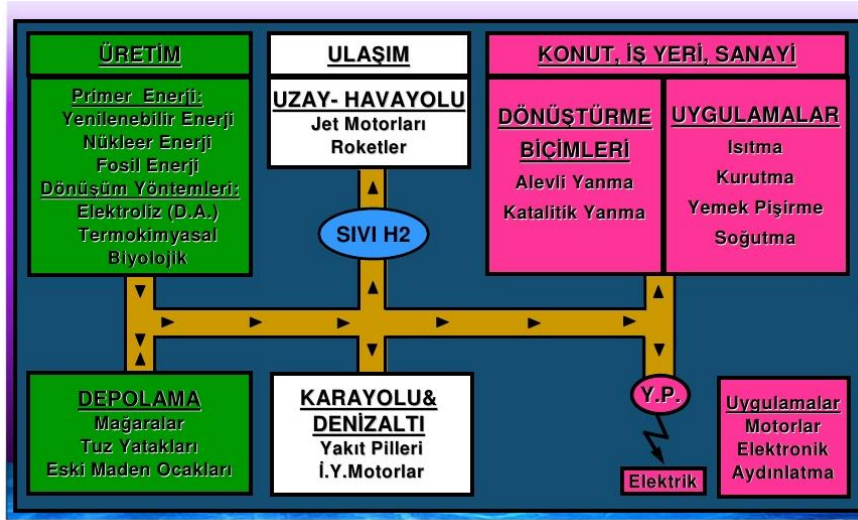
Yeni olmayan ve ilk olarak 20. Yüzyılın ortalarında ulusal ekonomiyi sürükleyen önemli bir kaynak olarak ortaya çıkan hidrojen ekonomisi kavramı, büyük ölçekli nükleer elektrik enerjisi üretme kapasitesinin kabulünde tamamlayıcı bir rol oynamıştır. Sürdürülebilir kalkınmaya ulaşma ve küresel ısınmanın doğurduğu kaygılar hidrojenin yakıt olarak kullanımına olan ilgiyi oldukça artırmıştır (Fanchi 2005). Hidrojen ekonomisi ile ilgili ilk olarak 1974 yılında düzenlenen Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı (THEME) sırasında hidrojen enerjisinin kullanılabileceği konusunda görüş birliğine varılmış ve bu konuda resmi bir kuruluşun gerekli olabileceği konusu tartışılmıştır. Bu tartışma sonucunda Uluslararası Hidrojen Enerjisi Kurumu aynı yılın sonlarına doğru kurulmuş ve aktif olarak çalışmaya başlamıştır (Veziroğlu 2000).

Hidrojen ekonomisinin ülkemiz açısından faydalarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Fosil yakıtlardan ziyade diğer yakıtlardan da hidrojen üretilmesi ülkeleri petrol bağımlılığından kurtaracaktır.

- Fosil yakıtların kullanılması ile teşvik edilen sera gazı emisyonları azaltılacaktır.
- Fosil yakıtlar kullanan araçlar, güç santralleri ve diğer kaynaklardan kaynaklanan duman ve zehirli atıklar azaltılarak hava kirlenmesinin önüne geçilecektir.
- Enerji verimliliği artırılacaktır.

Hidrojen ekonomisi üretim, depolama, taşıma ve dağıtım aşamalarından meydana gelmektedir (Şekil 2).



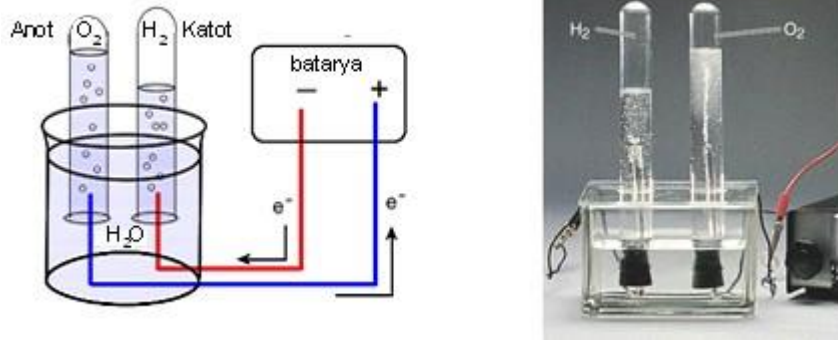
Şekil 2. Hidrojen ekonomisi (Ural and Karaca 2016)

Hidrojen Üretim Yöntemleri

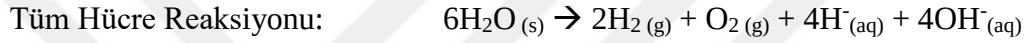
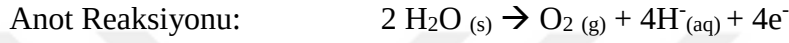
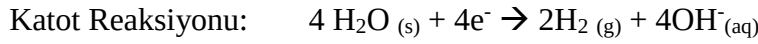
Hidrojen sentetik bir yakıt olup fosil yakıtlar, su ve biyokütle gibi birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Günümüzde üretilen hidrojenin %95'i fosil yakıtlardan sağlanmakta ve kömür gazlaştırma, metan gazının kısmi oksidasyonu ve doğal gazın buhar reformasyonu hidrojen üretim yöntemleri arasında öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra elektroliz ve biyokütle gazlaştırması kullanılan diğer yöntemler olmaktadır.(Öztürk 2009)

Elektroliz ile hidrojen üretimi

Elektroliz yönteminde pozitif ile negatif yüke sahip iki elektrot elektrolitli su çözeltisinin içerisine yerleştirilmekte ve akım voltajı elektroliz hücresine doğru uygulandığından oksijen gazı pozitif yüklü elektrotta (anot), hidrojen gazı ise negatif yüklü elektrotta (katot) birikmektedir. Çözelti içerisinde bulunan elektrolit negatif hidroksil iyonlarına (alkalin) veya pozitif hidrojen iyonlarına (asit) sahip olabilmektedir. Verimli ve basit bir yöntem olarak bilinmekte, fakat bu yöntemle hidrojenin yalnızca %4'ü elde edilebilmektedir (Öztürk 2009).

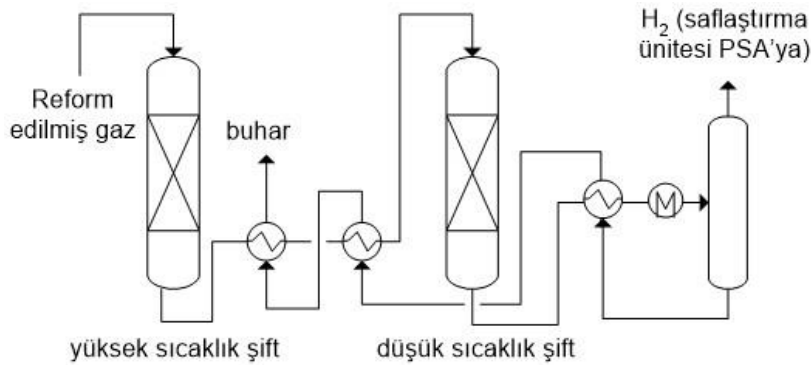


Şekil 3. Suyun Elektrolizi

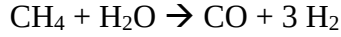


Doğalgazın buhar-metan reformu

Bu yöntemle yeryüzünde üretilen hidrojenin yaklaşık yarısı üretilmekte ve çok az da olsa çevreye verdiği zarar bu yöntemin kullanılmasına engel teşkil etmektedir. Doğalgazın buhar reformasyonu doğalgazın kolay bulunabilmesi ve düşük maliyete sahip olması nedeniyle hidrojen üretimindeki en uygun yöntem olarak bilinmektedir. Doğalgazın buhar reformasyonu yöntemi ile katalizör ile olan iletişimi engellemek için doğalgaz desülfürize edildikten sonra reformatöre gönderilmektedir. Daha sonra doğalgaz katalitik konvertör içerisinde buhar ile tepkimeye girmekte ve hidrojen açığa çıkmaktadır. Tepkimede yan ürün olarak CO (karbonmonoksit) oluşmaktadır. Bu yöntemde %72-85 arasında bir oranla hidrojen üretilmekte ve arta kalan %15-28 arasındaki oran ise yakıt olarak kullanılmaktadır (Öztürk 2009).



Şekil 4. Karbon monoksit şift prosesi akım şeması



Su-gaz deęişim reaksiyonu: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Reaksiyon sonucunda karbonmonoksit (CO) ve hidrojen (H₂) ortaya çıkmakta ve bunu takiben su-gaz değişim reaksiyonuyla birlikte ise %95-99 saflığa sahip H₂ oluşmaktadır. Üretilen hidrojenin yarısı sudan ve geriye kalan %50'si ise metandan gelmektedir.

Kömürün gazlaştırılması

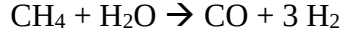
Kömürün gazlaştırılması, proliz ve kömür gazlaştırma olmak üzere iki aşamadan meydana gelen bir prosestir. İlk aşama da düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerin 300-500 °C'deki sıcaklıklarda meydana gelmesi ele alınmaktadır. Ele alınan bu komponentler genel olarak katran ve yoğunlaşamayan gazlar olmaktadır. Kömür gazlaştırma reaksiyonları yanma ve gazlaşma proseslerinin bilinen sıcaklıklarda prolizine göre oldukça yavaş olmaktadır. Gazlaştırmada ilk olarak toz haline getirilen kömür su ile karıştırılarak çamur oluşmakta ve bu çamur ise saf oksijen ile gazlaştırmaya terk edilmektedir (Çiftçi 2015).

Termokimyasal üretim

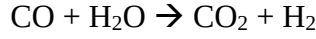
Termokimyasal olarak hidrojen üretebilmek için su ve birkaç kimyasal örütün tepkimeye sokulması gerekmektedir. Su molekülü yaklaşık 1700 °C'lik bir ısı ile atomlarına ayrılmaktadır. Yüksek sıcaklıklara ulaşabilmek için bir ayna düzeneği kurulmakta ve güneşten gelen ışınlar bu düzeneden yansyarak seramik membrana ulaşmaktadır. Böylece suyun ayrıştırılması sağlanmış olmakta ve oluşan diğer gazlar ise ya membran üzerinde tutulmakta ya da membran üzerinde ayrılmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı olarak ise hala yüksek sıcaklıklara dayanıklı seramik membranların bulunmaması gösterilmektedir (Çiftçi 2015).

Biyokütlenin pirolizi

Proliz, oksijensiz bir ortamda biyokütlenin ısıtılarak sıvı yağ, katı organik kömür ve gaz muhtevalı bileşiklere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Proliz ise düşük proliz ve hızlı proliz olarak sınıflandırılabilen ve genelde ürünlerin organik kömür olmasından dolayı hızlı proliz yöntemi tercih edilmektedir. Hızlı proliz işleminde ürünler katı (inert materyaller ve saf karbon materyaller), sıvı (asetik asit, metanol ve aseton) ve gaz (CO₂, CO, CH₄ ve H₂) halde bulunabilmektedir.

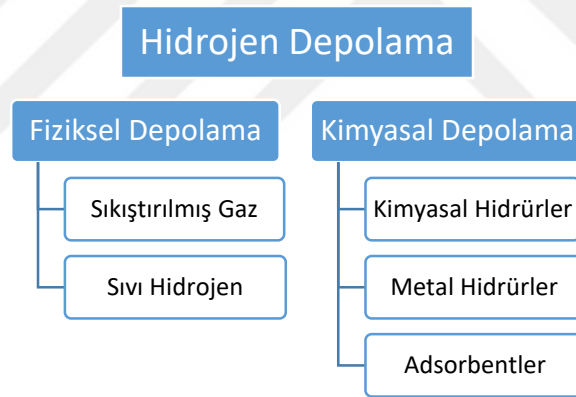


Aynı zamanda hidrojen üretimini artırmak için suyun gaza dönüştürülmesi gerçekleştirilebilmektedir (Öztürk 2009).



Hidrojen Depolama

Hâlihazırda kullanılan yakıtlar arasında kalori bakımından en zengin yakıt olan hidrojenin hafif olması nedeniyle güvenilir bir şekilde taşınamaması ve etkili bir biçimde depolanamaması bu enerjiye geçiş aşamasındaki en önemli sorunlar arasında yer almaktadır. Bu bağlamda günümüz şartlarında yüksek oranda hidrojen depolamak için henüz uygun bir yöntem geliştirilememiş olması, bu konudaki çalışmaların önemini bir kat daha arttırmaktadır. Hidrojen genel olarak fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde depolanabilmektedir. Fiziksel olarak depolama yüksek basınç altında sıvı veya gaz halinde, kimyasal olarak depolama ise metal ve kimyasal hidrürler şeklinde yapılabilmektedir.



Şekil 5. Hidrojen depolama yöntemleri

Fiziksel olarak hidrojen depolama

Sıkıştırılmış gaz halinde depolama

Hidrojenin gaz olarak depolanabilmesi, 1 gram hidrojen gazının atmosferik basınç altında 11 litre hacim kaplamasından dolayı çok yüksek miktarda basınç ve hacim gerektirmektedir. Genellikle 50 litrelik tanklarda depolanabilen hidrojenin, çok hafif olduğu için hacimsel enerji yoğunluğu oldukça düşük olmaktadır. Bu nedenle yüksek basınç sebebiyle depolama tankları çok ağır olmakta ve bu durum hidrojenin taşınmasını olumsuz yönde etkilediği gibi aynı zamanda hidrojenden alınacak verimi de oldukça düşürmektedir. Kompozit

malzemelerin tank malzemesi olarak kullanılması ile ağırlık olarak %1-7 civarında hidrojenin depolanabilmesi mümkünken, bu oran %11,3'e kadar çıkarılabilmektedir (Sabaz 2018).

Sıvı halde depolama

Hidrojenin fiziksel olarak depolanmasında kullanılan bir diğer yöntem gazın daha düşük sıcaklıkta ve izolasyonlu tanklarda sıvı halde depolanmasıdır. Bu yöntemle yapılan depolama hem yüksek maliyetlere sahip olması ve hem de çok yüksek basınçlara ihtiyaç duyması nedeniyle kullanım bakımından büyük riskler taşımaktadır. Hidrojeni sıvılaştırmak için çok düşük sıcaklık değerlerine (-252 °C) düşürmek gerekmekte ve bu durumda gereken enerji hidrojenin elde edilecek yakıt enerjisinin %28'i civarında olmaktadır (Sündü 2018).

Kimyasal olarak hidrojen depolama

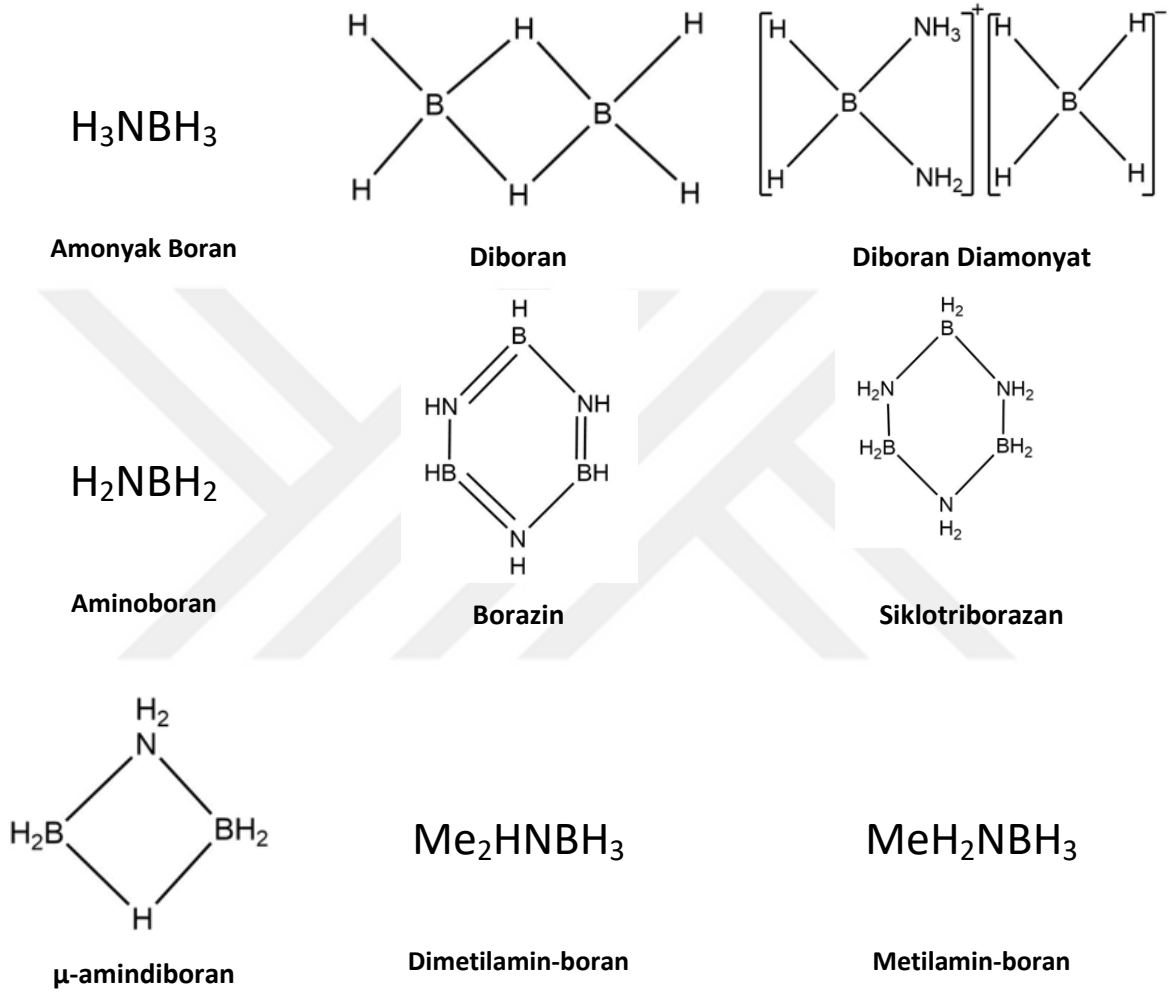
Hidrojenin depolanmasının en etkili yöntemlerinden birisi kimyasal hidrojen depolama yöntemidir. Yani hidrojenin kimyasal bir bileşik ile kovalent bağ kurmasıdır. Hidrojenin taşınması ve özellikle depolanması üzerine yeni yöntemlerin geliştirilebilmesi için yürütülen çalışmalar artarak devam etmesine rağmen henüz istenilen düzeyde ve düşük maliyetlere sahip bir depolama malzemesi geliştirilememiştir.

Kimyasal olarak hidrojen depolama yöntemleri

Metal hidrürler

Yüksek hacimsel yoğunluğuna ek olarak güvenli ve hacim açısından verimli bir depolama yöntemidir. Direkt olarak kimyasal adsorpsiyon ve suyun elektrokimyasal olarak bozunması olmak üzere metal hidrür oluşturmak için iki yaklaşım vardır. Metal hidrürler çözücü olarak metal atomları ve çözünen olarak hidrojen atomlarından oluşur. Metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasitesi; hücre hacmi, faz bolluğu, bazı absorpsiyon desorpsiyon kinetik basamaklarının bileşimine ve kristal hallerine, tanecik boyutu gibi farklı parametrelere bağlıdır. Metal hidrürler, katı hal hidrojen depolama sistemleri için çok iyi kimyasal bileşiklerdir. Düşük absorpsiyon veya desorpsiyon sıcaklıkları, düşük maliyet, yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama yoğunlukları, oksidasyona karşı iyi direnç ve tersinirlik özelliği gösterme, döngüsellik, hızlı kinetik, reaktivite ve makul termodinamik stabilite göstermeleri için sentezlenmesi için pek çok sayıda çalışma yürütülmektedir. Metal hidrürler daha çok 1A ve 2A grubunda yer alan alkali ve toprak alkali metallerinin hidrojen ile oluşturduğu bileşiklerdir(Zhang *et al.* 2015; Rusman *et al.* 2016) Kompleks hidrürler: Çok fonksiyonlu metal borhidrür, nano-gözenekli hidrürler, alanatlar, amitler, anyonların yer değiştirmesinden (süstitüsyon) oluşan gruptur (Ren *et al.* 2017) Kompleks hidrürler, metal hidrürlere nazaran

daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler (Staubitz *et al.* 2010) AlH_3 , BH_3 ve NH_3 gibi hafif ve daha kovalent (ortak bağlı) hidrürler yüksek enerji yoğunluklarına sahiptirler ancak güvenli bir şekilde bulundurmamak zordur ve araçlarda tekrar hidrojenlenebilirlikleri ile ilgili dikkat çekici olan çok stabil olan B, Al ve N_2 gibi elementlere bozunurlar. Bu sınıfta yer alan malzemeler, elektropozitif karşı iyon ve hidrojenin kovalent olarak bağlandığı eşgüdüm kompleksi ile daha kolay ve uygun kararlı katı bileşiklerdir (Ley *et al.* 2014)



Şekil 6. B-N bileşiklerinin farklı formları (Stephens *et al.* 2007)

B-N bileşikler gravimetrik ve hacimsel olarak yüksek hidrojen depolama kapasitesi gösterirler ve genellikle düşük sıcaklıklarda hidrojen(H_2) salınımları başlamaktadır. Hidrojen salınım miktarı safsızlıklarına göre farklılık gösterebilmektedir. Bununla birlikte, bunların hepsi bozunmuş kalıntıda stabil bor nitrürlerin oluşmasından dolayı limitli bir geri dönüşüm özelliğine sahiptir (Jepsen *et al.* 2014)

Tablo 1. Hidrojen Depolamada Kullanılan B-N Bileşikleri, Gravimetrik ve Hacimsel H₂ Yoğunlukları, Bozunma Sıcaklıkları ve Safsızlıkları (Jepsen *et al.* 2014)

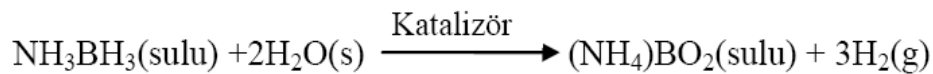
Bileşik	Yoğunluk		Bozunma sıcaklığı, °C (T ₁)	Safsızlık
	% ağı. H ₂	g H ₂ /L		
LiBH ₄	18.5	122.5	380	Gözlenmemiş
α- Mg (BH ₄) ₂	14.9	117	250	Gözlenmemiş
Mg (BH ₄) ₂ .2NH ₃	16.0	130	150	NH ₃
Li ₂ Al(BH ₄) ₅ .6NH ₃	17.6	151	75	NH ₃ (> %99 H ₂)
Al(BH ₄) ₃ .6NH ₃	17.4	150	130	NH ₃ (%95 H ₂)
Zn(BH ₄) ₂ .2NH ₃	10.8	135	90	Gözlenmemiş
NH ₄ BH ₄	24.5	151	85	B ₂ H ₆ , B ₃ N ₃ H ₆ , NH ₃
NH ₃ BH ₃	19.4	144	108	B ₂ H ₆ , B ₃ N ₃ H ₆ , NH ₃
LiNH ₂ BH ₃	10.9	92	85	NH ₃
Mg(BH ₄) ₂ (NH ₃ BH ₃) ₂	17.4	137	75	B ₂ H ₆ , B ₃ N ₃ H ₆ , NH ₃
Li ₂ (BH ₄) ₂ NH ₃ BH ₃	19.0	138	105	B ₂ H ₆ , B ₃ N ₃ H ₆ , NH ₃

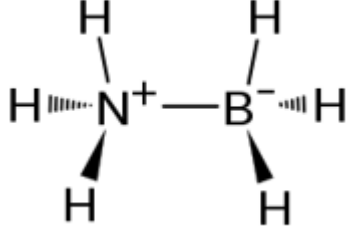
Amonyak Boran

Amonyak boran (AB), yanıcı ve patlayıcı olmayan beyaz renkli katı bir kristaldir. Kütlece %19,6 hidrojen içermektedir. Sudaki çözünürlüğü yüksek olduğu için sulu çözeltilerde uzun süre kararlıdır. Katı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmasının sebepleri arasında toksik olmaması ve molekül ağırlığının (30,87g/mol) olması yer almaktadır. Oda sıcaklığında uygun katalizörler eşliğinde 1 mol AB'den 3 mol H₂ gazı açığa çıkar. Termoliz, Dehidrojenlenme ve solvoliz (hidroliz ve metanoliz) yöntemleri ile AB'den H₂ gazı açığa çıkarılabilir (Staubitz *et al.* 2010)

Amonyak Boranın Katalitik Hidrolizi ile Dehidrojenasyonu

Hidroliz, bir bileşiğin su içerisinde çözünerek yapısının bozunmasıdır. Amonyak boranda bulunan 3 mol H₂ gazıda oda sıcaklığında hidroliz ile açığa çıkabilir (Xu and Chandra 2007)





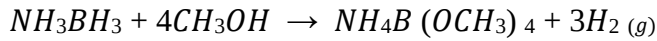
Şekil 7. Amonyak boranın molekül formülü ve laboratuvar ortamında çekilmiş görsel fotoğrafı.

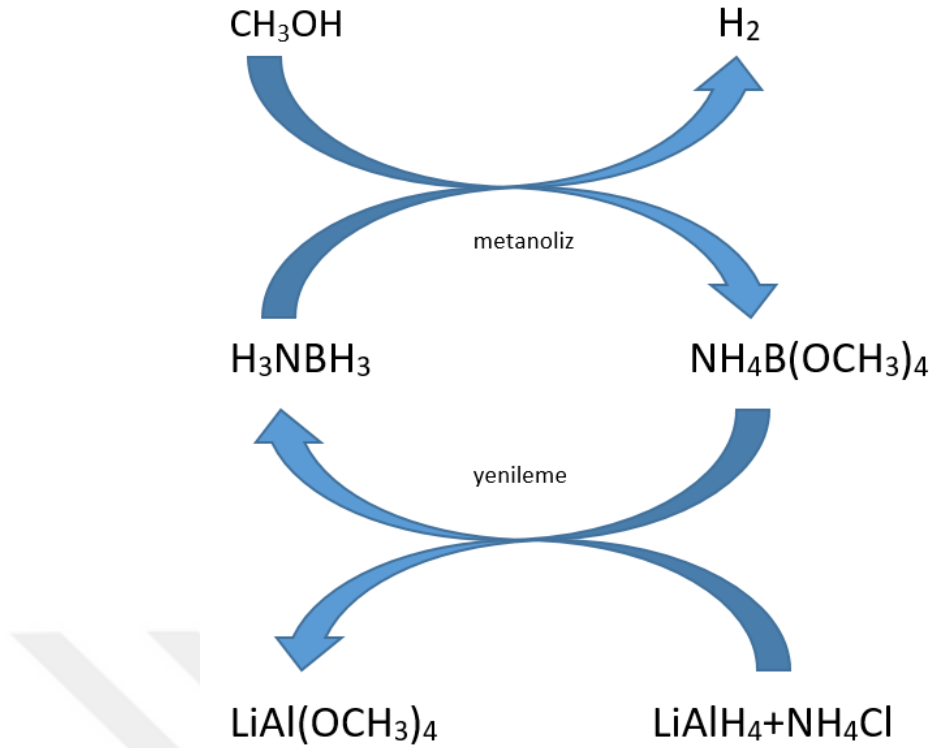
Metanoliz yönteminde uygun bir katalizör kullanımında AB 0 °C’de ve altında parçalanabilir. Metanoliz reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan amonyum tetrametoksiborat maddesi sayesinde AB geri dönüşümü daha basit olur. (Shu *et al.* 2012)

Metanoliz çalışmalarında literatüre çok önemli katkılar sağlamış Ramachandran ve arkadaşları 2007 yayınladıkları bu çalışmada PdCl₂, Pd/C, CoCl₂, RuCl₃ tuzları kullanılmıştır. Bu tuzlar arasın en yüksek aktiviteyi gösteren tuz RuCl₃ olarak tespit edilmiştir (Ramachandran *et al.* 2007).

Amonyak Boranın Katalitik Metanolizi ile Dehidrojenasyonu

Amonyak borandan katalitik metanoliz ile hidrojen üretimi hidrolizde olduğu gibi düşük sıcaklıklarda yürür. Hidrolize göre çok daha yeni bir çalışmadır. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizörler bu reaksiyonda da kullanılabilir. Metanolizin avantajı amonyak gazı açığa çıkamaz ve yan üründen amonyak boran geri kazanılabilir.





Şekil 8. AB'den metanoliz yöntemiyle hidrojen üretimi ve AB'nin yeniden üretimi (Özkar, 2020)

Geçiş Metal Nanopartikülleri

Nanomateriyaller, külçe metallere kıyasla üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları için son yıllarda nanoboyutlu malzemeler büyük bir ilgi görmektedir. Nanomateriyaller; yarı iletkenler, katalizörler, fotokatalizörler, manyetik malzemeler ve tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır.(Li *et al.* 2014). Metal NP'lerin, külçe metallerin etkinlik göstermediği katalitik tepkimelerde yüksek etkinlik ve seçicilik göstermeleri beklenir. (Schmid 1994). Parçacık boyutlarının küçülmesi ve bununla birlikte yüzeylerinde bulunan katalitikçe etkin atom sayısının artması tepkimelerde gösterdikleri yüksek katalitik etkinliğin oluşmasını sağlar. (Aiken and Finke1999).

Geçiş metal nanopartikülleri 1-10nm parçacık boyutuna sahip, çözelti içerisinde asılı halde bulunan taneciklerdir. Bu tanecikler 10nm'den küçük olan boyutları sayesinde külçe metallere kıyasla çok farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Katalizör olarak kullanılacak olan geçiş metal nanopartiküllerinin aşağıdaki özellikleri taşıyor olması gerekir.

- Parçacık boyutu 10nm'den küçük olmalı.
- Parçacık boyutunu ortalama sapması %15 'den az olmalı.
- Parçacıkların bileşimi kolaylıkla tanımlanabilmeli.
- Sentezlenmeleri tekrarlanabilir olmalıdır (Aiken et al. 1996).

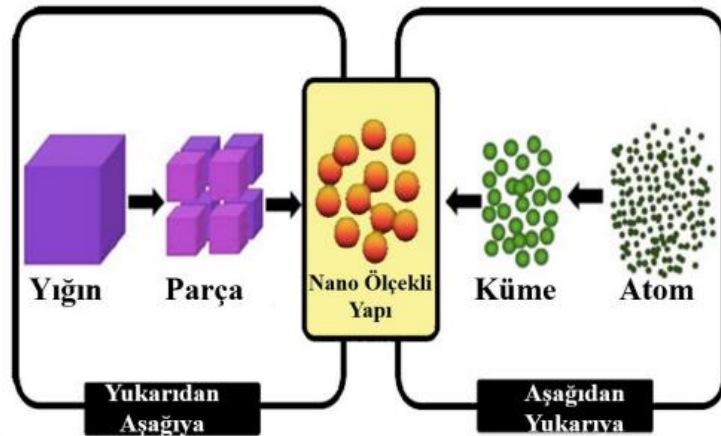
Geçiş metal nanopartikülleri parçacık boyutu olarak küçüldükçe ömürlerinde ve katalitik etkinliklerinde meydana gelen artış daha kullanışlı olmalarını sağlar.

Geçiş nanopartikülleri çözelti içerisinde kararlı değildir. Dolayısıyla sentez sırasında topaklaşmaya karşı kararlı hale getirmek için kararlılaştırıcı (stabilizer) ilave edilir. Bu şekilde karışım içinde asılı bir halde bulunabilirler (Aiken *et al.* 1999).

Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Son yıllarda, endüstriyel kimyasallara alternatif olarak geliştirilen nanomalzeme sentez yöntemleri daha fazla ilgi görmektedir. (Pati 2014) Nanoparçacık ihtiva eden ürünlere yönelik pazardaki büyümeyle birlikte, nanoparçacık sentezinin verimliliğindeki artışın önemli boyutta ekonomik ve çevresel etkiler doğurması beklenmektedir. (Reid and Reed 2016)

Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar; “Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “Top Down” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir.



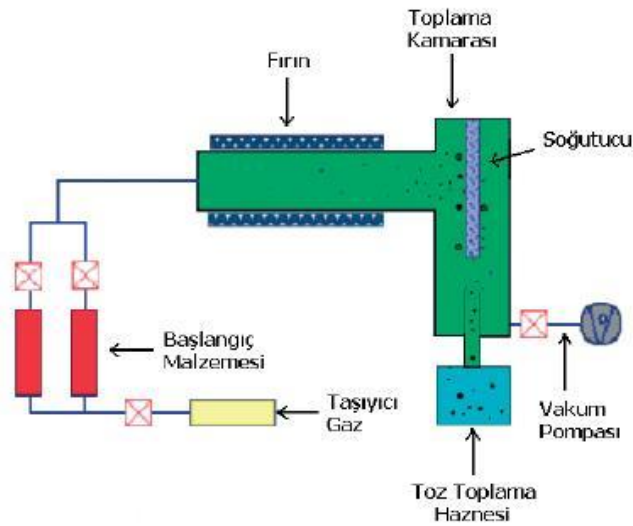
Şekil 9. Nanoteknolojide sentez yaklaşımları (Rawat 2015)

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı kapsamında olan yöntemler hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ya da kimyasal işlemler yardımıyla enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuttaki parçalara ayrılması esasına dayanmaktadır. Mekanik öğütme ve aşındırma yöntemi bu yaklaşımla çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnektir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı kapsamındaki yöntemler ise; kimyasal reaksiyonlar yardımıyla atomik ya da moleküler boyuttaki yapıları büyütürken partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi esasına dayanmaktadır (Gürmen and Ebin 2008).

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntem olan kimyasal buharlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994’de Almanya’da geliştirilmiştir (Zaki 2007).

Bu yöntemde kolaylıkla buhar fazına geçebilen hidrürler, karboniller, klorürler ve metalorganikler gibi bileşikler başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır (Markus 2007). Farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilebilmesinden dolayı hemen hemen her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretilmesi CVC yönteminin en büyük avantajıdır. Yöntemin bir diğer avantajı ise aglomera (yığıntı) olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk ya da içi boş partiküllerin üretilmesidir (Wang *et al.* 2003). Temelde gaz fazındaki malzemenin ısı olarak parçalanması ile partiküllere dönüşümüne dayanan bir yöntemdir. Uygulama şekli; ilk olarak başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği yere gaz akışı verilip reaktör (fırın) içine Ar, N₂ ya da He gibi inert gazlar yardımıyla taşınması ve burada ısı olarak parçalanması sağlanır. Bu esnada taşıyıcı gazlarla birlikte bileşiğin redüklenmesi için CH₄, CO ya da H₂ gazları da kullanılır. Farklı toz toplama yöntemleri kullanılarak ısı parçalanma sonucu oluşan nanopartiküller toplanır.

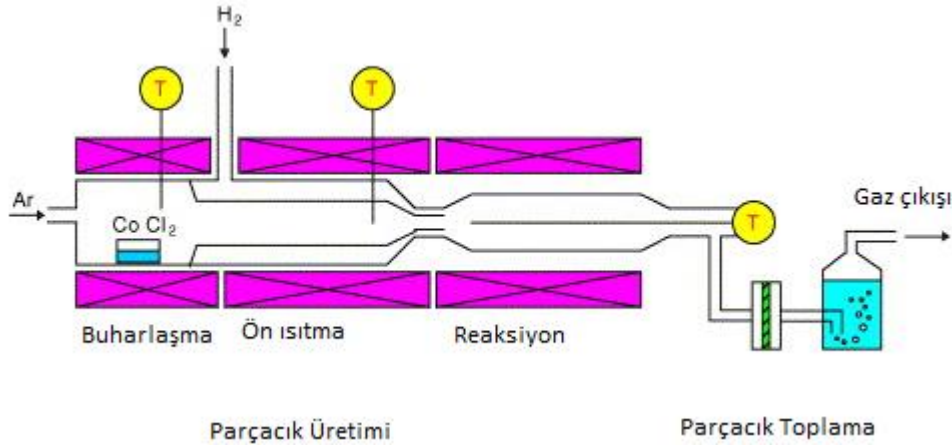


Şekil 10. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi (Gürmen and Ebin 2008)

Hidrojen redüksiyonu yöntemi

Özellikle demir grubu metal (Co, Fe ve Ni) nanopartiküllerinin gaz fazında redüksiyon yöntemiyle laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanılan bir yöntem olduğu görülmektedir. Yöntem; sırasıyla partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarını takip etmektedir. İlk aşamada kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak redükleyici ve taşıyıcı bir gaz ile ön ısıtmanın olduğu bölgeye taşınır. Daha sonraki aşamada redükleyici redüksiyonun gerçekleştiği daha sıcak olan bölgeye taşınır ve partikül oluşumu sağlanır. İşlem sırasında H₂ gazı hem taşıyıcı hem de redükleyici olabileceği gibi H₂ ile birlikte Ar ve N₂ gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak tercih edilebilir. Bu yöntemdeki reaksiyon sıcaklığı, reaktantların

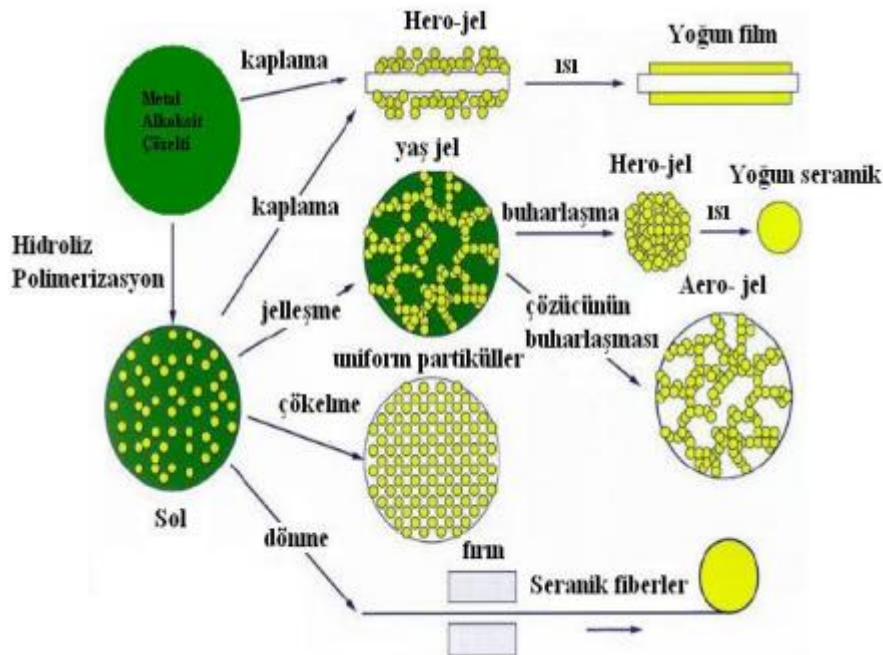
konsantrasyonu, ön ısıtma bölgesinin sıcaklığı ve buharın (partikülün) fırında kalış süresini, partikül dağılımını ve kristalinitisini etkileyen parametrelerdir (Jang *et al.* 2004).



Şekil 11. Co nanoparçacıkların sentezi için deneysel aparatın şematik çizimi (Jang *et al.* 2004)

Sol-Jel yöntemi

Bu yöntem temelde metal alkoksit ve inorganik tuzlar gibi başlangıç çözeltilerin yoğunlaşma ve hidroliz reaksiyonlarına dayanmaktadır. Minerallerden ve kimyasallardan, istenilen boyutta ve şekilde malzemelerin kontrollü bir şekilde, moleküler göstergede homojen olarak, geliştirilmiş süreç adımlarıyla üretilebilmesi sol-jel yönteminin diğer yöntemlerden daha zahmetli ve maliyetli olmasına rağmen tercih edilmesini sağlamaktadır. Sisteminin pahalı olması ve zahmetli olmasının dışında verimin çok düşük olması yöntemin en büyük dezavantajıdır (Ateş and Bahçeci 2015).



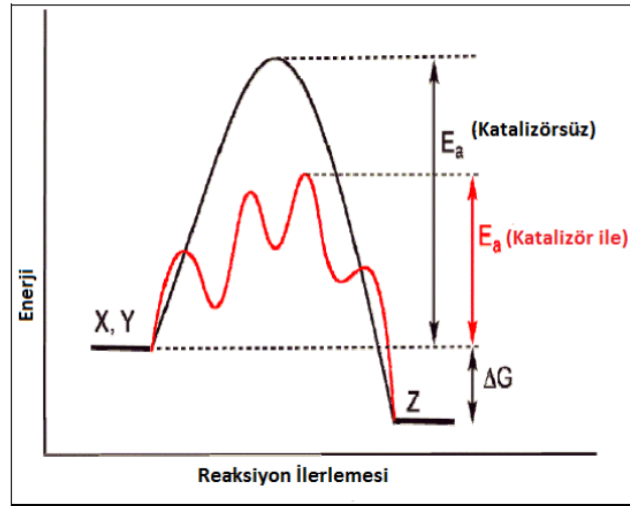
Şekil 12. Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi (Ateş and Bahçeci 2015)

Katalizör

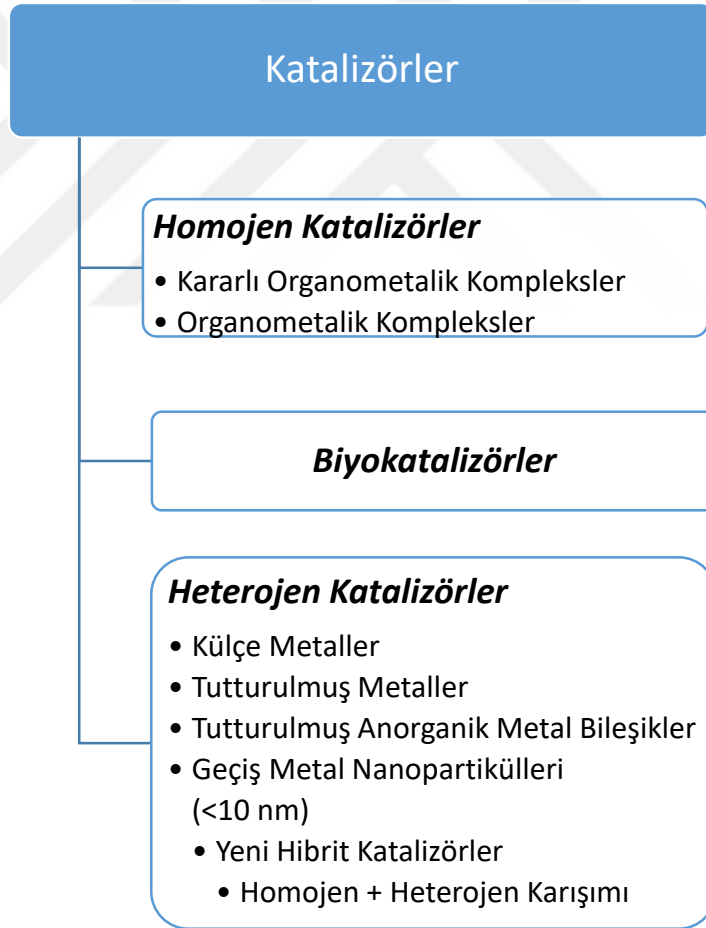
Çevre bilincinin gelişmesi ile temiz teknolojilere doğru bir yönelim başlamıştır. Sanayi atıkları ve endüstriyel atıkların en aza indirilmesini amaçlayan araştırmalar sonucu bilim insanları çalışmalarına ivme kazandırmıştır. Katalizör kullanımı atıkların en aza indirilmesinde ciddi bir öneme sahiptir. Temiz bir teknoloji sağlayabilmek için yapılan katalizörlerin ekonomik bir şekilde ayrılmasıyla birlikte seçimliliğinin ve etkinliğinin artırılması gerekmektedir. En genel haliyle katalizör, bir tepkimeyi hızlandırarak kendi yapısını koruyan maddeler olarak tanımlanmaktadır(Çetinkaya et al. 2002).

Katalizörler, değişik geçiş basamakları içeren alternatif mekanizmalar sağlayarak reaksiyon hızını artırır ve Geçiş Hali Teorisi olarak da bilinen aktivasyon enerjisini düşürür. Geçiş Hali teorisinde katalizlenmiş haldeki bir reaksiyonun aktivasyon entropisi katalizlenmemiş haldeki reaksiyona göre genelde daha düşüktür. Bu nedenle geçiş hali öteleme serbestlik kaybından ötürü katalizör yüzeyine sabitlenir. Dolayısıyla moleküler çarpışmalar geçiş durumuna ulaşmak için gerekli olan enerjiye sahiptirler. Buna bağlı olarak katalizörler, kinetik bir durdurucu tarafından yavaşlayan diğer bir deyişle bloke olan reaksiyonları etkinleştirebilirler. Gözlenen aktivasyon enerjisi (E_a) ifadesi genelde birden fazla bakamaklı katalitik bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu türden reaksiyonlarda yan ürün elde etmek için birçok yol vardır. Bu yüzden de sıcaklıktan etkilenen birçok hız sabiti (k_a) değeri vardır. E_a oluşan bu hız sabitlerinin kombinasyonudur. Katalizörlerin reaksiyon derecesini değiştirebilme etkisi yoktur. Tersinir reaksiyonun her iki yöndeki hızını etkiledikleri için katalizörler reaksiyonun kimyasal dengesi üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Eğer bir katalizör dengeyi değiştiriyorsa o zaman katalizör reaksiyon esnasında tükenmiştir ve artık bir reaktife dönüşmüştür. Katalizörün aktivitesi çevrim sayısı (TON) ile katalitik verimi ise çevrim frekansı(TOF) ile açıklanabilir (Metin 2010).

Katalizörlerin katalitik etkinliklerini hesaplamak için TON (toplam çevirim sayısı) ve TOF(toplam çevirim frekansı) değerleri bilinmelidir. Bir mol katalizör başına hesaplanan ürün miktarı TON değerini oluşturur. TON değeri bir katalizör için katalitik ömür anlamına gelmektedir. (Çiftci 2015).



Şekil 13. X,Y'ın Z'yi verdiği varsayılan bir ekzotermik kimyasal reaksiyonda bir katalizörün etkisini gösteren genel potansiyel enerji diyagramı. Katalizör varlığı düşük bir aktivasyon enerjisiyle farklı bir reaksiyon yolu başlatır (kırmızı renkli reaksiyon). Son ürün ve tüm termodinamikler aynıdır (Metin 2010)



Şekil 14. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Homojen katalizörler, ürünler ve reaktiflerle aynı fazda olan katalizörlerdir. Dolayısıyla tepkime esnasında çarpışma/etkileşme sayısı artmakta ve tepkime hızlı bir şekilde

gerçekleşmektedir. Heterojen katalizörlerde ise ürünler ve reaktifler farklı fazdadır. Etkileşimin gerçekleştiği temas yüzeyi ve reaktiflerin birbirleriyle etkileşme sayısı tepkime hızını belirlemektedir. Rejenere edilerek tekrar kullanılabilir olmaları heterojen katalizörlerin en önemli özellikleridir. Homojen ve heterojen katalizörlere ait özellikler Tablo2. 'de verilmiştir(Hagen, 2015).

Tablo2. Homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri(Hagen, 2015).

Katalizör Özellikleri	Heterojen Katalizörler	Homojen Katalizörler
Faz	Gaz-Sıvı/katı	Sıvı
Isıl kararlılık	Yüksek	Düşük
Seçicilik	Düşük	Yüksek
Yapı	Metaller veya metal oksitler	Çözünabilir metal kompleksler
Katalizörlerin ayrılabilirliği ve tekrar kullanılabilirlik	Kolay, ucuz	Mümkün, pahalı

Destek Malzemeleri

Bir destek malzemesi üzerine tutturulmuş metal nanopartiküllerinin, desteksiz katalizör nanopartikülleri ile kıyaslandığında daha yüksek katalitik aktivite ve daha iyi kararlılık gösterdikleri görülmektedir. Destek malzemelerinin görevi, reaksiyonun gerçekleştiği metal nanopartikül boyutunun kontrolü ve parçacıklarının homojen dağılımını sağlamaktır. Bunların dışında bazı destek malzemelerin sıvı yakıtlar kullanıldığında oluşan CO gibi ara ürünlerin uzaklaştırılmasında yardımcı olduğu da gözlenmiştir(Sharma and Pollet 2012).

Katalizörler için kullanılan destek malzemelerinde aranılan özellikleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür(Jha et al. 2008; Lavacchi et al. 2013).

- Yüksek yüzey alanı
- İyi katalizör-destek etkileşimi
- İyi elektriksel iletkenlik
- Katalizör nanoparçacıklarını reaktantlara yaklaştırmak için iyonomer ve polimer elektrolitini, yani üçlü faz sınırını en üst seviyeye çıkarmak için gözenekli yapı
- İyi korozyon direnci

- Reaksiyon sonucunda oluşan suyun reaksiyonu etkilemeyip gözenekleri tıkamaması için su giderme kabiliyeti

Karbon siyahı yapılarında, katalizör için kullanılan metal nanopartiküllerinin bu destek malzemenin yüzeyi arasındaki etkileşimi kolaylaştıran sp^2 hibritleşmesi yapmış grafit karbon atomları vardır(Hu and Wang 2015).

Grafen

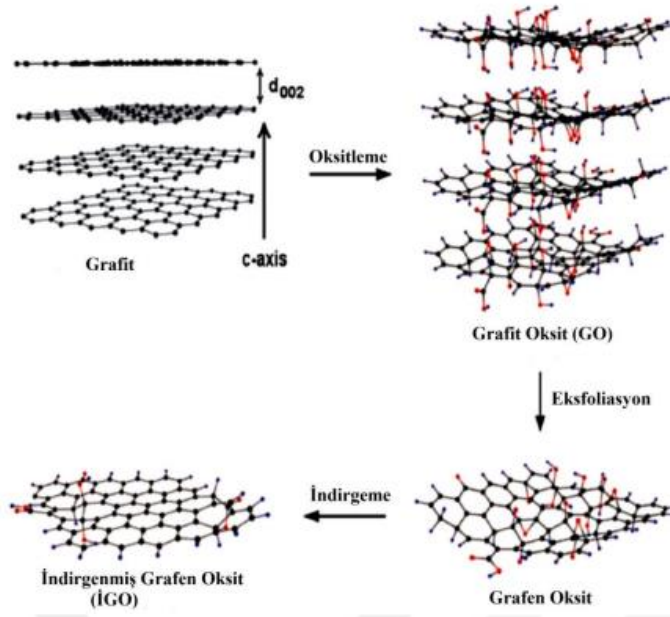
Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov Tarafından 2004 yılında keşfedilmiş olup bu keşif ile 2010 Nobel Fizik ödülünü almaya hak kazanmışlardır. Bu iki bilim insanı kurşun kalemin, kağıtta bıraktığı grafit kalıntıların yapışkan bantla tek bir tabakayı çekip alarak grafen elde etmişlerdir ve grafeni izole etmekle kalmamış ayrıca bütün karakteristik özelliklerini tanımlamışlardır. Temel yapı taşı karbonun oluşturduğu grafen, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaparak oluşturduğu ve düzlemde altıgen yapıda olan iki boyutlu bir malzemedir (Russo *et al.* 2013). Grafen; geniş yüzey alanı, güçlü metal etkileşimi, esneklik, tek atom kararlılığında olması, transparanlık, elektrikiği ve ısıyı çok iyi iletmesi gibi üstün özelliklere sahip olması sayesinde her geçen gün daha fazla ilgi uyandırmaktadır.

Grafen ilk olarak katman ayırma yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu teknikle yüksek kaliteli grafen sentezlenebilirken büyük ölçekli uygulamalar için çok uygun değildir. Daha yüksek miktarlarda grafen sentezlemek için birçok alternatif yöntem geliştirilmiştir.

Bu yöntemleri şöyle sıralayabiliriz;

- Epitaksiyel büyüme,
- Kimyasal buhar biriktirme,
- Kimyasal ayrıştırma yöntemi (Li and Shi 2012).

En gelişmiş yöntemlerden biri olan kimyasal ayrıştırma metoduyla yüksek miktarlarda grafen sentezi gerçekleştirilebilir (Machado and Serp 2012).



Şekil 15. Grafen sentez aşamaları İndirgenmiş grafen oksit sentezi (Bai et al. 2011)

Grafenin kullanım alanları

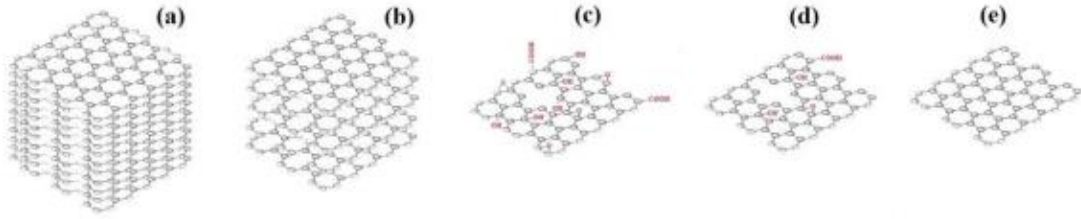
Grafen ve grafen türevleri üstün fiziksel özellikleri sayesinde nano ve kuantum cihazların yapımı için ideal bir malzeme olarak tercih edilmektedir. Bunların dışında, grafen sensörleri, enerji depolama, elektronik devreler ve biyomedikal gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. (Radic *et al.* 2013).

Grafen benzersiz içyapısı, yüksek kimyasal kararlılığı, geniş yüzey alanı ve mükemmel elektron taşıma özellikleriyle katalizörler için ideal destek malzemesi olarak kabul edilmektedir (Cao *et al.* 2014).

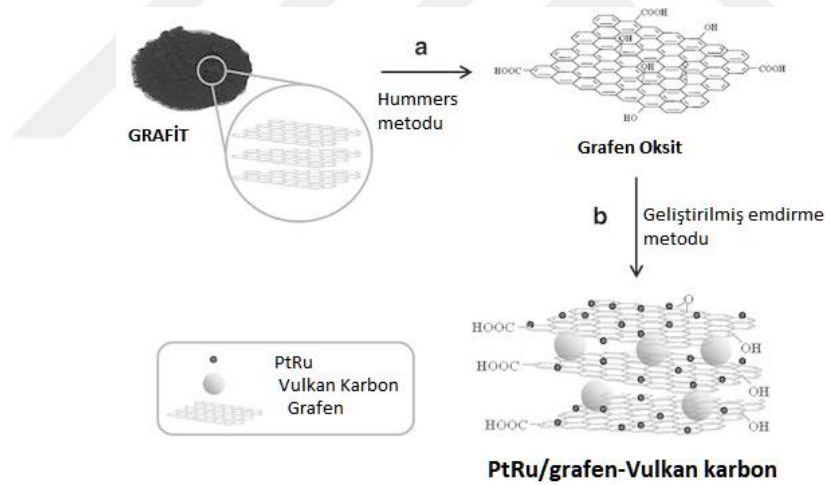
Grafen oksit

Kimyasal özellikleri grafit oksit ile çok benzer olan ancak yapısal olarak farklılıkları olan grafen oksitin(GO), sulu çözelti içerisinde bulunan grafit oksit tabakalarının birbirinden uzaklaşmasıyla elde edildiği ifade edilmektedir(Chauhan and Mishra 2011). Grafen oksit sahip olduğu mekanik dayanımı ve hidrofilikliği sayesinde ilgi odağı olmuştur. GO, grafene kıyasla daha düşük iletkenliğe sahiptir(Yadav et al. 2018). GO üzerine kimyasal, elektrokimyasal ya da termal yöntemler uygulanarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilebilmektedir(Park and Ruoff 2009). Bu yöntemlerle elde edilen rGO yapılarının hepsi farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Ancak bozulmamış grafene benzer şekilde yüksek kaliteli rGO elde etmek bu yöntemlerin hepsinin ortak amacıdır(Gao et al. 2015). GO, bol miktarda hidrofobik ve hidrofilik oksijen ihtiva eden gruplara sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar (epoksi, hidroksil, karbonil ve

kaboksi) Pt nanoparçacıklarının daha iyi dağılmasını sağlayarak sıvı yakıtların oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteyi artırmaktadır. Grafen nanoplakalar üzerine desteklenen Pt ya da Pt-alışımli katalizörlerin alkol oksidasyonuna ve oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı yüksek aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Dong et al. 2010)



Şekil 16. (a) Grafit, (b) çok katmanlı grafen, (c) grafen oksit, (d) indirgenmiş grafen oksit ve (e) grafenin şematik yapısı (Çögenli 2020)

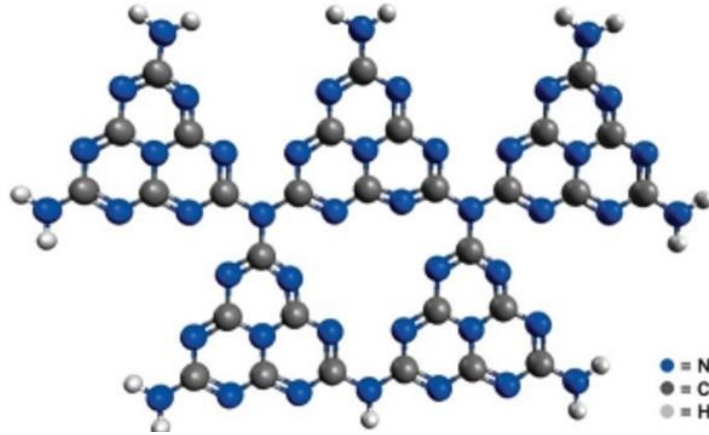


Şekil 17. Grafen-Vulcan karbon kompozitinin sentez şeması. a) Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak kimyasal oksidasyon. b) Geliştirilmiş bir emdirme yöntemi kullanılarak PtRu/grafen-Vulcan karbon katalizörünün hazırlanması.

Grafitik karbon nitrür

Son yıllarda literatürde çok destek malzemesi bulunmasına rağmen grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilmektedir. $g-C_3N_4$ yüksek oranda C, N ve az sayıda H atomlarından oluşan 2 boyutlu gözenekli yapıya sahip yarı iletken polimerik bir malzemedir. Fotokataliz alanında oldukça yaygın olarak kullanılan $g-C_3N_4$ düşük maliyete ve yüksek kararlılığa sahiptir. Şekil 18'de de görüldüğü gibi $g-C_3N_4$ farklı geometrik yapıya

ve çokça fazla sayıda aktif bölgeye sahiptir. Ayrıca diğer yapılarla kıyaslandığında yüksek bir performansla ışığı soğurur (Sun and Liang 2017).



Şekil 18. Grafitik karbon nitrür şematik gösterimi

Ticari Karbonlar ve Özellikleri

Vulcan karbon

Vulcan XC-72, başlangıç malzemesinin bir fırına beslenmesi ve sınırlı miktarda oksijen varlığında yaklaşık 1400 °C' de yakılması sonucu elde edilen bir yağ ocağı karbon siyahı materyali olup yüksek korozyon direncine sahiptir (Hacıoğlu 2020).

Vulcan karbon siyahının bazı özelliklerini şöyle sıralayabiliriz;

- Birçok uygulamada mükemmel iletkenlik sağlar ve oldukça düşük yükleme seviyelerinde yüksek iletkenlik,
- İyi kimyasal ve fiziksel temizlik,
- İyi işlenebilirlik,
- Düşük kükürt içeriği
- Düşük iyonik kirlilik gibi özelliklere sahiptir.
- Diğer iletken karbon karası sınıflarıyla karşılaştırıldığında, Vulcan XC-72'nin dağılması genellikle daha kolaydır.

Antistatik ve iletken uygulamalar, iletken kağıt, iletken sıvı dispersiyonu, piller ve yakıt pilleri dahili güç depolama ve katalizör desteği olması gibi kullanım alanlarına sahiptir.

Karbon siyahı olarak kullanılan Vulcan XC-72'nin yüzey alanı yaklaşık 250 m².g⁻¹ olup parçacık boyutu 30 nm civarındadır. Destekli katalizörlerin kullanım avantajlarından biri de yüzeye yerleşen atom sayısının da artıyor olmasıdır. Dolayısıyla yüzeydeki atomların sayısı, partikül boyutunun azalması ile artan aktif yüzey alanı sayesinde artmaktadır.(Akaydın 2011)



Şekil 19. Vulcan Carbon gösterimi

Ketjen black

Ketjen Black, üstün performansı ve kalitesinin istikrarı için olumlu değerlendirmeler yapan eşsiz bir elektro-iletken karbon karasıdır. Plastik, kauçuk veya diğer malzemelerle karıştırılan ketjen black, geleneksel karbon karası gibi daha düşük bir yükleme miktarı ile aynı seviyede elektro iletkenlik sağlar.

Geleneksel karbon karaları ile karşılaştırıldığında, dikkat çekici ve nadir morfolojileri nedeniyle Ketjenblack EC-600JD ve Ketjenblack EC-300J'nin önemli ölçüde daha düşük miktarları kullanılarak istenen özellikler elde edilebilir. Sonuç olarak, nihai ürünün mekanik ve işleme özellikleri üzerinde çok az veya hiç etkisi yoktur.

Ketjen black temelde iletken bir maddedir ve iletken maddeler genellikle elektrotun iyi şarj ve deşarj performansına sahip olduğundan emin olmak için kullanılır. Yani ketjen black, enerjiyi bir uçtan diğerine taşımaktan sorumludur. Bu, çeşitli biçimlerde çalışır, ancak en büyük katkısı bir süperiletken oluşudur. Bu konuda birçok deney ve araştırma yapıldı ve ketjen black'in en iyi süper iletken olarak kullanıldığı ve bu nedenle uygulamalarının bu konuda oldukça geniş olduğu ortaya çıktı.

Ketjen black, iletken boya, yakıt hücreleri, piller, yüksek gerilim kabloları, iletken döşeme, yakıt tankları ve hortumları, güvenlik ayakkabıları ve elektronik için koruyucu ambalaj içeren çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır. Ayrıca her türlü elastomer ve polimerde uygulanabilirler.

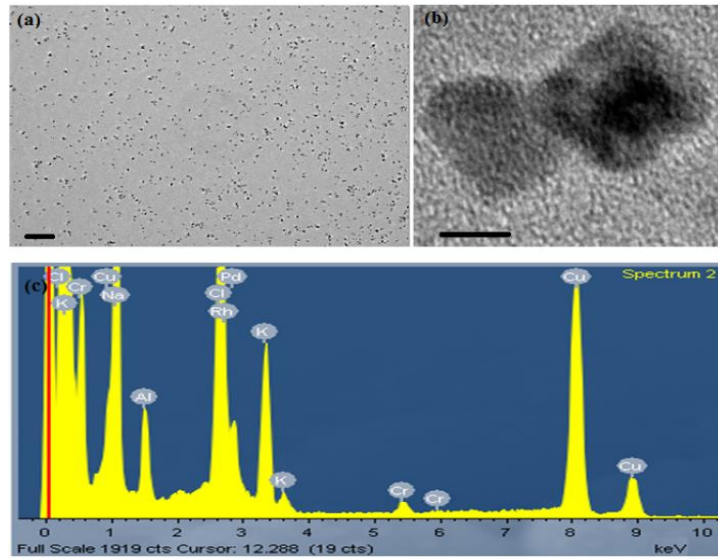


Şekil 20. Ketjen Black gösterimi



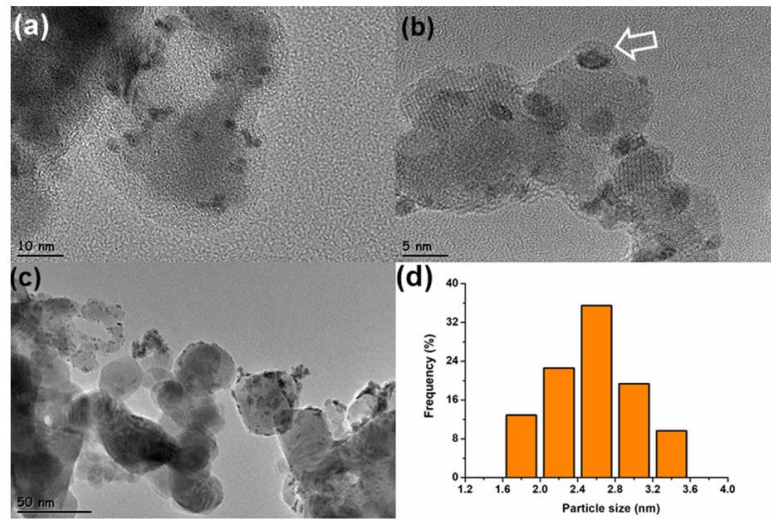
KURUMSAL TEMELLER

Araştırmacılar Platin ve Platin bazlı nanopartiküllerin sentezi ve uygulamaları üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Rakap 2015, PdPt nanopartiküllerini, Polivinilprolidin ile stabilize edip, Amonyak Boran'ın hidrolizi üzerine katalitik çalışmalar gerçekleştirmiştir. Potasyum tetrakloropaladyum ve kloroplatinik asit öncü tuzları kullanılıp, etanol ve su karışımı içerisinde çözünüp, PVP ile kararlılaştırılıp, 90°C'de 2 saat refluks ederek, PdPt nanopartikülleri elde etmişlerdir. AB hidrolizi reaksiyonunda kinetik çalışmalar yapılmıştır. Yüksek devir sayısına (125 mol H₂/ mol kat.dk⁻¹) sahip ve 51.7 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu bulunmuştur (Rakap, 2015). Soy metaller kullanılarak amonyak boranın metanolizi konusunda çok fazla çalışma olmamasına rağmen, hidroliz reaksiyonu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Rutenyum klorür ve rodyum triklorür öncü tuzları eş-indirgenme yöntemi kullanılarak ve PVP ile stabilize edilerek 3.4 nm boyutunda RuRh bimetalik nanopartikülleri sentezlenmiştir. TEM-EDX, XPS ve UV-Vis gibi ileri analitik yöntemlerle sentezlenen nanokatalizör karakterize edilmiştir. Uygulama olarak amonyak boranın hidroliz reaksiyonunu inceleyip kinetik çalışmaları yapmışlardır (Rakap, 2015). Başka bir çalışmada PdRh nanopartikülleri sentezlenip yine Amonyak boranın hidrolizi için kinetik çalışmalar yapılmıştır Şekil 20a'da 50 nm ölçekli Tem görüntüsünde yer alan 2.5 nm boyutunda PdRh nanopartikülleri görülmektedir. Şekil 20b'de ise 100 nm ölçeğinde reaksiyon sonrası görüntüler bulunmaktadır. PdRh nanokatalizörünün ortalama devir sayısı 1333 mol H₂/ mol kat.dk⁻¹ ve 41.6 kJ/mol aktivasyon enerjisi olduğu bulunmuştur (Rakap 2015).



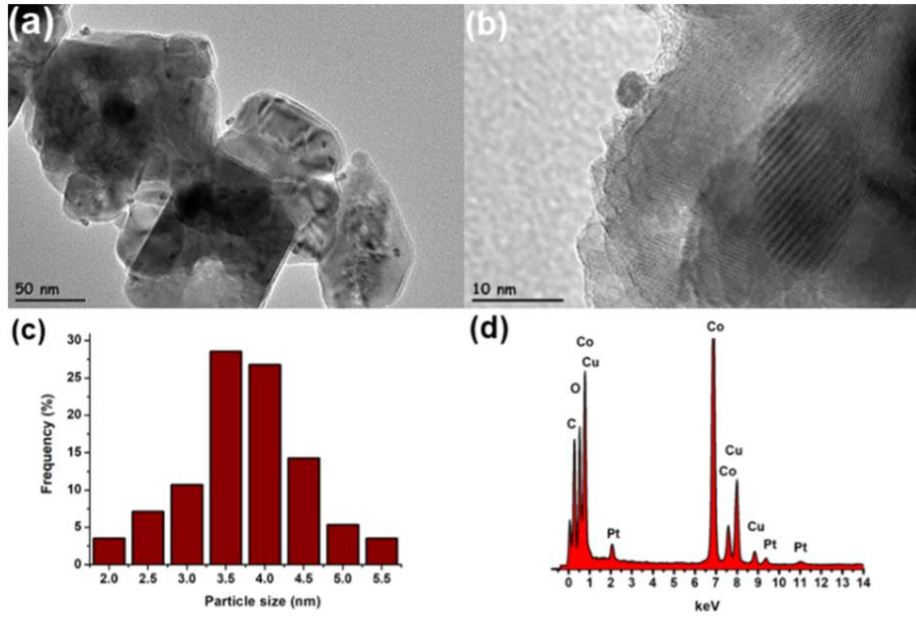
Şekil 20. PdRh nanopartiküllerinin temsili TEM görüntüleri ve SEM-EDX analizi (Rakap 2015)

Akbayrak ve arkadaşları Pt/CoFe₂O₄ nanopartiküllerini Amonyak boranın hidrolizi için kinetik olarak incelemişlerdir. Ticari olarak satın aldıkları CoFe₂O₄ üzerine Hekzakloroplatinik asit tuzunu eklemiş ve sodyum borhidrür yardımıyla indirgemişlerdir. Farklı yükleme oranları kullanarak her bir katalizörü morfolojik olarak analiz etmişlerdir. 2.4 nm boyutunda %1.95 yükleme oranına sahip Pt/CoFe₂O₄ nanopartikülleri Şekil 21’de görülmektedir. Ortalama devir sayısı 3628 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada araştırmacılar Pt nanopartiküllerinin yüksek aktivitesinin yanısıra değerli manyetik bir destek malzemesi kullanarak yüksek aktivite elde etmişlerdir (Akbayrak *et al.* 2021).



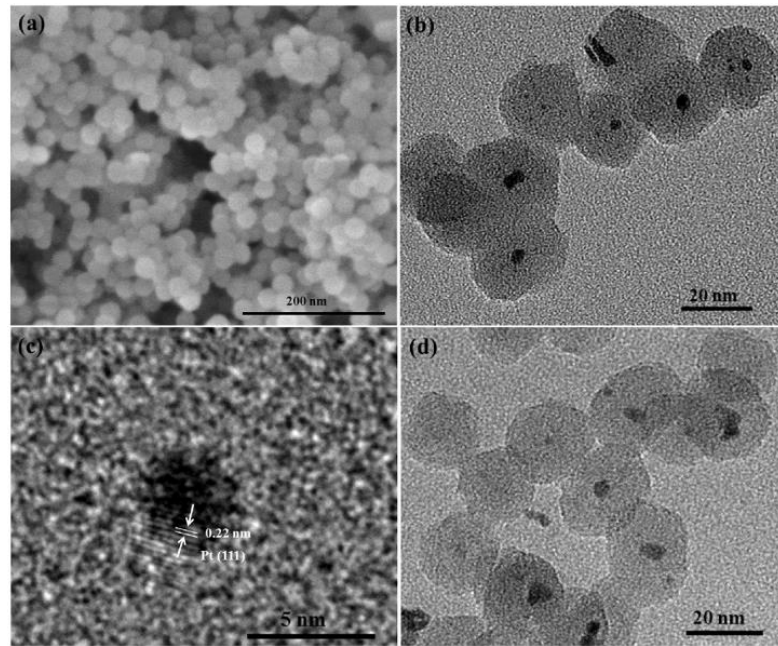
Şekil 21. Farklı dağılıma sahip Pt/CoFe₂O₄ nanopartiküllerine ait temsili TEM görüntüleri

Akbayrak ve arkadaşları başka manyetik bir malzeme olan Co₃O₄ malzemesini yine destek malzemesi olarak kullanıp, Amonyak boran hidroliz aktivitesini incelemişlerdir. Yine farklı oranlarda platin öncü miktarları incelenmiştir. Katalizörün morfolojik yapısının tekdüze olmasının yanında, 3.6 nm Pt/Co₃O₄ nanopartikülleri 10 çevrim sonrasında bile aktivitesini devam ettirmesi yine aynı yapıyı koruduğunun bir göstergesidir. Ortalama devir sayısı 4366 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Şekil 22’de de TEM görüntüleri ve EDX haritalaması görülmektedir (Akbayrak *et al.* 2021).



Şekil 22. Pt/Co₃O₄ nanopartikülleri temsili TEM görüntüleri ve EDX haritalama (Akayrak *et al.* 2021)

Hu ve arkadaşları 2015 yılında Pt@SiO₂ partiküllerini sentezlemişlerdir. Bu katalizör sentezinde SiO₂, içinde Pt olan bir kabuk olarak tasarlanmıştır. Öncelikle SiO₂ sentezi için ters misel sistemi kullanılmıştır. Potasyum tetra kloroplatinat tuzu, sikloheksan çözeltisinde 15 saat karıştırılmıştır. Daha sonra amonyum hidroksit ve TEOS eklenmiştir. 2 gün karıştıktan sonra Pt çekirdek, SiO₂ kabuk yapısındaki nanopartiküller oluşturulmuş oldu. Elde edilen partiküller 400°C’de 2 saat termal muameleye tabi tutulmuştur. Elde edilen nanokatalizör (Şekil 23) Amonyak Boranın hidrolizi reaksiyonunda kinetik olarak sıcaklık, AB miktarı gibi parametreler incelenmiştir (Hu *et al.* 2015).



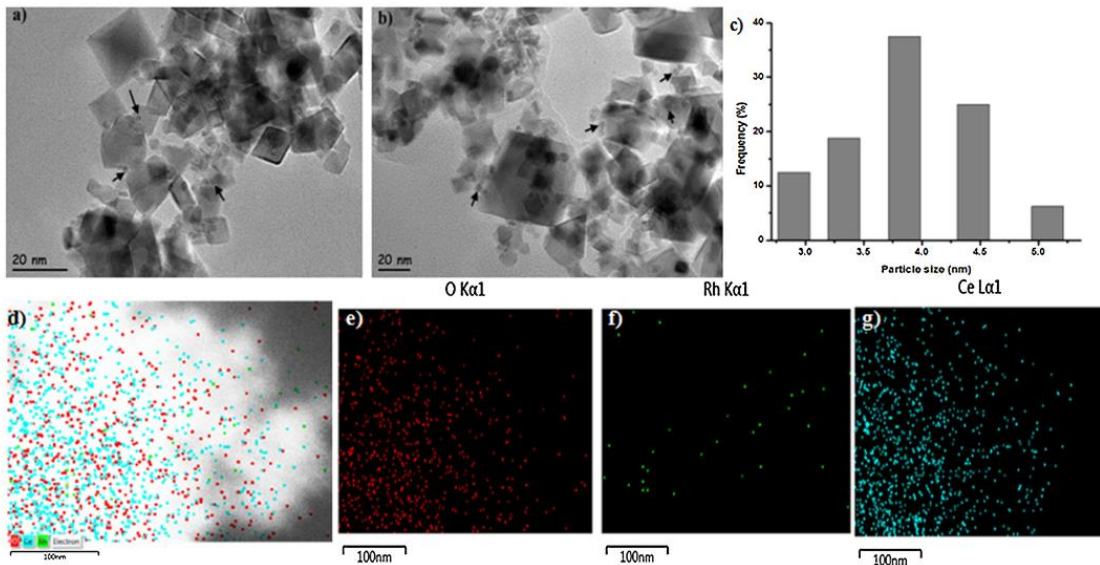
Şekil 23. Pt/SiO₂ nanokatalizörünün farklı büyütmelerde alınmış temsili TEM görüntüleri (Hu *et al.* 2015)

Ramachandran ve arkadaşları 2007 yılında amonyak boran metanolizi reaksiyonu için ilk çalışmaları yapmışlardır. CoCl_2 , Raney Ni, Pd/C, RuCl_3 ve RhCl_3 kullanarak metanoliz reaksiyonundaki etkinlikleri rapor etmişlerdir. Böylece metanoliz reaksiyonuyla ilgili ilk çalışmalar başlamıştır (Ramachandran *et al.* 2007)

Erdoğan ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada polimerle stabilize ettikleri Rutenyum nanopartiküllerinin amonyak borandan metanolizi konusunda çalışma yapmışlardır. PVP kararlılaştırılmış 2.4 nm Rutenyum nanopartiküllerini sentezlemiş ve amonyak boran metanolizi reaksiyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir. Ortalama devir sayısı 4017 saat^{-1} olarak bulunan aktif katalizörün morfolojik yapısı ileri analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir (Erdoğan *et al.* 2011)

Dai ve arkadaşları da 2010 yılında montromontrile destekli rutenyum nanopartiküllerini iyon değiştirme yöntemiyle sentezleyip, amonyak boranın metanolizi reaksiyonu katalitik etkinliklerini sıcaklık ve konsantrasyon parametreleriyle incelemişlerdir. 20 çevrim yapıldığında da hala aktif olan katalizör literatürde yerini almıştır (Dai *et al.* 2010).

Özhava ve arkadaşları 2018 yılında soy metal sınıfından rodyum nanopartiküllerini nanoseryum ile destekleyip, amonyak boran metanolizi reaksiyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir. 3.9 nm büyüklüğündeki Rh/nanoseryum kompozitlerinin yapısı TEM, XRD, XPS ve STEM-EDX gibi ileri analitik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Ortalama devir sayısı 144 dk^{-1} ve aktivasyon enerjisi 75 kJ/mol olarak bulunmuştur (Özhava *et al.* 2018).



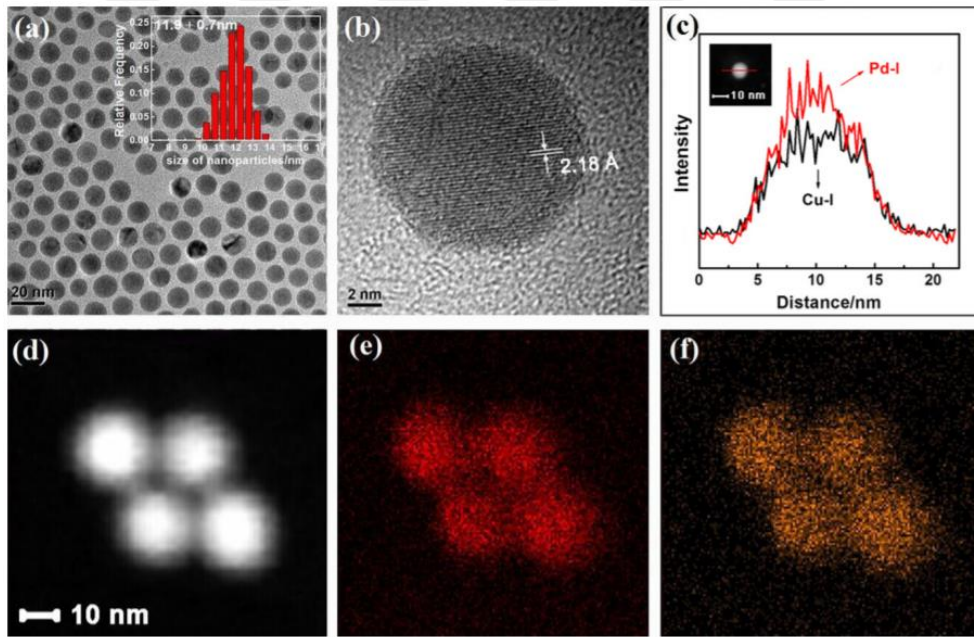
Şekil 24. Rh/nanoseryum nanokompozitinin farklı büyütmelerde alınmış görüntüleri (a, b), STEM-EDXharitalama görüntüleri (d, e, f, g) (Özhava *et al.* 2018)

Abay ve arkadaşları RhM ; M:(Co, Cu, Fe) olmak üzere 3 farklı rodyum temelli katalizör sentezlemiş ve amonyak boranın metanolizi reaksiyonundaki aktivitelerini incelemişlerdir.

Sentezlenen nanopartikülleri hidroksiapatite desteklemiştir. İçlerinden en aktif olan $\text{Rh}_{51}\text{Co}_{49}@HA$ katalizörü ortalama devir sayısı $193,7 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Diğerleri de sırasıyla $\text{Rh}_{26}\text{Cu}_{74}@HA$ $25,1 \text{ dk}^{-1}$ ve $\text{Rh}_{45}\text{Fe}_{55}@HA$ için $38,7 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri ise $\text{Rh}_{51}\text{Co}_{49}@HA$, $\text{Rh}_{26}\text{Cu}_{74}@HA$ ve $\text{Rh}_{45}\text{Fe}_{55}@HA$ katalizörleri için sırasıyla $52,7$; $59,7$ ve $54,1 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır (Abay *et al.* 2020) Böylece soy metaller ucuz metallerle kombine edilmiş ve aktif katalizörler elde edilmiştir.

Tunç ve arkadaşları hidroksiapatit destekli NiM; M: (Ru, Rh, Pd) nanokatalizörlerini sentezlemiştir. 3 farklı katalizör amonyak boranın metanolizi reaksiyonunu katalizlemiştir. Ortalama devir sayıları $\text{Ni}_{20}\text{Ru}_{80}@HAP$; $58,9 \text{ dk}^{-1}$, $\text{Ni}_{38}\text{Rh}_{62}@HAP$; $120,3 \text{ dk}^{-1}$ ve $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{80}@HAP$; $25,2 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri ise $65,9$; $66,8$ ve $58,1 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır ve bu katalizörler 5 çevrim boyunca aynı reaksiyona tabi tutulmuş olup, hala aktif oldukları görülmüştür (Tunç *et al.* 2020).

Li ve arkadaşları CuPd alaşım nanopartiküllerini farklı kompozisyonlarda sentezleyerek Ketjen Karbona desteklemiş ve ileri analitik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Çalışmanın ikinci aşamasında amonyak boran metanolizi reaksiyonu kinetik çalışmasını yapmışlardır. Ortalama devir sayısı $53,2 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Li *et al.* 2014)



Şekil 25. CuPd NP'lerin TEM görüntüsü ve boyut histogramı (iç metin); (b) tek bir CuPd NP'nin HRTEM görüntüsü; (c) Cu ve Pd dağılımları tek bir CuPd NP'nin enine kesit hattı profilleri boyunca bileşenler; (d) CuPd NP'lerin yüksek büyütme STEM görüntüsü; EDX elementi dört ayrı CuPd NP içindeki Cu (e) ve Pd (f) konsantrasyonları için haritalar

Sun ve arkadaşları CoPd alaşım nanopartiküllerini farklı kompozisyonlarda sentezlemiş ve karbona destekleyerek, metanoliz reaksiyonu için aktivitelerini sıcaklık, konsantrasyon,

katalizör miktarı gibi parametrelerle incelemişlerdir. Ortalama devir sayısını 27,2 mol H₂/ mol kat. dk⁻¹ ve aktivasyon enerjisini ise 25,5 kJ/mol olarak rapor etmişlerdir (Sun *et al.* 2012).

Korkut ve arkadaşları AgPd nanopartiküllerini sentezleyip, BP/CN (Siyah fosfor/Grafitik karbon nitrür) kompozit yapısına desteklemişlerdir. Amonyak boran metanolizi reaksiyonunu katalitik olarak ve ışık altında ve ışık olmadan çalışmışlardır. Ortalama devir sayısını 43,7 mol H₂/ mol kat. dk⁻¹ olarak bulmuşlar ve etkin bir katalizörü literatüre kazandırmışlardır (Korkut *et al.* 2020).



MATERYAL ve METOD

Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada sırasıyla;

- %97'lik Platin (II) asetilasetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$),
- %97'lik Boran tert bütülin (BTB),
- >%70'lik Oleyilamin (OAm),
- %90'lık 1-Oktadesen (ODE),
- %99'luk hekzan (C_6H_{14}),
- %99'luk etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),
- %99'luk aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$),
- %97 Amonyak boran (AB),
- Vulcan Karbon,
- Ketjen Black (KB),

Grafen oksit sentezi için;

- %99'luk potasyum permanganat (KMnO_4),
- %99'luk sodyum nitrat (NaNO_3),
- Hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30),
- %95-98'luk sülfirik asit (H_2SO_4),
- Doğal grafit tabakaları,
- (H_2O_2),
- LUDOX-HS-40,
- Guadinin Hidroklorür (Gnd-HCl) kimyasalları kullanıldı.

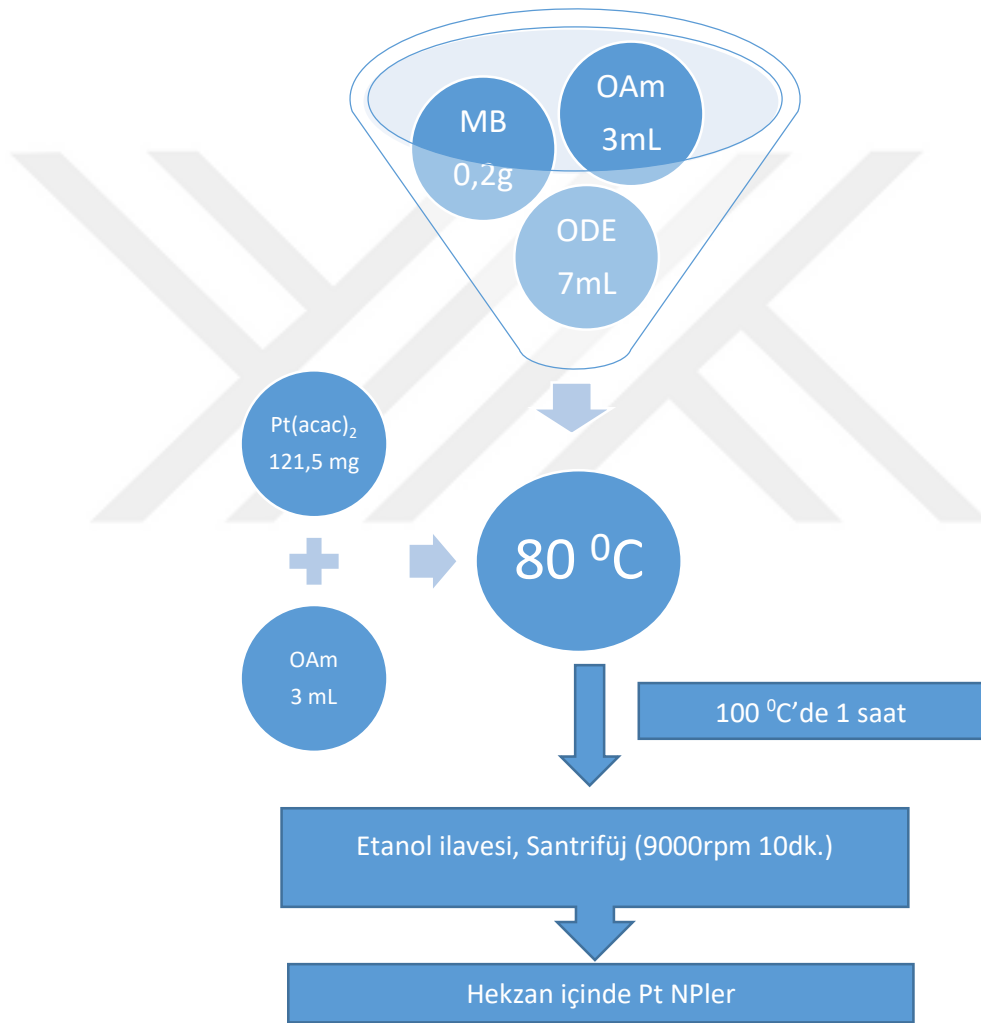
Kimyasallar Sigma-Aldrich ve Alfa Aesar firmalarından temin edildi.

Platin/Vulcan Karbon Nanokatalizörünün Sentezi ve Tanımlanması

Platinyum nanopartiküllerinin sentezi

Deney kimyasalları eklenmeden önce kullanılan 4 boyunlu cam reaktör sistemi içerisinde inert bir gaz (N_2) geçirilerek ortamın inert olması sağlandı. Küçük bir cam vial içerisine 121.5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ tuzu konularak 3mL OAm ile çözünmesi sağlandı. Diğer taraftan cam reaktöre indirgeyici olarak 200mg MB, kararlılaştırıcı olarak 3 mL OAm ve çözücü olarak

da 7 mL ODE eklendi. Isıtıcı ile manyetik karıştırıcı çalıştırıldı ve sıcaklık 80°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 80°C'ye ulaştığında vialdeki karışım hızlıca enjekte edildi. Platin (II) tuzu enjeksiyonla beraber indirgendi ve karışım kahverengi bir renk aldı. Bu işlem tamamlandıktan sonra sıcaklık 100°C'ye ayarlandı ve istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra 1 saat reaksiyon karışmaya devam etti. Reaksiyon tamamlandığında, reaktör soğumaya bırakıldı ve soğuduktan sonra karışım iki ayrı santrifüj tüpüne alındı. Bölünen karışım önce aseton sonra etanol ile 10 dakika 9000 rpm de santrifüj edildi. Ardından da uygun miktarda destek malzemesi kullanımını belirleyebilmek için yoğunluk tayini yapıldı.



Şekil 26. Pt NP'lerin sentezini gösteren şematik düzen

Sentezlenen platinyum nanopartiküllerinin Vulkan karbona desteklenmesi

Öncelikle 120 mg Vulkan karbon 40mL etanolde çözülmek üzere 30 dakika sonikasyon yapıldı. Bu süre sonunda bir önceki aşamada sentezlemiş olduğumuz platinyum

nanopartiküllerini damla damla enjekte ettik ve 1 saat daha sonikasyon yapıldı. Bu işlemler gerçekleşirken sonikatördeki suyun ısınmaması için belli aralıklarla buz ilavesi yapıldı. Ardından karışımımız iki tüpe bölünerek 7500 rpm hızda 10 dakika santrifüj yapıldı ve son olarak desteklenmiş olan malzeme reflüks işlemi ile kurutuldu. Vulcan Karbon dışında platinyum nanopartiküller aynı yöntemle indirgenmiş grafen oksit, mezogözenekli grafitik karbon nitrür ve ticari Ketjen Black'e desteklenmiştir.

İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Öncelikle kuvvetli oksidantlarla grafit tabakaları açılarak Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit sentezlendi. (Hummers and Offeman 2010) İkinci aşamada ise 500 mg grafen oksit 500 ml DMF içerisinde yarım saat sonikasyon yapılarak çözüldü. Daha sonra 6 saat reflüks yapıldı. Süzüldü ve kurutularak İGO elde edildi.

Mezogözenekli Grafitik Karbon Nitrür Sentezi

Silika kaynağı olarak LudoxHS öncüsü Guanidin HCl ile gece boyu karıştırıldı. Elde edilen polimerik yapıdaki malzeme 500°C'de Argon atmosferinde 4 saat tavlama yapıldı. Yapıdaki silikanın giderilmesi ve mezogözenekli yapının oluşması için NH_4F_2 ile 2 gün boyunca muamele edildi. Elde edilen malzeme 2 kez su ve 1 kez etanol ile santrifüj yapıldı ve kurutuldu.

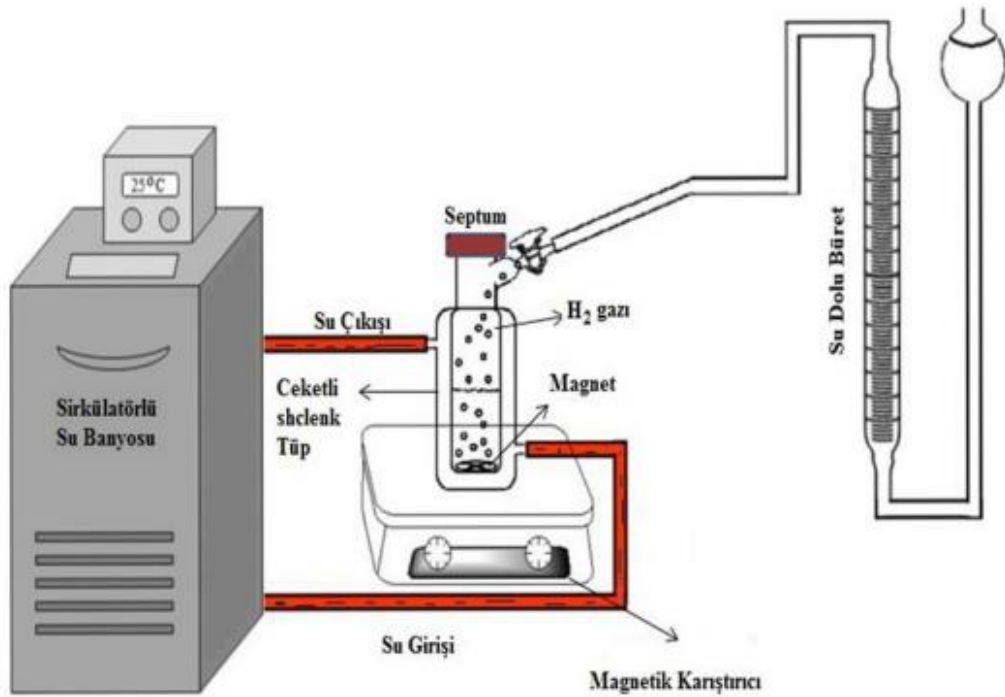


Şekil 27. Laboratuvar Şartlarında Sentezlenmiş Mezogözenekli Grafitik Karbon Nitrür Ketjen Black ve Vulcan Karbon ticari olarak satın alındı.

Platin/Vulcan Karbon Nanokatalizörünün amonyak-boranın metanolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenmesi

Öncelikle 1mmol Amonyak boran 3 ml metanol içerisinde bir vial içerisinde çözüldü. Şekil 28'de görülen ters çevrilmiş su dolu büret sistemi gaz çıkışını gözlemlemek ve ölçüm için

kuruldu. 10 mg katalizör 7 ml metanol içerisinde çözöldü ve su giriş çıkışı olan cam metanoliz sistemine konuldu. Sıcaklık 25°C'ye ayarlandı. Farklı katalizör miktarları (2,5; 5; 7,5; 10 mg) ayrı ayrı metanoliz reaksiyonu yapıldı. Sonuçlar grafikize edildi. Bu deney seti yapıldıktan sonra, diğör deney setinde 4 farklı (293, 298, 303 ve 308 K) sıcaklık parametresi incelendi. Deney sonuçları sıcaklığa bağılı hidrojen üretimi grafikize edildi. Üçüncü deney setinde farklı Amonyak boran miktarları (0,5; 1; 1,5; 2 mmol) diğör parametreler sabit tutularak incelendi. Son deney setinde Pt/Vulcan katalizörü 1.metanoliz deneyinde 20 mg başlangıç miktarı kullanılarak 5 çevrim boyunca aktivitesi incelenmiştir.

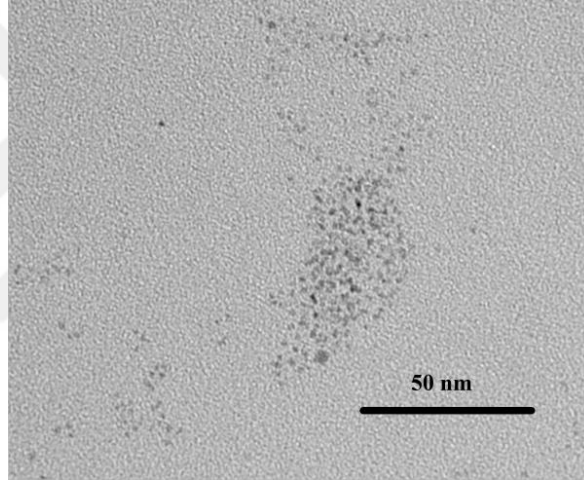


Şekil 28. AB metanolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem(Saygın 2018).

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Pt Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

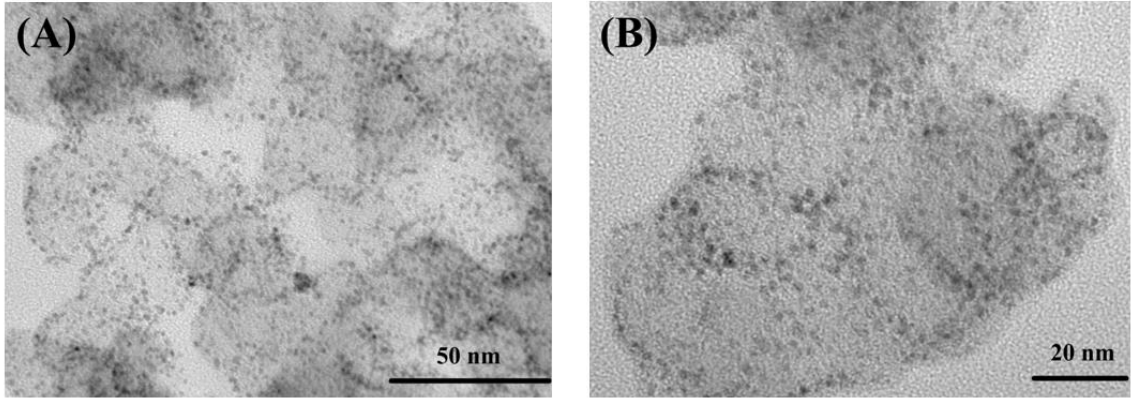
Platinyum nanopartikülleri surfaktant yardımı metoduyla hazırlanmıştır. Nanopartiküller için genel sentez yönteminde indirgen çözücü ve surfaktantlar yer almaktadır. Bu sentez yöntemi göz önüne alınarak sentez reçetesi oluşturulmuştur. Reaksiyon reçetesinde oleyilamin surfaktant, morfolin-boran ılıman indirgeyici ve 1-oktadesen çözücü olarak kullanılmıştır. Deneysel kısımda anlatılan reçeteye kolloidal Pt nanopartikülleri sentezlenmiş ve elde edilmişlerdir. Bu aşamada Pt nanopartikülleri TEM cihazı ile morfolojik olarak boyut dağılımı için incelenmiştir.



Şekil 29. Kolloidal Pt nanopartikülleri

1.8 nm boyutunda Pt nanopartikülleri çok ufak olduğu için TEM görüntüleri almak zor olmuştur. Homojen ve tek düze yapıda oldukları, aglomere olmadıkları görülmektedir.(Şekil 29)

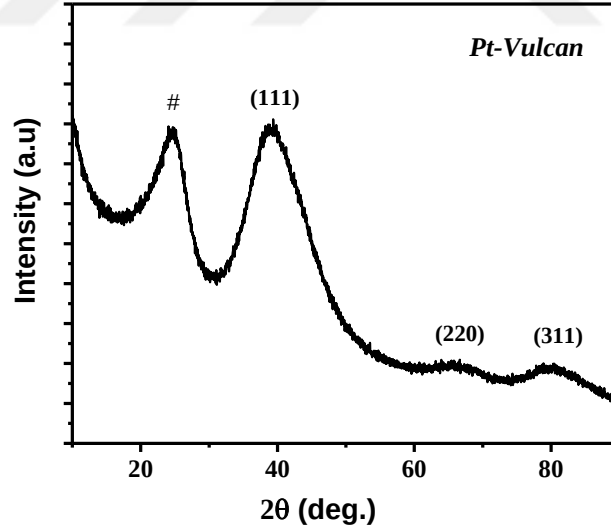
Sentezlendikten sonra ikinci aşamada Pt nanopartikülleri indirgenmiş grafen oksit, grafitik karbon nitrür, Ketjen Black ve Vulcan Karbon'a desteklenip aktivite testleri yapıldı. Vulcan karbon'a desteklenen Pt nanopartikülleri aktif katalizör olarak bulunduğu için karakterizasyona Pt-Vulcan katalizörü ile hidrojen elde reaksiyonları gerçekleştirildi. Sentezlenen Pt-Vulcan katalizörü TEM, XRD, XPS ve ICP-MS ile analiz edildi.



Şekil 30. Pt-Vulcan katalizörünün 50 ve 20 nm altında alınmış TEM görüntüleri

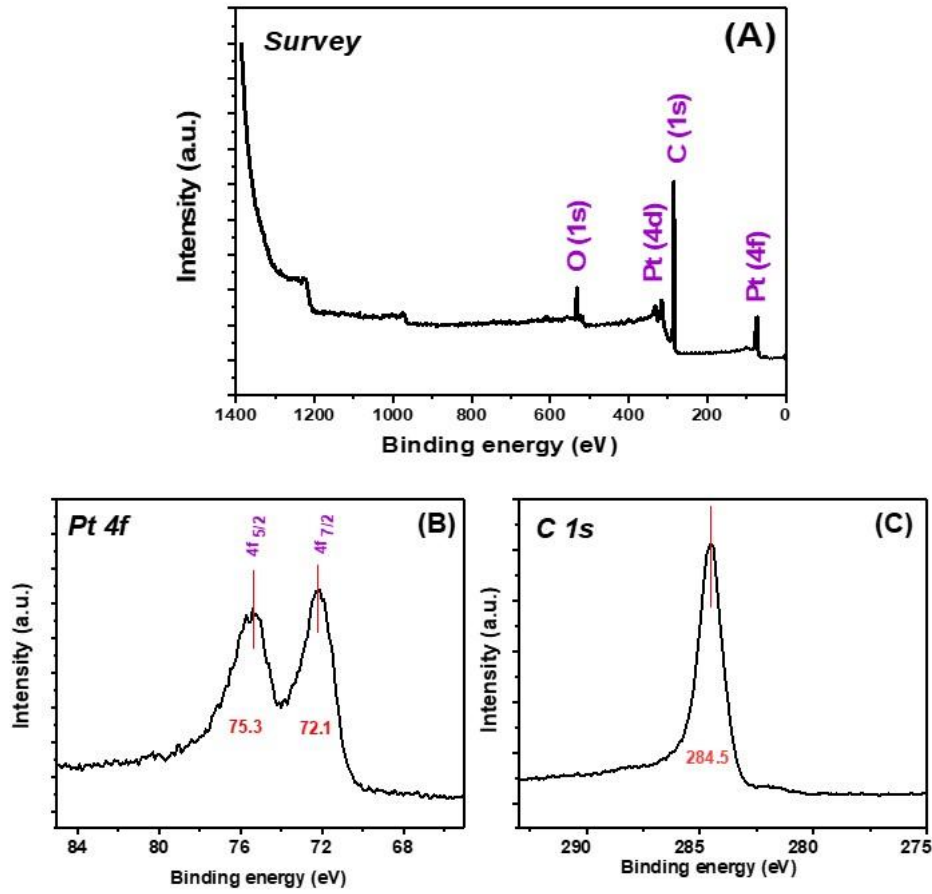
Sentezlenen Pt nanopartikülleri, Vulcan Karbona sıvı fazda kendiliğinden biriktirme yöntemiyle desteklenmiştir. Şekil 30'da görülen TEM görüntülerinde Pt nanopartiküllerinin homojen dağılımları daha net görülmektedir. Çünkü kolloidal haldeki partikül daha kararsızdır ve hekzan içerisinde kolloidal halde 10 nm nin altında boyuta sahip partikülü görmek zor olabilmektedir. Ancak geniş bir yüzey alanına sahip Vulcan Karbon destekli Pt nanopartiküllerinin aglomere olmadığı görülmektedir ve partikül boyutu da değişmemiştir.

Hazırlanan Pt-Vulcan katalizörünün kristal yapısının belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 31. Pt-Vulcan katalizörüne ait XRD kırınım deseni

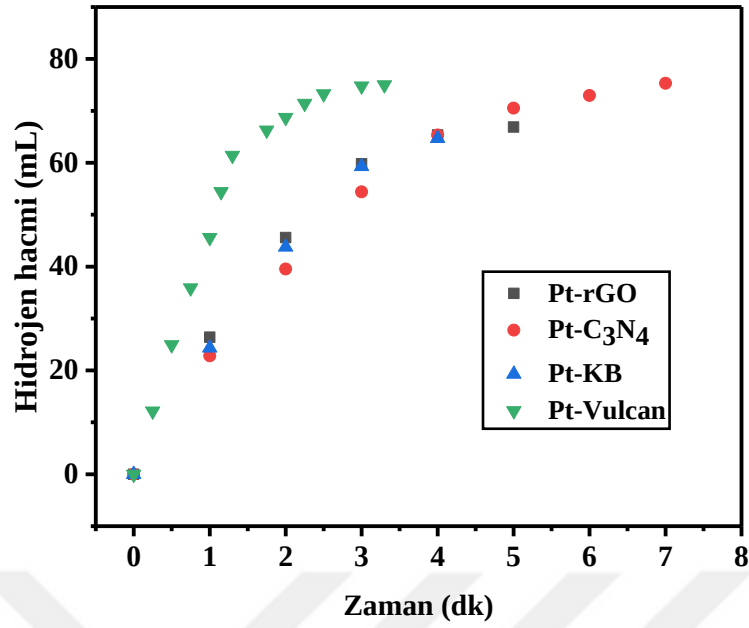
XRD deseni incelendiğinde 24.5°'da Vulcan Karbon'a ait pik gözükmemektedir. Diğer 3 pik ise sırasıyla 39.07° (111); 65.9° (220); 80°(311) Pt nanopartikülüne ait karakteristik piklerdir. Desende başka bir pik olmaması herhangi bir oksit pikinin oluşmadığının ve Pt(0) nanopartiküllerinin oluştuğunun kanıtıdır.



Şekil 32. Pt/Vulcan katalizörünün XPS genel (a) ve iç-kabuk spektrumları (b)Pt 4f (c) C 1s

Şekil 32’de Pt/Vulcan katalizörüne ait XPS analiz grafikleri bulunmaktadır. Öncelikle Şekil 5A’da genel grafik bulunmaktadır. Burada beklenildiği üzere Pt(4d), Pt(4f), O(1s) ve C(1s) elementleri bulunmaktadır. Atomik olarak Pt (%1.8), C (%90.4), O (%7.8) oranlarında bulunmuştur. Pt 4f orbitali yarımla grafiği incelendiğinde Pt 4f_{5/2} 75.3 eV’da sinyal vermiş ve Pt 4f_{7/2} 72.1 eV’da sinyal vermiştir. Aralarında 3.2 eV fark bulunmuştur. Referans C1s piki ise 284.5 eV’da pik vermiş olup literatürle uyumludur. ICP-MS analizi sonucunda Pt miktarı %15.2 olarak bulunmuştur.

Pt-Vulcan katalizörünün detaylı karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, Amonyak-boran metanolizi için kinetik çalışmalar gerçekleştirildi. Öncelikle farklı destek malzemeleri için (mpg-C₃N₄, rGO, KB ve Vulcan) metanoliz reaksiyonu aktiviteleri incelendi.

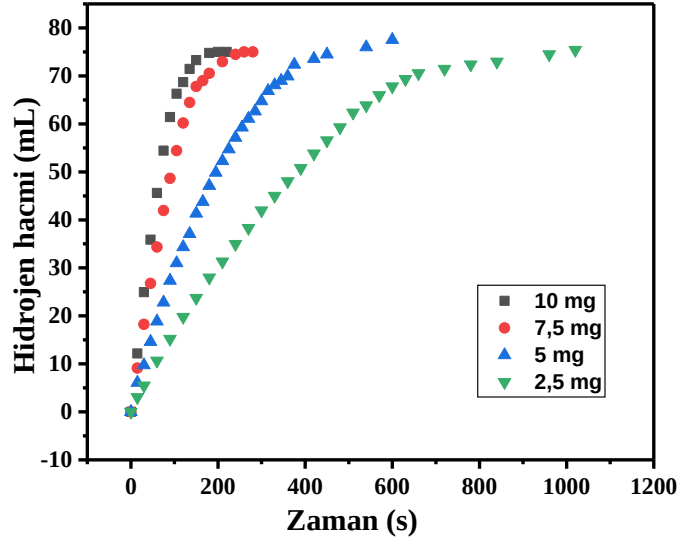


Şekil 33. Farklı destek malzemelerinin Amonyak-Boran metanolizindeki etkinlikleri

Farklı destek malzemelerinin etkinliği çıkan hidrojenin gazının zamana bağlı etkinliği araştırılarak incelendi. Bu grafik incelendiğinde 10 mg Pt–Vulcan katalizörünün 1mmol Amonyak-Boran ile oda sıcaklığında metanoliz reaksiyonu sonucu en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Bu sebeple sıcaklık, katalizör miktarı, amonyak boran miktarı gibi farklı parametrelerin incelendiği kinetik çalışmalar Pt-Vulcan katalizörü ile gerçekleştirilecektir.

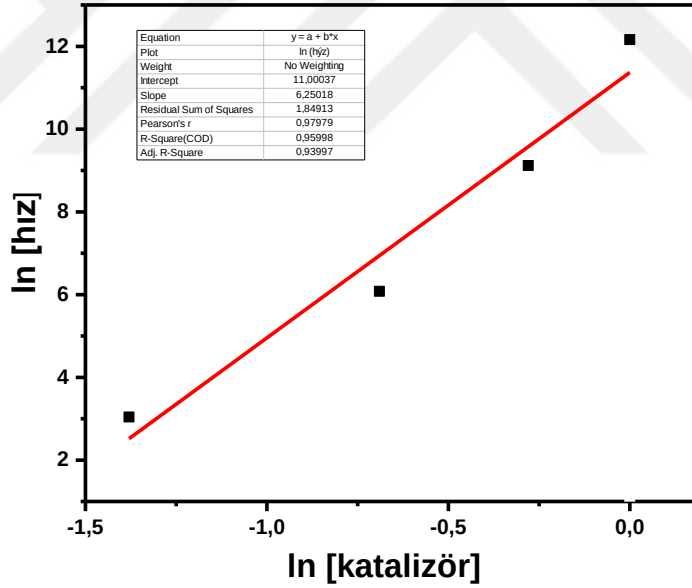
Pt-Vulcan Katalizörlüğünde Amonyak Boran Metanolizi Kinetik Çalışmaları

Kinetik çalışmaları 3 farklı parametre incelenerek yapıldı. Her bir çalışmada sadece 1 parametre değiştirilip, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Öncelikle farklı katalizör miktarı deneyleri yapıldı. Oda sıcaklığında 1mmol AB metanolizi için 2,5; 5; 7,5 ve 10 mg Pt-Vulcan katalizörü için kinetik çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalar çıkan hidrojen gazının zamana bağlı grafiğiyle incelendi. Şekil 34'deki grafik incelendiğinde katalizör miktarı arttıkça, hidrojen üretiminin daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 34. Farklı miktarlarda Pt-Vulcan katalizörü eşliğinde 25°C'de 100 mM AB metanolizinden üretilen hidrojen gazının zamana karşı grafiği

Şekil 35'de her bir katalizör miktarı için elde edilen hidrojen miktarı logaritmik olarak grafikize edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen hidrojen çıkış hızı $\ln [\text{hız}]$ olarak, katalizör miktarları ise $\ln [\text{katalizör}]$ olarak adlandırılmıştır.

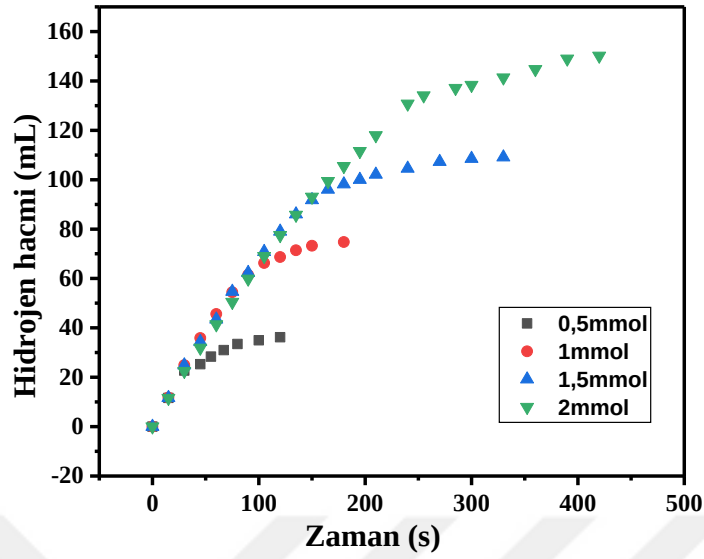


Şekil 35. $\ln [\text{hız}]$ değerlerine karşı $\ln [\text{katalizör}]$ değerleri

Grafik incelendiğinde katalizör miktarı arttıkça, hidrojen çıkış hızının arttığı görülmektedir. Grafikte doğrusal bir artış vardır. Elde edilen denklem $\ln [\text{hız}] = 6,25018 \ln [\text{katalizör}] + 11,00037$ olmuştur. Doğrunun eğimi 6,25 olarak bulunmuştur. Bu denkleme göre kinetik hidrojen üretim metanoliz reaksiyonunun katalizör miktarına göre 1.dereceden ilerlediği görülmektedir. Ayrıca katalizör üretim hızı, TOF değeri 504 dk^{-1} olarak bulunmuştur.

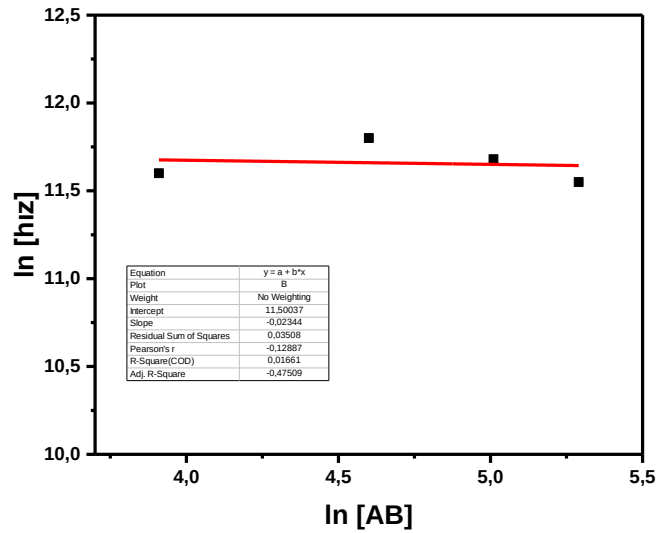
Kinetik çalışmanın ikinci aşamasında farklı amonyak boran derişimlerinin aynı miktarda Pt-Vulcan katalizörüyle hidrojen üretim hızı grafikize edilmiştir. 25°C'de 10 mg Pt-

Vulcan katalizörü 50; 100; 150 ve 200 mM derişimindeki Amonyak boran ile metanoliz reaksiyonu yapılmıştır.



Şekil 36. Pt-Vulcan katalizörü eşliğinde 25°C’de farklı derişimlerde AB metanolizinden üretilen hidrojen gazının zamana karşı grafiğı

Grafik incelendiğinde her bir reaksiyonda amonyak boran miktarı arttıkça hidrojen üretimi de aynı oranda artmaktadır. Dolayısıyla amonyak –boran miktarı bu reaksiyonda belirleyici veya hız artıcı bir etmen değildir. Reaksiyon kinetiğini incelemek adına $\ln [AB]$ derişimine karşı $\ln [hız]$ grafiğı çizilmiştir (Şekil 37).

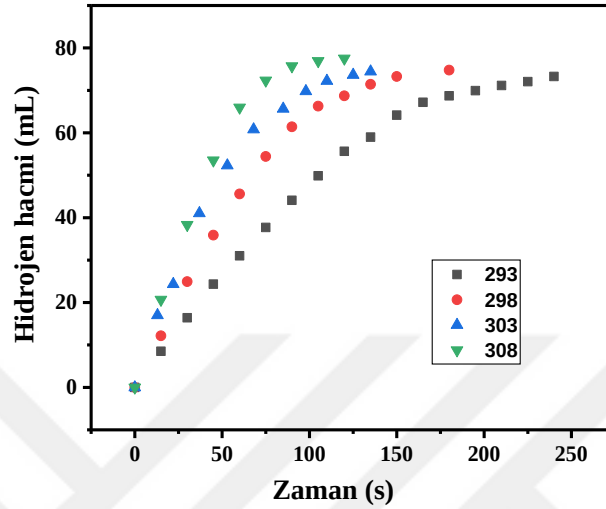


Şekil 37. $\ln [AB]$ derişimine karşı $\ln [hız]$ grafiğı

Her bir farklı Amonyak-boran derişimi için hidrojen üretim değerleri, logaritmik olarak grafikize edilmiştir. Elde edilen denklem $\ln[hız] = -0,02344 \ln[AB] + 11,50037$ şeklindedir. Bu denkleme göre eğrinin eğimi -0,02 olarak bulunmuştur. Eğrinin yaklaşık doğrusal olarak

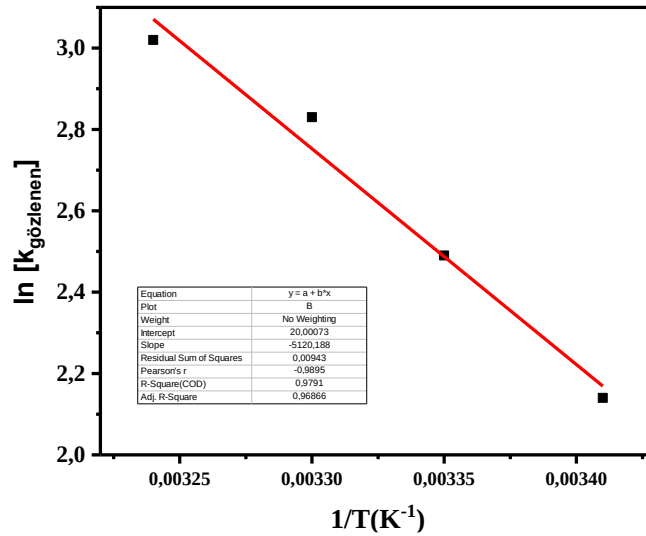
bulunması amonyak-boran derişimine göre, reaksiyon kinetiğinin sıfırıncı dereceden ilerlemektedir.

Kinetik çalışmanın üçüncü aşamasında 1 mmol Amonyak-boran, 10 mg Pt-Vulcan katalizörü ile 4 farklı sıcaklıkta (293-298-303-308) metanoliz çalışması yapılmıştır. Farklı sıcaklıklara karşı hidrojen üretimi grafikize edilmiştir.



Şekil 38. Pt-Vulcan katalizörü eşliğinde farklı sıcaklıklarda 100 mM AB metanolizinden üretilen hidrojen gazının zamana karşı grafiği

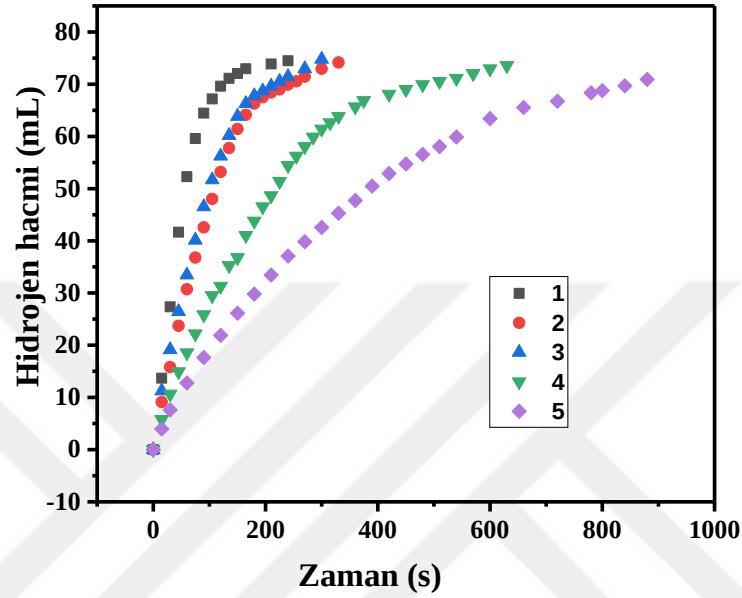
Sıcaklığa karşı hidrojen üretimi eğrilerinin her biri referans alınarak, $\ln k_{\text{gözlenen}}$ değerleri elde edildi. Bu değerler $1/T$ 'ye karşı grafikize edildi. Bu değerlerden elde edilen denklemle aktivasyon enerjisi hesaplandı. Elde edilen denklem $\ln [hız] = -5120,188 * 1/T + 20,00073$ olarak bulundu. Aktivasyon enerjisi bu denklemden 42,5 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 39. $\ln k_{\text{gözlenen}}$ 'e karşı $1/T$ grafiği

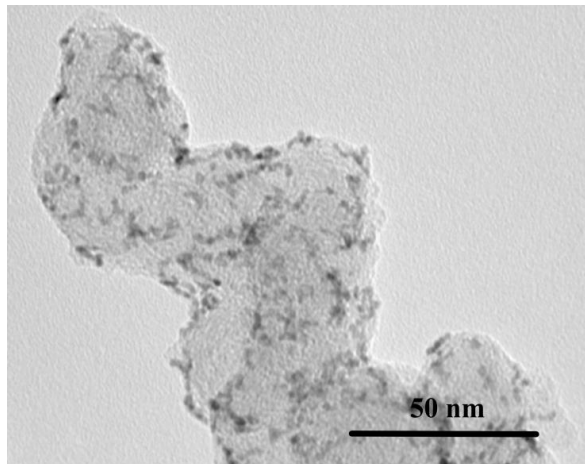
Arrhenius denklemi aşağıda verilmiştir. k : Reaksiyon hız sabitini, A : Arrhenius eşitlik sabitini, E_a : Reaksiyonun aktivasyon enerjisini, R : Gaz sabitini ve T : Mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Bu kinetik testlerden sonra tekrarlanabilirlik çalışması yapıldı. Böylece katalizörün tekrar kullanımı 5 çevrim test edildi. Şekil 40 incelendiğinde hidrojen üretim hızının yavaşladığı ancak hala oldukça aktif bir katalizör olduğu bulunmuştur.



Şekil 40. Pt-Vulcan katalizörünün 5 çevrim boyunca etkinliği

Katalizörün 5 çevrim sonrası TEM görüntüsü alınmıştır. Bu görüntü incelendiğinde Pt nanopartiküllerinin küresel yapılarından ziyade biraraya geldikleri gözlenmiştir. Bu görüntü, aktivite düşüşünün sebebini açıklamaktadır. Morfolojik olarak partiküller aglomere olmuş ve Pt-Vulcan katalizörünün Amonyak –boran metanolizindeki aktivitesi ilk çevrime göre düşmüştür.



Şekil 41. Pt-Vulcan katalizörünün 5 çevrim metanoliz reaksiyonu sonrasında alınan TEM görüntüsü

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında 1.8 nm boyutunda Pt NP'leri ılıman şartlar altında sentezlendi. Sentezlenen Pt nanopartikülleri farklı destek malzemelerine sıvı faz kendiliğinden biriktirme metoduyla desteklendi. Bu malzemeler içerisinde Vulcan Karbon en yüksek aktiviteyi gösterdi. Vulcan Karbonun en önemli avantajı ticari olarak kolayca bulunabilmesidir. Böylece katalizörün ticarileştirilme imkanı da artmış olmaktadır. Pt/Vulcan Karbon katalizörlüğünde Amonyak Boranın metanolizi için farklı parametrelere göre gerçekleştirilen kinetik çalışmaların sonucunda tepkimenin katalizör derişimine göre birinci dereceden ilerlediği, Amonyak Boran derişimine göre ise sıfırıncı dereceden ilerlediği bulundu. Bununla birlikte tepkimenin kinetik kontrollü olarak ilerlediği anlaşıldı. Pt/Vulcan Karbon katalizörlüğünde Amonyak boran metanoliz reaksiyonu farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde tepkimenin aktivasyon enerjisi $E_a=42,5$ kJ/mol olarak hesaplandı. TOF değeri ise 504 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Pt/Vulcan Karbon katalizörünün AB'nin metanoliz reaksiyonu için 5 çevrim boyunca test edilmiş ve aktif bir katalizör olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Acar, B. (2008). An analysis on the utilization of energy and exergy in Turkey (Master's thesis).
- Aiken, III J.D. and 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.
- Akaydın, B.(2011) Pt Ve Sn Bazlı İkili Ve Üçlü Nano Boyutta Elektrokatalizörlerin Pem Yakıt Hücrelerinde Oksijenin İndirgenmesi İçin İncelenmesi Tez (Yüksek Lisans) -- İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul
- Akbayrak, S., & Özkar, S. (2021). Cobalt ferrite supported platinum nanoparticles: Superb catalytic activity and outstanding reusability in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 596, 100-107.
- Akbayrak, S., & Özkar, S. (2021). Magnetically Isolable Pt₀/Co₃O₄ Nanocatalysts: Outstanding Catalytic Activity and High Reusability in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(29), 34341-34348.
- Ateş, H. & Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler İçin Üretim Yöntemleri . Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology , 3 (2) , 483-499 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gujsc/issue/7467/98323>
- Bai, H., Li, C. and Shi, G., 2011. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Adv. Mater.*, 23, 1089-1115.
- Boudellal, M. (2018). Power-to-gas: Renewable hydrogen economy for the energy transition. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Cao, N., Hu, K., Luo, W. and Cheng G., 2014. RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 241-246.
- Celik, D., Karahan, S., Zahmakıran, M., & Özkar, S. (2012). Hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine-borane catalyzed by rhodium (0) nanoparticles supported on hydroxyapatite. *international journal of hydrogen energy*, 37(6), 5143-5151.
- Çetinkaya, Dr.B., 2002. TÜBİTAKÖDÜLLERİ.
- Chauhan, S.M.S. and Mishra, S., 2011. Use of graphite oxide and graphene oxide as catalysts in the synthesis of dipyrromethane and calixpyrrole. *Molecules*, 16(9), 7256-7266.
- Çiftçi, S., 2015, İndirgenmiş Grafen Okside Desteklenmiş Nikel- Paladyum Alaşım Nanopartikülleri: Sentezi, Yapısal Tanımlanmaları Ve Amonyak Boran'dan Hidrojen Üretiminde Katalitik Etkinlikleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum .
- Çögenli, M. S. 2020, Sıvı Beslemeli Yakıt Pili Uygulamaları İçin Katalizör Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dai, H. B., Kang, X. D., & Wang, P. (2010). Ruthenium nanoparticles immobilized in montmorillonite used as catalyst for methanolysis of ammonia borane. *international journal of hydrogen energy*, 35(19), 10317-10323.
- Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.

- Dong, L.F., Gari, R.R.S., Li, Z., Craig, M.M. and Hou, S.F., 2010. Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon*, 48(3), 781-787.
- Eguizabal, A., Uson, L., Sebastian, V., Hueso, J. L., & Pina, M. P. (2015). Efficient and facile tuning of Vulcan XC72 with ultra-small Pt nanoparticles for electrocatalytic applications. *RSC advances*, 5(110), 90691-90697.
- Eken Korkut, S., Kucukkececi, H., & Metin, O. (2020). Mesoporous graphitic carbon nitride/black phosphorus/AgPd alloy nanoparticles ternary nanocomposite: A highly efficient catalyst for the methanolysis of ammonia borane. *ACS applied materials & interfaces*, 12(7), 8130-8139.
- Erdoğan, H., Metin, Ö., & Özkar, S. (2011). Hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane catalyzed by in situ generated, polymer stabilized ruthenium (0) nanoclusters. *Catalysis today*, 170(1), 93-98.
- Gao, H.L., Li, X.L., He, W., Guo, R.T. and Chai, B., 2015. One-step synthesis of reduced graphene oxide supported Pt nanoparticles and its electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 31(11), 2117- 2123.
- Geim and Novoselov 2007; Zhu *et al.* 2010) Geim A. K., Novoselov K. S., 2007. The rise of graphene. *Nat. Mater*, 6, 183.
- Gielen, D., Taibi, E., & Miranda, R. (2019). Hydrogen: A renewable energy perspective. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency.
- Gürmen, S. and Ebin, B., 2008. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, *Metallurji*, 150, 31-38.
- Hacıoğlu, E. 2020 Pem Yakıt Hücresi Katodunda Kullanılmak Üzere Farklı Karbon Türü Destekli Platinin İkili Ve Üçlü Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Hu, Y., Wang, Y., Lu, Z. H., Chen, X., & Xiong, L. (2015). Core-shell nanospheres Pt@ SiO₂ for catalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 341, 185-189.
- Hu, C.Y. and Wang, X., 2015. Highly dispersed palladium nanoparticles on commercial carbon black with significantly high electro-catalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12382- 12391.
- Ilkaev, R. I., Gusev, A. L., Kijek, J. C., & Hampton, M. D. (2000). Justification for nomination of prof. Dr. T. Nejat veziroglu for Nobel prize in economics. *Альтернативная энергетика и экология*, (1), 4-9.
- Jepsen, I. H., Ley, M. B., Lee, Y., Cho, Y. W., Dornheim, M., Jensen, J. O., Filinchuk, Y., Jorgensen, J. E., Besenbacher, F. ve Jensen, T. R., (2014). “Boron- 106 Nitrogen Based Hydrides and Reactive Composites for Hydrogen Storage”, *Materials Today*, Vol.17 No:3.
- Jha, N., Reddy, A.L.M., Shaijumon, M.M., Rajalakshmi, N. and Ramaprabhu, S., 2008. Pt-Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 427-433
- Kılıç, B., Şencanlı, S., & Metin, Ö. (2012). Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361, 104-110.

- Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D.G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., and Zhang, D.J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, (100), 12142-12153
- Lavacchi, A., Miller, H. and Vizza, F., 2013. Carbon-based nanomaterials. *Nanotechnology in electrocatalysis for energy*, A. Lavacchi, H. Miller and F. Vizza. Springer New York, New York, NY: pp: 115-144.
- Ley, M. B., Jepsen, L. H., Lee, Y., Cho, Y. W, Colbe, J. M. B, Dornheim, M., Rokni, M., Jensen, J. O., Sloth, M., Filinchuk, Y., Jorgensen, J. E., Besenbacher, F. ve Jensen, T. R., (2014). “Complex Hydrides for Hydrogen Storage – New Perspectives”, *Materials Today*, Vol.17 No:3.
- Li, P., Xiao, Z., Liu, Z., Huang, J., Li, Q., & Sun, D. (2014). Highly efficient hydrogen generation from methanolysis of ammonia borane on CuPd alloy nanoparticles. *Nanotechnology*, 26(2), 025401.
- Li, T., Zhou, H., Huang, J., Yin, J., Chen, Z., Liu, D., Zhang, N. And Kuang, Y., 2014. Facile preparation of Pd–Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 463, 55–62
- Liu, T., Yu, J., Bie, H., & Hao, Z. (2017). Highly efficient hydrogen generation from hydrous hydrazine using a reduced graphene oxide-supported NiPtP nanoparticle catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 783-790.
- Lu, Z. H., Yao, Q., Zhang, Z., Yang, Y., Chen, X. (2014). Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazine borane. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 4
- Machado, B.F. and Serp, P., 2012. Graphene-based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 2, 54-75.
- Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. and Sun, S., 2010. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 1468–1469.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renewable and sustainable energy reviews*, 9(3), 255-271.
- Özhava, D., & Özkar, S. (2018). Nanoceria supported rhodium (0) nanoparticles as catalyst for hydrogen generation from methanolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 1012-1020.
- Özkar, S., 2020. Transition metal nanoparticle catalysts in releasing hydrogen from the methanolysis of ammonia borane. *International journal of hydrogen energy*, 45:7881-7891.
- Öztürk, M., 2009. Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Park, S. and Ruoff, R.S., 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224.
- Radic, S., Geitner, N.K., Podila, R., Kähkönen, A., Chen, P., Ke, P.C. and Ding, F., 2013. Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, 3, 2273.

- Rakap, M. (2015). PVP-stabilized Ru–Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 1025-1030.
- Rakap, M. (2015). The highest catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane by poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected palladium–rhodium nanoparticles for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 129-134.
- Ramachandran, P. V., & Gagare, P. D. (2007). Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration. *Inorganic Chemistry*, 46(19), 7810-7817.
- Rawat, R. S. (2015). Dense plasma focus-from alternative fusion source to versatile high energy density plasma source for plasma nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series* 591(1), 012021. doi:10.1088/1742-6596/591/1/012021
- Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M. ve Liao, S., (2017). “Current Research Trends and Perspectives on Materials-Based Hydrogen Storage Solutions: A Critical Review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:289- 311.
- Rivkin, C., Burgess, R., & Buttner, W. (2015). Hydrogen technologies safety guide (No. NREL/TP-5400-60948). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- Rusman, N. A. A. ve Dahari, M., (2016). “A Review on The Current Progress of Metal Hydrides Material for Solid-State Hydrogen Storage Applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:12108-12126.
- Russo, P., Hu, A. and Compagnini, G., 2013. Synthesis, Properties and Potential Applications of Porous Graphene: A Review. *Nano-Micro Lett.*, 5(4), 260-273.
- Sabaz, P. (2018). Hidrojen depolama için mandalina kabuğundan aktif karbon üretimi (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Schmid, G., 1994. Clusters and colloids: From theory to applications. VCH publishers, 547 p, New York, USA.
- Sharma, S. and Pollet, B.G., 2012. Support materials for pemfc and dmfc electrocatalysts a review. *Journal of Power Sources*, 208, 96-119.
- Shu, Y., Sun, H., Quan, X., Chen, S., 2012. Enhancement of Catalytic Activity Over the Iron-Modified Ce/TiO₂ Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia. *Chemical Physics*, 116: 25319–25327
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M. ve Manners, I., (2010). “Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources”, *Chemical Reviews*, Vol.110, No:7
- Stephens, F. H., Pons, V. ve Baker, R.T., (2007). "Ammonia-Borane: The Hydrogen Source Par Excellence?", *Dalton Transactions*, 2613-2626
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, O., & Sun, S. (2012). Methanolysis of ammonia borane by CoPd nanoparticles. *Acs Catalysis*, 2(6), 1290-1295.
- Sun, S., Liang, S., 2017. *Nanoscale*, 9, 10544-10578.
- Sündü, B. (2018) Yüksek Kalitede Niru Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi Ve Yeni Bir Hidrojen Depolama Malzemesi Olarak Morfolin Boranın Dehidrojenlenmesindeki Katalitik Etkinlikleri Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum .
- Tolga, U. R. A. L., & Karaca, G. Hidrojen Ekonomisi. *Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi*, 3(2), 145-154.

- Tutar, F., & Mehmet, E. R. E. N. (2011). Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye. Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi, (6).
- Xu, Q. and Chandra, M., 2007. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane. Journal of Alloys and Compounds, 446, 729-732.
- Zhang, Y., Jia, Z., Yuan, Z., Yang, T., Qi, Y. ve Zhao, D., (2015). “Development and Application of Hydrogen Storage”, International Journal of Iron and Steel Research, 22(9):757-770.
- Zhang, Y., Wang, Y.H., Bian, L.Y., Lu, R. and Zang, J.B., 2016. Functional separation of oxidation-reduction reaction and electron transport: PtRu/undoped nanodiamond and acetylene black as a hybrid electrocatalyst in a direct methanol fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 41(8), 4624-4631.
- Zhu, B.Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R. and Ruoff, R.S., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. Adv. Mater., 22, 3906-3924.
- Yadav, R., Subhash, A., Chemmenchery, N. and Kandasubramanian, B., 2018. Graphene and graphene oxide for fuel cell technology. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(29), 9333-9350.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Elif ŞEKİ DEMRCİ
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Erzurum Mehmet Akif Ersoy Lisesi (2001-2005)
Ön Lisans	: Atatürk Üniversitesi Erzurum MYO İnşaat Bölümü
Lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	:
	-
	-
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	

