

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

**ETİLENDİAMİN BİSBORAN: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE HİDROJEN
ÜRETİMİ İÇİN NANOKATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Esra KARATAŞ
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

VAN-2021

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

**ETİLENDİAMİN BİSBORAN: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE HİDROJEN
ÜRETİMİ İÇİN NANOKATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Esra KARATAŞ

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2019-8498 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN danışmanlığında, Esra KARATAŞ tarafından sunulan "**Etilendiamin Bisboran: Sentezi, Tanımlanması ve Hidrojen Üretimi İçin Nanokatalizör Geliştirilmesi**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 16.04.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İlkay GÜMÜŞ

İmza:

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

İmza

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Esra KARATAŞ

ÖZET

ETİLENDİAMİN BİSBORAN: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN NANOKATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

KARATAŞ, Esra
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN
Nisan 2021, 65 sayfa

Bu yüksek lisans çalışmasında, son yıllarda üzerinde çalışılan ve önemli bir B-N türevi olarak değerlendirilen etilendiamin-bisborandan (EDB) hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üreten yeni bir katalitik malzeme hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu amaçla, amin fonksiyonel indirgenmiş grafen oksit (GO-NH₂) destekli Rh (0) nanokümleri (Rh@GO-NH₂) tepkime dışı hazırlanarak EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretimindeki katalitik performansları araştırılmıştır. Hazırlanmış olan EDB ve Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü, FT-IR, ICP-OES, XRD, XPS, TEM, TEM/EDX, HRTEM ve ¹¹B-NMR gibi ileri analitik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Nanokatalizörün başlangıç TOF değeri (37.6 dak⁻¹) gibi kaynakça çalışmalarına kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur. EDB'nin hidrolizi ile hidrojen üretiminde Rh (0) nanokümlerinin tekrar kullanılabilirlik performansları da araştırılmış ve nanokatalizörün oldukça kararlı olduğu bulunmuştur. Son olarak farklı sıcaklıklarda katalitik tepkimeler gerçekleştirilerek katalitik tepkime için aktivasyon parametreleri (*E_a*: Aktivasyon Enerjisi; $\Delta H^\#$: Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\#$: Aktivasyon Entropisi) ilgili denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Amin fonksiyonel grafen oksit, Etilendiamin-bisboran, Hidrojen, Hidroliz, Nanoküme, Rodyum.

ABSTRACT

ETHYLENDIAMINE BISBORANE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DEVELOPMENT OF NANOCATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION

KARATAŞ, Esra

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

April 2021, 65 pages

In this master's study, a new catalytic material has been produced and characterized for the hydrogen production from the hydrolysis reaction of ethylenediamine-bisborane (EDB), which has been studied in recent years and evaluated as an important B-N derivative. For this purpose, amine functionalized reduced graphene oxide (GO-NH₂) supported Rh (0) nanoclusters (Rh@GO-NH₂) were ex-situ prepared and their catalytic performance was investigated in hydrogen releasing by the hydrolysis reaction from EDB. The prepared EDB and Rh@GO-NH₂ nanocatalyst were characterized by using advanced analytical and spectroscopic methods such as FT-IR, ICP-OES, XRD, XPS, TEM, TEM/EDX, HRTEM and ¹¹B-NMR. Initial TOF value (37.6 min⁻¹) of nanocatalyst was found to be quite high compared to literature studies. The reusability performances of Rh (0) nanoclusters were also investigated in hydrogen production by hydrolysis of EDB and the catalyst was found to be fairly stable. Finally, by performing catalytic reactions at different temperatures, activation parameters for the catalytic reaction (E_a : Activation Energy; $\Delta H^\ddagger$: Activation Enthalpy; $\Delta S^\ddagger$: Activation Entropy) were calculated using the relevant equations.

Keywords: Amine functionalized graphene oxide, Ethylenediamine-bisborane, Hydrogen, Hydrolysis, Nanocluster, Rhodium.



ÖN SÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN'a;

Laboratuvar çalışmaları sırasında bilgi ve desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ ile Öğr. Gör. Yaşar KARATAŞ'a;

Tez çalışmamı 2019-FYL-8498 no'lu proje kapsamında destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne;

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

2021

Esra KARATAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	7
2.1. Hidrojen	8
2.1.1. Hidrojenin Özellikleri	9
2.2. Hidrojen Ekonomisi	9
2.3. Hidrojenin Depolanması	10
2.3.1. Metal bazlı borhidritler	12
2.3.2. Sodyum borhidrür	13
2.3.3. Amin-boranlar	15
2.3.4. Etilendiamin-bisboran ($\text{BH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$, EDB)	17
2.4. Grafen Oksit ve Amin Fonksiyonel Grafen Oksit	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Materyaller	23
3.1.1. Kimyasallar	23
3.1.2. Cihazlar	23
3.2. Yöntem	24
3.2.1. Etilendiamin-bisboran (EDB) sentezi ve tanımlanması	24
3.2.2. Grafen oksit (GO) sentezi	25
3.2.3. Amin fonksiyonel grafen oksit (GO-NH_2) sentezi	25
3.2.1. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH_2) hazırlanması ve tanımlanması	25
3.2.2. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH_2) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin incelenmesi	26

3.2.3. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH ₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin substrat derişimine bağı olarak incelenmesi	27
3.2.4. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH ₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin katalizör derişimine bağı olarak incelenmesi	27
3.2.5. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH ₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağı olarak incelenmesi	28
3.2.6. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH ₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
5. SONUÇ.....	47
KAYNAKLAR.....	51
ÖZ GEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1 1. Hidrojen depolama teknikleri için şematik gösterim	12
Şekil 1.2. Hidrojen depolamada kullanılan malzemelerin kütlece hidrojen kapasiteleri ve hacimce hidrojen yoğunlukları	16
Şekil 4.1. Ticari ve sentezlenen EDB bileşiğinin FT-IR spektrumları.....	32
Şekil 4.2. Rh@GO-NH ₂ nanokatalizörünün (a) genel tarama modundaki ve (b) Rh 3d bölgesine ait XPS spektrumları.	34
Şekil 4.3. Rh@GO-NH ₂ katalizörüne ait 20 ve 100 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.4. Rh@GO-NH ₂ katalizörüne ilişkin (a) 100 nm ölçekli TEM görüntüsü (b) 10 nm ölçekli HRTEM görüntüsü, (c) parçacık boyut histogramı ve (d) TEM-EDX spektrumu.	36
Şekil 4.5. Rh@GO-NH ₂ nanokatalizörüne ait XRD deseni.	37
Şekil 4.6. EDB'nin katalitik tepkime öncesi (kırmızı) ve Rh@GO-NH ₂ katalizörü varlığında EDB'nin hidrolizi sonrasında elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumları.	38
Şekil 4.7. Farklı derişimlerde Rh@GO-NH ₂ katalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan H ₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği, (b) başlangıç hızlarının nanokatalizör derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 0.90 x - 1.05$).	40
Şekil 4.8. Farklı derişimlerde EDB kullanılarak Rh@GO-NH ₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan H ₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği, (b) başlangıç hızlarının EDB derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 0.88 x - 1.07$).	42
Şekil 4.9. Rh@GO-NH ₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H ₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği	43
Şekil 4.10. Rh@GO-NH ₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri.	44
Şekil 4.11. Rh@GO-NH ₂ katalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesinde (a) tekrar çevrilebilirlik, (b) tekrar kullanılabilirlik performansları	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\Delta H^\#$	Aktivasyon entalpisi
$\Delta S^\#$	Aktivasyon entropisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
k	Hız sabiti
NaBH_4	Sodyum borhidrür
LiBH_4	Lityum borhidrür
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	Magnezyum borhidrür
HCl	Hidroklorik asit
$\text{C}_2\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2$	Etilen diamin bisboran
NH_3BH_3	Amonyak-boran
BH_3	Boran
CH_3OH	Metanol/Metil alkol
$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3$	Metilamin boran
$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Rodyum (III) klorür hidrat
CO_2	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
SiO_2	Silisyum oksit
H_2O	Su
H_3PO_4	Fosforik asit
HNO_3	Nitrik asit
H_2SO_4	Sülfürik asit
RuCl_3	Rutenyum (III) klorür
RhCl_3	Rodyum (III) klorür
IrCl_4	İridyum (IV) klorür
KMnO_4	Potasyum permanganat

Simgeler**Açıklama****NaOH**

Sodyum hidroksit

H₂O₂

Hidrojen peroksit

NaNO₃

Sodyum nitrat

Pt

Platin

Co

Kobalt

AB

Amonyak boran

MeAB

Metilamin boran

APTES

3-aminopropiltrietoksisilan

BN

Bor nitrür

K

Kelvin

°C

Santigrat derece

EDB

Etilendiamin-bisboran

rpm

Rate per minute (dakika başına devir sayısı)

T

Sıcaklık

J

Joule

e⁻

Elektron

cm⁻¹

Dalga sayısı

dk

Dakika

g

Gram

kg

Kilogram

mg

Miligram

L

Litre

mmol

Milimol

mL

Mililitre

nm

Nanometre

eV

Elektrovolt

kV

Kilovolt

kW

Kilovat

kJ

Kilo Joule

MJ

Mega Joule

Simgeler**Açıklama**

Pa	Pascal (basınç)
MPa	Mega Pascal
cm²	Santimetre kare
m³	Metre küp
wt%	Kütlece yüzde
ppm	Percent per million (milyonda bir birim)
Bar	Basınç birimi
NP	Nano parçacık
THF	Tetrahidrofuran
TOF	Turnover frequency (çevrim frekansı)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopi)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopi)
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi)
¹¹B-NMR	Bor-11 Nükleer Manyetik Rezonans
dk	Dakika
NH₂	Amin

Simgeler**Açıklama****GO**

Grafen Oksit

H₂

Hidrojen

Li

Lityum

Mg

Magnezyum

Al

Alüminyum



1. GİRİŞ

Günlük hayatımızın ayrılmaz bir parçası olan enerji ve hemen hemen tüm yaşamsal faaliyetlerin gerçekleştirilmesi için gereklidir (Abe ve ark., 2019; European Commission, 2003). Fosil yakıtlar olarak nitelendirilen petrol, doğal gaz ve kömür, dünya çapında tüketilen enerjinin % 80'inden fazlasını sağlamaktadır (Veziroglu ve Sahin, 2008; Rusman ve Dahari, 2016). Dünyanın artan nüfusu ve bu nüfusun yaşam standartlarını iyileştirme arzusu, 1950'den bu yana çok yüksek enerji talebine yol açmaya devam etmektedir. Dünya enerji tüketiminin 2035 yılında doruğa çıkacağı ve 2040 yılından sonra dünya ekonomisinin uzun süren bir depresyona gireceği öngörülmektedir. Bugün dünyanın büyük ekonomilerinin enerji talebi büyük ölçüde fosil yakıtlara dayanmaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıtlarının hızla azalmasından dolayı fosil yakıtlara aşırı bağımlılık, günümüz ekonomisinde kritik bir küresel zorluk haline gelmiştir (Luo ve ark., 2015; Sahaym ve Norton, 2008; Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Mevcut fosil yakıt rezervlerinin petrol için maksimum 40 yıl, doğal gaz için 60 yıl ve kömür için 156 yıl destekleyebileceği tahmin edilmektedir (Midilli ve ark., 2005). Dünya, 2008 yılında petrol fiyatlarının fırladığı dönemde büyük bir sürpriz yaşamıştır (Hirscher ve ark., 2009). Mevcut tüketim oranının seviyesiyle birlikte, bu yakıtların yüksek fiyatlı olmaya devam edeceği ve tedbir alınmadığı takdirde yakın gelecekte stoklarımızda kalmayacağı ihtimali bulunmaktadır. Aynı zamanda, enerji tüketimindeki artış ve fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi dünya çapında enerji ve ekonomik güvenlik tehlikesi yaratmış olup, fosil yakıtların sera gazı ve kirleticilerle beraber gezegenimizin ısınmasına sebep oldukları için çevre dostu olmadığı bilinmektedir.

Enerji sorununu hafifletmek için ciddi bir şey yapılmadığı takdirde dünyadaki yaşamın tehlikeli hava kirliliğinden kaynaklanan kronik sağlık sorunları nedeniyle ekonomik ve sağlık açısından dayanılmaz olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, fosil yakıtlara olan mevcut bağımlılığı yeniden değerlendirme ihtiyacı artık kabul edilen bir gerçektir. Birçok bilim adamı ve mühendis, mevcut talep edilen fosil yakıt sisteminin yerine geçebilecek çevre dostu/çevreci, ucuz ve daha sürdürülebilir bir enerji tedarik etme arayışındadır. Bu nedenle, gelecekteki sürdürülebilir enerjinin vizyonunun aşağıdaki maddeleri gerektirdiği ifade edilmektedir;

- ✚ enerji kaynağının güvenliğini belirlenmesi;
- ✚ sürdürülebilir yerel enerji kaynaklarının kullanımının tanıtılması;
- ✚ küresel karbondioksit emisyonlarının azaltılması;
- ✚ kentsel hava kalitesinde önemli gelişme ve
- ✚ gelecekteki ekonominin refahı için gerekli yeni bir endüstriyel ve teknolojik enerji temeli oluşturulması (Hirscher ve ark., 2009; Abe ve ark., 2019).

Bu bağlamda, üstün özellikleri nedeniyle hidrojen, umutlu bir gelecek için ideal enerji taşıyıcısı olarak ortaya çıkmıştır (Midilli ve ark., 2005). Hidrojeni bir enerji taşıyıcısı olarak kullanma kavramı iki asırdan daha eskilere dayanmakta, ancak 1970'lerin küresel enerji krizini takiben 1980'lerde teknolojik ilerlemelerle daha çok vurgulanmıştır (Mazloomi ve Gomes, 2012). Gelecekteki ekonominin potansiyel enerjisi olarak hidrojen uzunca bir süredir araştırma konusu olmuştur. Son derece düşük hidrojen yoğunluğundan dolayı hidrojene odaklı bir ekonomiye yerleşmesinde depolanma çok önemli bir engel olarak kabul edilmektedir (Luo ve ark., 2015). Genel olarak hidrojen, basınçlı gaz, kriyojenik sıvı veya uygun katı haldeki malzemede fiziksel veya kimyasal olarak depolanabilir. Bu depolama sistemleri arasında, metal hidridlere dayanan katı hal depolama sistemleri, oldukça güvenli, verimli, kompakt ve tekrar tekrar geri dönüşümlü bir şekilde hidrojen depolanması için yüksek gravimetrik kapasite için daha büyük potansiyeller göstermektedir ve bu nedenlerle hidrojen uygulamaları için büyük önem taşımaktadır. Hidrojen, aşağıdaki özelliklerinden dolayı gelecekteki ekonomi için potansiyel, düşük maliyetli ve temiz bir yakıt olarak kabul edilir:

- ✚ evrendeki en bol bulunan element (tüm atomların % 90'ından fazlasını oluşturur)
- ✚ herhangi bir yakıtın bilinen en yüksek enerji içeriğine (kalorifik veya ısıtma değeri) sahip en hafif element (moleküler ağırlık = 2.016),
- ✚ sürdürülebilir
- ✚ toksik olmayan
- ✚ petrol, doğalgaz ve kömürün aksine çevreye zarar vermeyen ve egzoz ürünü enerjiye dönüştüren bir enerji taşıyıcısıdır.

Hidrojen hem yenilenebilen hem de yenilenemeyen kaynaklardan üretilebilir. Yakıt olarak depolanabilir ve taşımacılıkta, yakıt hücrelerinin kullanıldığı enerji üretim

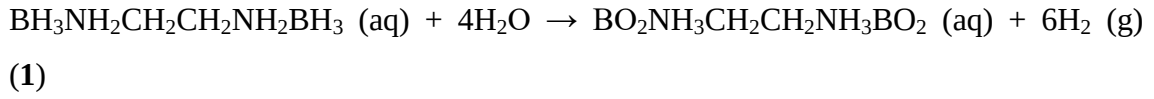
sistemlerinde, içten yanmalı motorlarda veya türbinlerde kullanılabilir (Sahaym ve Norton, 2008; Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Hidrojen harika bir enerji depolama kapasitesine sahiptir. Yapılan hesaplamalara göre, 1 kg hidrojenin içerdiği enerjinin (yaklaşık 120 MJ (33.33 kWh)) çoğu geleneksel yakıtın iki katından fazla olduğu tespit edilmiştir (Hwang ve Varma, 2014).

Amin-boran bileşikleri, çok yüksek hidrojen içeriğine sahip olmaları nedeniyle katı hal hidrojen depolama açısından eşsiz malzemelerdir. Amonyak-boran, önemli bir amin-boran türevidir ve gerek organik çözücülü ortamda gerekse solvoliz tepkimeleri yoluyla dehidrojenlenmesi ilgili kaynakçada çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak amonyak-boranın dehidrojenlenmesinin yakıt hücre uygulamaları için önemli problemlere sahip olduğu kaynakça çalışmalarından anlaşılmaktadır (Stephens ve ark., 2007; Al-Kukhun ve ark., 2011; Halseid ve ark., 2006). Bu problemlerden biri açığa çıkan hidrojenin, yakıt hücrelerinde uygulama esnasında amonyak ve borazin tarafından belirgin bir şekilde kirlenmesi olarak ifade edilmektedir. Bu problemin daha az uçucu özelliğe sahip amonyak-boran türevleriyle aşılabileceği rapor edilmiştir (Stephens ve ark., 2007; Al-Kukhun ve ark., 2011; Halseid ve ark., 2006). Bu bağlamda metilamin-boran (Jaska ve ark., 2003), sec-bütilamin-boran (Mal ve ark., 2011), hidrazin-boran (Hugle ve ark., 2009) ve etilendiamin-bisboran (Neiner ve ark., 2011) gibi amin-boran türevi yeni B-N bileşikleri sentezlenmiş ve son yıllarda araştırılmaya başlanmıştır.

Etilendiamin-bisboran ($C_2H_{14}B_2N_2$, $BH_3NH_2CH_2CH_2NH_2BH_3$), 363 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızla parçalanarak, kütlece % 16.3 hidrojen içeriğine sahip, havaya dayanıklı, amin-boran türevi olarak önemli bir hidrojen depolama malzemesidir (Parry, 1970; Pfeil ve ark., 2015). Ek olarak, % 11.4'lük bir hidrojen verimi ile yüksek performanslı bir hidrojen taşıyıcı bileşik olarak kullanılabileceği öngörülmüştür (Sahler ve ark., 2013; Banerjee ve ark., 2017). Etilendiamin-bisboran, oda koşullarında katı halde bulunan bir Levis asit-baz yapısıdır ve sentezi etilendiamin dihidroklorür tuzu ile sodyum borhidrür'ün THF içerisindeki tepkimesinden oda koşullarında ve yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir (Goubeau ve Schneider, 1961; Kelly ve Edwards, 1963).

Etilendiamin bisborandan hidrojen eldesi diğer amin-boran türevi bileşiklerde olduğu gibi yüksek sıcaklıkta termal bozunmayla (Leardini ve ark., 2014), suda katalitik hidroliziyle (Engin ve Ozay, 2018) alkollerde katalitik alkoliz ile (Çalışkan ve ark.,

2010) ve organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme tepkimesiyle gerçekleştirilebilir (Jaska ve ark., 2003). Depolanan hidrojenin salıverilmesini sağlayan bu yöntemlerden termal bozunma yöntemi tepkime kinetiğinin kontrol edilememesinden dolayı (Al-Kukhun ve ark., 2013; Marcano ve ark., 2010) hidrojenin kullanılacağı yakıt hücrelerine uygulanabilecek uygun bir yöntem değildir. Etilendiamin-bisboranın suda gerçekleştirilen katalitik hidroliz (1) tepkimesiyle de yakıt hücreleri için gereken hidrojen sağlanabilir (Engin ve Ozay, 2018).



Etilendiamin-bisborandan yukarıda gösterilen hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen elde edilmesini katalizleyen katalitik sistemler incelendiğinde tez çalışmalarının yazıldığı dönem itibarıyla, aynı araştırma grubu tarafından ve tamamen hidrojel esaslı metal nanoparçacıkların hazırlanıp karakterize edildiği yayınlar bulunmuştur (Engin ve Özay (2018; Ozay ve ark., 2020; Durgut ve Ozay, 2020; Onder ve Ozay, 2020; Ozay ve ark., 2020; Ozay ve ark., 2020). Söz konusu çalışmalarda ise genellikle katalitik etkinliğin çevrim frekansı cinsinden oldukça düşük olduğu gözlenmektedir (0.357 dk^{-1} ile 5.90 dk^{-1} aralığında).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yeni bir katı hal hidrojen depolama malzemesi olan etilendiamin-bisboran bileşiği öncelikle kaynakçaya göre sentezlenmiş ve ardından etilendiamin-bisborandan hidrojen üretimini hidroliz tepkimesi yoluyla sağlayabilecek katalitikçe etkin, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilir, amin fonksiyonel indirgenmiş grafen oksit destekli Rh (0) nanokümleri (Rh@rGO-NH₂) tepkime dışı olarak hazırlanmış ve ICP-OES, XRD, XPS, TEM, TEM/EDX, HRTEM, ¹¹B-NMR gibi ileri analitik/spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Hazırlanan Rh@rGO-NH₂ nanokatalizörü, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmış ve katalitik performansı tespit edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan Rh@rGO-NH₂ nanokatalizörün, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde farklı katalizör ve substrat derişimleri ile farklı sıcaklıklarda hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilerek hidroliz tepkimesi için hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri (E_a : Aktivasyon Enerjisi; $\Delta H^\ddagger$: Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\ddagger$: Aktivasyon Entropisi) Arrhenius ve Eyring eşitlikleri ile hesaplanmış ve tepkime kinetiği ortaya

konulmuştur. Ayrıca hidroliz tepkimesinin başlangıç çevrim frekansı (TOF) cinsinden etkinliği de hesaplanarak kaynakçadaki ilgili çalışmalarla mukayese edilmiştir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Dünya nüfusunun artmaya devam etmesiyle artan hızlı şehirleşme ve ekonomik ihtiyaçlar, enerji ihtiyacını ortaya koymaktadır. Klasik enerji kaynakları yer altı hidrokarbon kaynaklarına yani fosil yakıtlara bağlıdır ve endüstri devriminden sonra artan enerji tüketimi küresel ısınmaya neden olan, atmosferdeki CO₂ miktarının artmasıyla sera gazı etkisini de arttırmaktadır (Tian, 2018). Enerji kaynaklarının kullanımı ile karbon (CO, CO₂) açığa çıkarmayan alternatif temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir enerji ve küresel güvenliğin geleceği için önemlidir (Radcliffe, 2018).

Yenilenebilir enerji kaynakları, temiz ve sürdürülebilir temiz enerji sistemlerine geçiş için önemli bir rol oynamaktadır (Gielen ve ark., 2019; Parra ve ark., 2019). % 100 yenilenebilir enerjiye geçişteki temel zorluk; bu kaynakların değişken ve uygulamadaki zorlukların doğasından kaynaklanmaktadır (Yuan, 2017). Bu durum, özellikle değişken tedarik ve enerji talebinin dengelenmesi bakımından teknik adaptasyon gerektirir. Mevcut enerji sistemlerine yenilenebilir enerji talebindeki artış, yenilenebilir enerji kaynaklarının değişkenliği ve kısıtlılığı ile başa çıkmak için büyük ölçekli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı artırmaktadır (Tian, 2018). Depolama sistemlerinde, üretilen enerjiyi farklı zaman dilimlerinde (saatlik, günlük ve mevsimsel olarak) enerji ihtiyacını karşılayabilecek sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Colbertaldo ve ark., 2019).

Yenilenebilir enerjiyi hidrojen gibi depolanabilir, taşınabilir ve kullanılabilir bir enerji taşıyıcısında depolamak bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, hidrojen bazlı enerji depolama sistemleri, büyük ölçekli yenilenebilir enerjinin depolanması, taşınması ve ihracatı için uygun maliyetli bir çözüm olarak potansiyel kazanmaktadır. Hidrojen bazlı enerji depolama sistemleri ile ilgili kaynakçada, hidrojen ekonomisi adı verilen % 100 yenilenebilir enerji ekonomisine doğru önemli bir eğilim olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, hidrojen bazlı enerji depolama sistemlerinin ve hidrojenin karbonsuz enerji üretimine ve kullanımına geçişi sağlamak için bir enerji taşıyıcı olarak kullanmanın farkına varan çalışmalar kaynakçaya kazandırılmıştır (Boudellal, 2018). Bununla birlikte, kaynakça çalışmalarının çoğu, hidrojene bağımlı bir

ekonominin hala oldukça tartışmalı ve henüz gerçekleştirilemez olduğunu göstermesine rağmen son zamanlarda potansiyel kazanmaktadır (Mah ve ark., 2019).

Hidrojen, fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları dahil olmak üzere farklı hammaddeler ve teknolojiler kullanılarak çok çeşitli kaynaklardan üretilir (Sankir, 2018; Dicks ve Rand, 2018; Boudellal, 2018). Klasik yöntem, fosil yakıtın parçalanması ya da yeniden dönüştürülmesiyle 2016 yılında 85 milyon ton (600 milyon Nm³/Yıl üzerinde) olarak tahmin edilen endüstriyel kullanım için uygun maliyetli hidrojen üretim yoludur (Boudellal, 2018). Endüstriyel hidrojen gübre üretimi, petrokimyasalları rafineri etme, metal işleme (de Valladares, 2017), gıda proses işlemleri (El-mam ve Özcan, 2019), enerji santrallerinde enerji jeneratörlerinin soğutulması (Sankir ve Sankir, 2017), yarı-iletkenlerin üretilmesi gibi başlıca alanlarda kullanılmaktadır. Bu arada, sera gazı emisyonlarının azaltılmasına artan dikkat ile birlikte, yenilenebilir enerji kaynakları karbon emisyonu içermeyen bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen üretmek için temiz bir kaynak olarak hızla potansiyel kazanmaya başlamaktadır (Kazunari ve ark., 2016). Yenilenebilir hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları ile enerji tedarikinin, ulaşımın, sanayinin ve yenilenebilir enerjinin ihracatının modernizasyonu arasındaki bağlantıyı oluşturmaktadır (Boudellal, 2018). Hidrojen, doğrudan yakıt olarak (saf H₂ veya yakıt katkısı) veya diğer sıvı / gaz yakıtlara dönüştürülebildiğinden, hidrojen bazlı enerji sistemi, geleneksel fosil yakıt bazlı sistemden daha az esnek değildir (Guandalini ve ark., 2015; Esposito, 2017).

2.1. Hidrojen

Hidrojen yerkürede su ve organik bileşiklerin yapısında bulunan en bol elementtir. Bir elektron ve bir proton içeren, renksiz, kokusuz, yanıcı gazdan oluşan en hafif ve en basit elementtir. Hidrojenin atom ağırlığı, 1.008'e yuvarlanmış 1.00794 atomik kütle birimidir. Bu atom ağırlığı numarası (8 Ekim; 10/08) ABD'de "Ulusal Hidrojen ve Yakıt Pili Günü" olarak kabul edilmiştir (Gielen ve ark., 2019).

2.1.1. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen enerji içeriği 298 K'den yüksek sıcaklıklarda 141.8 MJ/kg iken 298 K'den düşük sıcaklıklarda 120 MJ/kg olup bu değerler çoğu yakıtın sahip olduğu enerjiden daha yüksektir (benzin için 298 K'de bu değer 44 MJ/kg) (Vincent ve Bessarabov, 2018). Bununla birlikte, sıvı hidrojen, hacim olarak benzin gibi hidrokarbon yakıtlara göre yaklaşık dört kat daha az enerji yoğunluğuna sahiptir (Sıvı hidrojenin yoğunluğu 8 MJ/L, benzinin yoğunluğu 32 MJ/L'dir) (Brandon ve Kurban, 2017). Hidrokarbonlara kıyasla hidrojen gazı ağırlıkça iyi enerji yoğunluğuna sahip olduğu için depolamak için daha büyük tanklar gerekmektedir (He ve ark., 2016). Hidrojen, nispeten düşük tutuşma sıcaklığına sahip yanıcı bir gaz olduğundan, kullanımı ile ilişkili en büyük risk oluşturan kısımdır (Rivkin ve Buttner, 2015). Ayrıca, küçük molekül boyutu ve bazı malzemelerde mekanik bozulmaya ve sızıntı noktasına kadar arızaya yol açabilen ve hidrojen gevrekleşmesi adı verilen tahrip kabiliyeti nedeniyle malzemelerden sızma yeteneğine sahiptir (Dicks ve Rand, 2018).

2.2. Hidrojen Ekonomisi

Günümüzde mevcut enerji ve taşıma sistemlerine çok hızlı bir şekilde entegre olma potansiyeline sahip olması nedeniyle hidrojenin hava kirliliğini önemli ölçüde azaltması (kullanım noktasında sıfır karbon emisyonu) vaatleri umut verici olarak değerlendirilmektedir (Chen ve ark., 2016). Aynı zamanda, petrol sızıntılarından ozon uyarılarına ve küresel ısınmaya kadar her şey, fosil yakıtlarına olan bağımlılığımızdan sorumlu tutulmaktadır (Radcliffe, 2018). Enerji arz güvenliği ve fiyat istikrarı da politik gündemlerin üst sıralarında yer almaktadır (Tian, 2018). Bu bağlamda, ilk olarak 1970'lerin başında General Motors Teknik Merkezi'nde John Bockris tarafından önerilen ve genel olarak 'Hidrojen Ekonomisi' olarak bilinen ve hidrojen üzerine gerçekleştirilen Miami Toplantısı sonrası dünyanın fosil yakıt ekonomisinden çok daha temiz bir hidrojen geleceğine doğru kayması söz konusu olmuştur (Brandon, 2017). Kaynakçada, hidrojen ekonomisi ile ilgili yapılan çalışmalarda enerji sektörü için hidrojenin önemli bir kilit noktası olduğu belirtilmektedir (Dicks ve Rand, 2018). İlgili hakemli araştırmalarda, bütünlük adına hidrojen ekonomisinin tekno-ekonomik,

çevresel, politik yönleri ve sosyal etkilerini tartışmaya yönelik gittikçe artan ilgi görülmektedir (Alenna ve Cao, 2019).

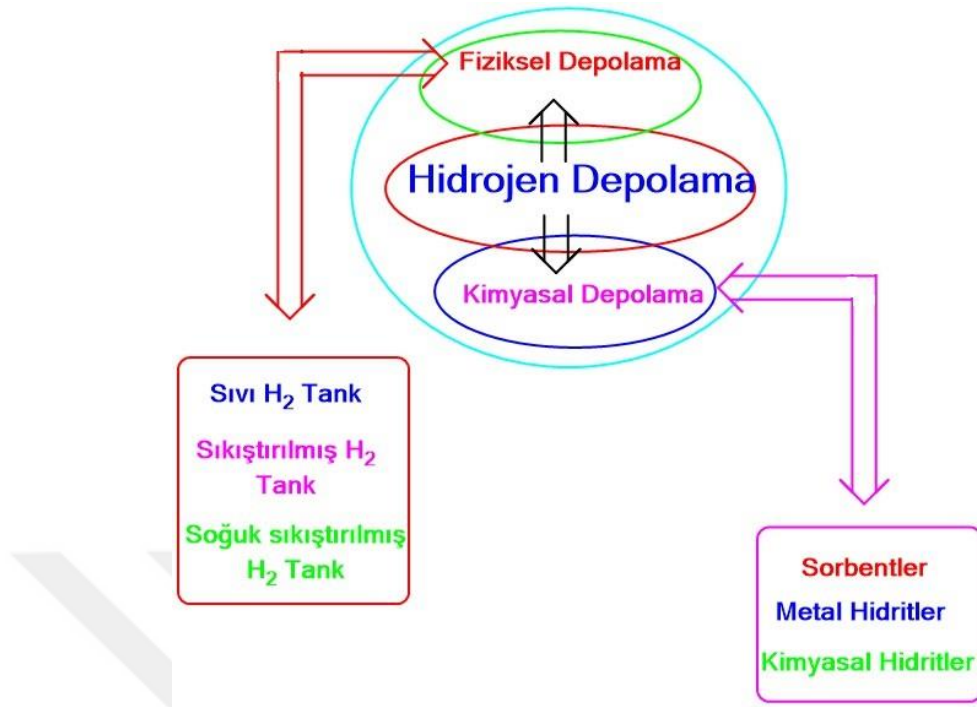
Küresel ölçekli çalışmalarda hidrojen ekonomisi, geleneksel enerji vektörlerine bir alternatif olarak değil, belirli uygulamalar ve konumlar için akıllı ve düşük karbon stratejisi bağlamında bir tamamlayıcı olarak önerilmektedir (Parra ve ark., 2019). Bu nedenle, küresel 'Hidrojen Ekonomisi'ne geçişin birkaç yıl içinde gerçekleşmesi beklenmemektedir (Mah ve ark., 2019). Bununla birlikte, son zamanlarda kamu tarafından desteklenen Ar-Ge çabaları, maliyet etkinliği, politikalar ve bir hidrojen altyapısının yerleştirilmesi, bu vizyonun gerçeğe dönüştürülmesine kesinlikle katkıda bulunacaktır (Robledo ve ark., 2018; Valente ve ark., 2017). Yeşil hidrojen olarak nitelendirilen yenilenebilir hidrojene ilişkin fikir birliğinin, çok çeşitli endüstriyel uygulamaları karbonsuzlaştırma potansiyeline sahip olduğunu veya yenilenebilir enerjiyi depolamak ve çeşitli uygulamalarda kullanmak için temiz bir enerji taşıyıcısı olarak hizmet etme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Oldenbroek ve ark., 2017).

2.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin depolanması, uzun yıllardır dünyanın teknolojik olarak en ileri ülkelerinin Ar-Ge çalışmalarında başlıca konulardan biri olmuştur. Bu düşüncenin oluşturduğu motivasyon, hidrojenin artan enerji talebini karşılamaya ve küresel iklim değişikliğini sürdürmeye yardımcı olabileceğine atfedilen güvenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, hidrojenin depolanması gelecekteki ekonomik refah adına gerekli olan ve sürdürülebilir hidrojen enerjisi gelişimi için çok önemli olanaklar sağlayan bir teknoloji olarak değerlendirilmektedir (Günbatar, 2020). Şekil 1.1'de de görüleceği üzere hidrojenin depolanması başlıca fiziksel (farklı fiziksel hallerde hidrojenin H_2 moleküler yapısında depolanması) ve kimyasal (sorbentler, metal hidritler, kimyasal hidritler, amin-boranlar gibi yapılarda depolanması) depolama olmak üzere iki ana başlıkta incelenmektedir.

Fiziksel depolamada, hidrojen depolanması için yüksek depolama kapasitesine (350 bar ila 700 bar) sahip, yüksek ağırlıklı tanklar gibi çeşitli yaklaşımlar mevcuttur.

Bu tür bir basınca rağmen, enerji yoğunluğu hala enerji sisteminin alışılmış kaynaklarından daha düşüktür. Depolama tankları, yüksek basınç koşullarını tutabilen sağlam ve hafif malzemeden oluşmalıdır. Atomik hidrojenin kriyojenik sıvılaştırılması, araç endüstrisi için hidrojen yakıtı depolamanın gelecekteki stratejilerinden biri olmuştur. Yine de temel endişe, hidrojenin sıvılaşmasının 20 °C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Bu nedenle, saklama kabı iyi bir mukavemete sahip olamazsa, ortamdaki ısı akışı tankın içinden geçecek ve tankın iç basıncını daha da artıracak olan hidrojenin nemini gidermeyi başlatacak ve bunun sonucu olarak yakıt kaybı meydana gelecektir. Katı metallerde (örneğin Li, Mg veya Al) ayrışmayla hidrojen adsorpsiyonu ilkesine göre, katı bileşiğin kimyasal depolanması, materyalin faz dönüşümüne kıyasla daha uygun ve güvenlidir. Bu yöntem, hidrojeni ortam sıcaklığında ve basınç koşullarında büyük ölçekte geri yükleyebilir. Bir malzemenin genel yapısal enerjisi, özgül ağırlığına bağlıdır. Bununla birlikte, hidrojenin desorpsiyonunun daha yüksek endotermik entalpisi nedeniyle, bu teknik, hidrojeni ana malzemesinden ayırmak için aşırı derecede yüksek sıcaklık gerektirir (Eberle ve ark., 2009; Yang ve ark., 2010). Bu, malzemenin enerji verimliliğini azaltır. Kimyasal hidrojen depolama yöntemi, hidrojenin nispeten düşük basınçlarda tutulması ve katı veya sıvı formda kovalent bağlanma yoluyla daha yüksek sıcaklıklarda serbest bırakılması anlamına gelir. Bununla birlikte, kimyasal depolamanın birçok potansiyel faydası vardır, ancak yine de çözülmesi gereken bazı sorunlar vardır. Genel sorunlar, malzemenin tutarlı sıcaklık ve basınca karşı yapısal ve termal dengesizliğini içerir. Bu sorunların üstesinden gelmek için, zeolitler (Dong ve ark., 2007) ve gözenekli polimerler (Germain ve ark., 2009) gibi oldukça gözenekli adsorbentler kullanmamız gerekir. Öte yandan, fizisorpsiyon için kullanılan adsorbanların etkinliği ciddi bir şekilde spesifik yüzey alanına (SSA) ve boşluk özelliklerine (boyut ve şekil) bağlıdır (Yang ve ark., 2012). Karbonlu maddeler, yüksek SSA, yüksek kimyasal ve termal stabilite, mükemmel kinetik ve hafiflik gibi özelliklere sahip en iyi yüksek gözenekli adsorbanlardan biridir. Dahası, çeşitli organik bileşiklerden kolayca sentezlenebilir (Hu ve ark., 2010).

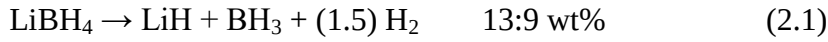


Şekil 1 1. Hidrojen depolama teknikleri için şematik gösterim (Singh ve ark., 2020).

Hidrojenin kimyasal depolanmasının yukarıda kısaca değinildiği gibi bazı dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir. Söz konusu dezavantajların yanısıra hidrojen depolama bileşiklerinin tekrarlanabilir şekilde hidrojen ile yüklenemediği, dolayısıyla kimyasal depolama yönteminin geri dönüşümsüz olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenle söz konusu bileşiklerin merkezi bir tesiste üretilmesi ve tepkime ürünlerinin bir şekilde geri dönüştürülebilir olması gerekmektedir. Bu durumun özellikle çevresel açıdan olumsuz sonuçlara yol açtığı (amonyak kullanımında azot oksit, diğer bileşik türlerinde ise karbon oksit oluşumu gibi) bilinmektedir (Günbatar, 2020; Viswanathan, 2017).

2.3.1. Metal bazlı borhidritler

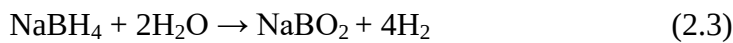
LiBH_4 ve $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ gibi hafif alkali ve toprak alkali metal bazlı borhidritler, H_2 depolama malzemeleri için potansiyel adaylardır. Bunlar yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sunabilen malzemelerdir. En yaygın ayrışma yolları aşağıdaki tepkimelerde (2.1 ve 2.2) (Chłopek ve ark., 2007; Züttel ve ark., 2003) gösterilmiştir. Bu yollar, sistemin yüksek kütleli hidrojen yoğunluklarını ortaya koymaktadır.



Yukarıda bahsedilen yöntemler/yollar, tersinir dehidrojenlenme tepkimesini engelleyen kinetik ve termodinamik özelliklerde çeşitli hidrojen değişim sınırlamalarına sahip tek seçenektir. Bu sınırlamaları en aza indirmek için, bu hidritlerin nanogözenekli malzemeler ile desteklenmesi önerilmektedir. Dehidrojenasyon aşamasının kimyasal kararlılığı, dehidrojenasyon entalpisini ortadan kaldıracaktır ve bu nedenle depolama malzemelerinin termodinamik olarak kontrol edilebilecektir. Li ve ark., 2011’de, aşırı yüksek H_2 yoğunluğuna sahip $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ (metal-borhidritler)’in hidrojen depolaması için potansiyel hidritler olduğunu araştırdı. Bununla birlikte, yüksek tepkime sıcaklığı ve sistemin yavaş kinetiği, pratik uygulamalar için olasılığını azaltır. Metal borhidritlerin termodinamik özellikleri, metalin elektronegatifliğinden tahmin edilir. Oluşan ara bileşik, $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ ’nin diğer metal hidritlerle kombinasyonu ile önlenen yüksek sıcaklık ve orta kinetiklerle devam edebilir. Bu, hem kinetik hem de termodinamik olarak olasılıklarda tepkimenin yolunu değiştirir ve H_2 depolama özelliklerini iyileştirir.

2.3.2. Sodyum borhidrür

Sıvı fazda NaBH_4 ’ten katalitik hidrojenasyon: NaBH_4 , olağanüstü yüksek hidrojen kapasitesi (teorik olarak ağırlıkça % 10.8) (Marrero-Alfonso ve ark., 2009), çalışma koşulları ve hidrojen üretim hızı üzerindeki kontrolü nedeniyle en odaklanmış kimyasal hidritler arasındadır. NaBH_4 ’te hidrojen depolaması, hidroliz veya termoliz yoluyla sınırsızdır. Bununla birlikte, pratik uygulamalarda sadece hidroliz (daha düşük sıcaklıklarda sulu faza yönlendirilir) kullanılır, çünkü bu teknikte hidrojenin büyük kısmı sudan üretilir ve sistemin yüksek hacimsel yoğunluk çıktıları sağlanır (2.3). Bunun yanı sıra, üretilen hidrojen oldukça saftır ve yakıt hücrelerinde kullanımını kolaylaştırmak için nemlendirmeye tabi tutulur. NaBH_4 ’ün hidrolizi, oda sıcaklığında meydana gelir ve aşağıdaki tepkimeyle ağırlıkça % 10-8 teorik bir değer açığa çıkarır:



Tepkime (2.3), borat yan ürünlerinin ve suda NaBH_4 'ün daha az çözünürlüğü nedeniyle gerçek koşullarda genellikle daha fazla su gerektiren 4 mol hidrojenin salındığını gösterir. Fazla su kullanılması ile hidrojenin depolama kapasitesi engellenir. Ayrıca, NaBH_4 , termodinamik olarak tercih edilen ekzotermik tepkime ile kendi kendine hidrolizi (yani katalizörsüz) gerçekleştirir. Bileşenlerin ilk hidrolizi, ara ürünleri bazik hale getirir ve böylece daha yüksek pH'ta azalır. Bu, hidrojen üretim oranını engeller. Bunun üstesinden gelmek için baz formundaki kararlaştırıcılar kullanılır. Buna ek olarak, NaBH_4 hidrolizinin kinetiğini güçlendirmek için katalizör formundaki asitler kullanılır. Ayrıca çalışmalar, metal katalizörlerin hidroliz tepkimesi için potansiyel adaylar olduğunu da göstermiştir.

1950'lerin başlarında, asitle katalize edilen hidroliz Finholt ve arkadaşları tarafından normal koşullarda stokiyometrik hidrojen miktarının % 90'ını açığa çıkarılmıştır. Bununla birlikte, yöntem aşırı miktarda asit kullanılması sonucu tepkimenin ağır yürümesiyle sonuçlanır. NaBH_4 'ün hidrolizi için asit katalizör kullanımı, tepkimenin izlenmesindeki güçlük nedeniyle başlatılamamıştır. Yine de Prosini ve Gislou (Prosini ve Gislou, 2006), asit hızlandırıcılarda NaBH_4 kullanarak “talepte hidrojen” kavramı üzerine bir hidrojen üretici tasarladı. Subramanian ve Murugesan (Murugesan ve Subramanian, 2009), nakliye uygulamaları için hidrojen üretmek üzere yoğun NaBH_4 ve asidik su kullandı. Testlerde kullanılan çeşitli asitler şunlardı: organik asitler; CH_3COOH , H_2CO_2 ve mineral asitler: H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Mineral asitlerin sonuçları, asit derişiminin artırılmasının hidrojen üretim oranını artıracağını öne sürdü. Oysa organik asitler söz konusu olduğunda, benzer mineral asit ölçeğinde hidrojen üretmek için yüksek kümeler ihtiyacı vardır. Metaller ve alaşımlarla heterojen katalizör kümelerinin katalizör verimlilikleri rapor edildi. Başlangıçta, NaBH_4 'ün RuCl_3 , RhCl_3 ve H_2PtCl_6 aracılığıyla hidrolizinde RhCl_3 , IrCl_3 , RuCl_3 vb. metal tuzları araştırıldı. Bu girişimler, tepkinin ilerlemesiyle temel durumuna düşen en aktif girişimler olarak rapor edildi. Amendola ve ark. (Amendola ve ark., 2000), anyonik yüzeye katkılı rutenyum metalinin katyonik reçinelere göre daha verimli performans gösterdiğini öne sürmüştür. Ayrıca, NaOH 'den yüksek hidroksil iyon derişimleri nedeniyle hidroliz için su moleküllerinin azalması hakkında gözlemler yapıldı. Kojima ve arkadaşları geçiş metalleri tarafından desteklenen birkaç oksit

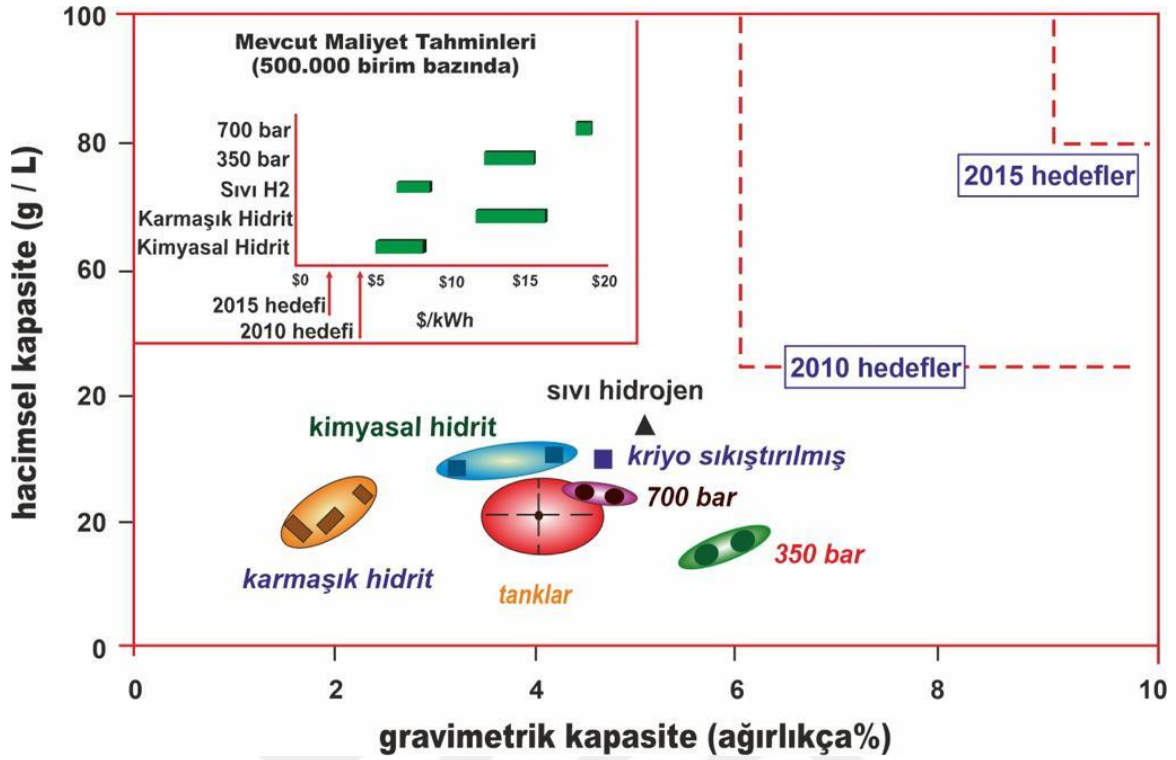
(LiCoO₂, Co₃O₄, Ti₂O₃, TiO₂, TiO, LiNiO₃, CoO, SiO₂, LiMn₂O₄ ve NiO) hakkındaki ilk iddiaları verdi (Kojima ve ark., 2002). Pt/LiCoO₂ katalizörünün ağırlıkça % 1.5'i, Amendola ve diğerleri tarafından iddia edildiği gibi, Ru katalizörünün gösterdiği oranın neredeyse on katı olan 200 L (H₂) dakika⁻¹g⁻¹ (Pt)'den fazla en yüksek performansı verdi. Rangel ve ark., incelendiğinde, Pt-Ru/LiCoO₂'nin verimliliği tek Pt bazlı ve Ru bazlı katalizörlerin neredeyse iki katı çıktı. Genel olarak, asil metaller, asil olmayan metallere göre daha yüksek aktiviteyi doğruladı (Rangel ve ark., 2007). Ek olarak, NaBH₄'in çözücülerinden (alkoller gibi) hidrojen üretimi de araştırıldı. Etanole kıyasla metanol, NaBH₄'e karşı daha fazla reaktivite göstermiştir. Denklem 2.4, NaBH₄'ün metanoliz tepkimesini göstermektedir.



İlgili çalışmada CH₃OH ve karışımlarında (2 ve 10 molar oranlarda NaBH₄/H₂O) hidrojen üretimi denenmiş ve en iyi sistemin 10 molar oranla çıktığı görülmüştür. Demirci ve ekibi, bir katalizör olarak Ru/TiO₂ ve Co/TiO₂ ile metal katalizli metanoliz gerçekleştirmiş ve ikinci katalizörün daha yüksek katalitik performans gösterdiğini ortaya koymuştur. TiO₂ üzerinde Co alımı ağırlıkça % 20'den ağırlıkça % 1'e düşürüldüğünde, H₂ üretim oranlarının 144'den 644 L (H₂) min⁻¹g⁻¹ (Co)'ya yükseldiği tespit edilmiştir (Hannauer ve ark., 2010).

2.3.3. Amin-boranlar

Bor-azot (B-N) türevleri olarak da bilinen amin-boran bileşikler, hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında yaygın kullanılan ve sık çalışılan Lewis asit-baz yapılarıdır. Hidrojenin depolanması için son yıllarda kullanılan çeşitli sistemlerin kütlece hidrojen kapasiteleri ile hacimce hidrojen yoğunluklarını özetleyen aşağıdaki grafik (Şekil 1.2) incelendiğinde, yüksek kütlece hidrojen kapasitesine sahip düşük molekül ağırlıklı B-N bileşiklerinin neden bu kadar sık çalışıldığı ve çok büyük ilgi çektiği daha net bir biçimde anlaşılmaktadır.



Şekil 1.2. Hidrojen depolamada kullanılan malzemelerin kütlece hidrojen kapasiteleri ve hacimce hidrojen yoğunlukları (DOE, 2009).

Ayrıca B-N türevi bu bileşikler Amerikan Enerji Bakanlığı (US-DOE) tarafından belirlenen % 9'luk hidrojen hedefini de karşılamaktadırlar. Bu bağlamda amonyak-boran, dimetilamin-boran, metilamin-boran, etilendiamin-bisboran ve hidrazin-boran hidrojen depolamada en sık karşılaşılan B-N türevleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Ağırlıkça % 19.6 hidrojen kapasitesine sahip olan amonyak boran (NH_3BH_3 , AB) düşük molekül ağırlığıyla (30.9 g/mol) birlikte hidrojen depolamada gelecek adına ümit verici en önemli B-N türevlerindendir (Umegaki ve ark., 2009). AB, uygun şartlar altında hem katı halde hem de çözeltide oldukça karardır. AB, yapısında depoladığı hidrojeni termoliz, hidroliz (Akbayrak ve Özkar, 2012) ve metanoliz (Sun ve ark., 2012) gibi tepkimelerle salıvermektedir.

AB, toksik değildir ve havada kararlı kristal bir katıdır. Çok yüksek olmayan sıcaklıklarda ısıldığında iki aşamalı bir işlemle yapısındaki hidrojenin yaklaşık % 13'ünü serbest bırakmaktadır (Huang ve Autrey, 2012). Ancak, bu işlem esnasında borazin ve diboran gibi kirletici gazların salınımı, AB'nin hidrojen depolama

uygulamaları için pratik kullanımı engelleyebilmektedir. Ayrıca, ürün olarak elde edilen polimerik iminoboran ($[NHBH]_n$) oldukça kararlı olduğundan doğrudan hidrojen gazı sorpsiyonunun tekrar AB elde edilecek şekilde kullanılamadığı bilinmektedir (Leardini ve ark., 2014). AB'nin pratik kullanımındaki bu kısıtlamadan kurtulmanın bir yolu AB moleküllerinin kimyasal modifikasyonu yoluyla hidrojen desorpsiyon özelliğini ayarlamaktır. Bu yaklaşım, hidrojen depolama uygulamaları açısından gelişmiş özellikler sunan alkali amidoboranlar gibi yeni bileşiklerin sentezine imkan vermiştir (Xiong ve ark., 2008). Bu amaçla, AB'nin türevleri olan metilamin boran (MeAB) ve etilendiamin-bisboran (EDB) ilk olarak 1960'lı yıllarda sentezlenmiştir. Her iki AB türevinin de oda sıcaklığında kristal katı olup havada oldukça kararlı olduğu ve orta sıcaklıklarda yüksek miktarda hidrojen açığa çıkarabildiği tespit edilmiştir. Hidrojen desorpsiyon özellikleri açısından MeAB, orta sıcaklıklarda süblimleştiği için AB'ye kıyasla bazı dezavantajları vardır (Bowden ve ark., 2008). Bu dezavantajların da hidrojen depolama uygulamalarında MeAB üzerinde daha fazla araştırma yapılmasını engellemiştir. EDB ise bu durumun aksine AB'ye kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Bu nedenle, bu bileşik hakkında daha fazla araştırma yapılmak istenmektedir. Ancak kaynakça incelendiğinde, EDB'nin hidrojen desorpsiyon özellikleri üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışmanın bulunduğu görülmektedir (Groshens ve Hollins, 2009; Neiner ve ark., 2011; Sahler ve ark., 2013).

2.3.4. Etilendiamin Bisboran ($BH_3NH_2CH_2CH_2NH_2BH_3$, EDB)

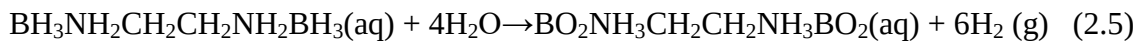
EDB, atmosferdeki kararlı yapısı ve % 16.3 hidrojen içeriği olan önemli bir hidrojen depolama malzemesidir. Yapıda bulunan hidrojenin bir kısmını yüksek sıcaklıklarda (termoliz) hidrojen gazı olarak serbest bırakabilir. Ek olarak, ağırlıkça % 11.4 hidrojen verimiyle yüksek performanslı bir hidrojen taşıyıcı bileşik olarak da kullanılabilir. Sulu ortamda ve katalizör varlığında hidrolize uğrayarak hidrojen salıveren EDB, son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bununla birlikte, EDB'den hidrojen üretimi ile ilgili çalışmaların sayısı kaynakçada oldukça sınırlıdır (Sahler ve ark., 2013; Pfeil ve ark., 2015; Banerjee ve ark., 2017).

Saf EDB'nin termolizine ilişkin kaynakçada sadece bir çalışma bulunmaktadır (Neiner ve ark., 2011). Bu çalışmada EDB, iki aşamalı olarak 470 K'nin altında ağırlıkça % 10

saf hidrojen salmaktadır. Dahası, EDB'den salınan hidrojenin entalpisi AB'ninkinden daha az ekzotermiktir. Böyle bir farkın, hidrojen depolama rezervlerinde hidrojen desorpsiyon işlemleri sırasında karşılık gelen ısının açığa çıkması için daha uygun olabileceği ifade edilmektedir.

EDB ticari olarak da temin edilebilmesine rağmen maliyeti düşürmek adına laboratuvarlarda sentezlenebilmektedir. Sentez için kaynakçada bugüne kadar bazı sentetik yollar bildirilmiştir. Kelly ve Edwards tarafından bildirilen ilk çalışmada, etilendiamin vakum altında diboran ile tepkimeye sokularak EDB sentezlenmiştir (Kelly ve Edwards, 1960). Ancak, bu tepkime oldukça ekzotermik olduğundan düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Başka bir yöntemde ise etilendiaminin THF çözeltisi boran-THF ile tepkimeye sokulmuştur (Kelly ve Edwards, 1960; Neiner ve ark., 2011). EDB sentezi, düşük sıcaklıklarda çok sayıda basamakta gerçekleştiği karmaşık olmasına rağmen, bu ikinci sentez yönteminin miktar olarak daha fazla EDB üretimi için elverişli olduğu görülmüştür. EDB sentezi için çok daha elverişli ve bu tez kapsamında da kullanılan diğer bir sentez yönteminde ise etilendiamin dihidroklorür ve NaBH_4 THF içerisinde tepkimeye sokulmaktadır (Goubeau ve Schneider, 1961; Kelly ve Edwards, 1963). Bu sentez yöntemi öncekilerden çok daha basittir ve oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir.

EDB'nin termolizi dışında, hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretimine ilişkin çalışmalar da yeni olup oldukça sınırlı sayıdadır (Engin ve Özay, 2018; Durgut ve Ozay, 2020a; Ozay ve ark., 2020; Ozay ve ark., 2020b; Onder ve Ozay, 2020; Ozay ve ark., 2020c). EDB'nin hidrolizi ile EDB başına 6 mol H_2 gazı oluşabileceği aşağıdaki tepkimeden (2.5) anlaşılmaktadır.



Bu çalışmalarda kullanılan katalitik sistemlerin çoğunlukla hidrojel yapılarıyla kararlı hale getirilmiş metal nanokümelerinden oluştuğu görülmektedir. Söz konusu hidroliz çalışmalarında detaylı kinetik değerlendirmelerin yapılmadığı da anlaşılmaktadır.

Genel olarak, B-N türevi bileşiklerden hidrojen eldesinde şimdiye kadar birinci, ikinci veya üçüncü sıra geçiş metali bazlı heterojen katalizörlerin kullanıldığı bilinmektedir. Sınırlı yüzey alanına sahip olan heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri de düşük

olabilmektedir. Dolayısıyla, tanecik boyutu küçültülerek aktif yüzey alanlarının artırılması ve daha etkin katalitik sistemlerin elde edilmesi gerekmektedir. Tanecik boyutunun küçük olması ve bunun metal atomlarının elektronik yapılarında neden olduğu değişikliklerden dolayı geçiş metal nanokümeleri, külçe metallere oranla çok farklı özelliklere sahiptirler. Örneğin, yüzeydeki aktif metal atomlarının oranının daha fazla olması nedeniyle metal nanokümeleri, birçok tepkimede çok daha etkin ve seçici katalizörler olarak kullanılabilir (Pool, 1990). Metal nanokümeleri, daha yüksek katalitik etkinlik, iletkenlik, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler. Son yıllarda sentezlenen birçok tek metalli nanokümelerin B-N türevlerinin özellikle hidrolizi tepkimelerinde (Durap ve ark., 2009; Metin ve Özkar, 2011) etkin katalizörler olarak kullanıldığı görülmektedir.

2.4. Grafen Oksit ve Amin Fonksiyonel Grafen Oksit

Grafen, altıgen bal peteği şeklinde, iki boyutlu (2D) sp^2 yörüngesine tutturulmuş bir karbon tabakasıdır (Dreyer ve ark., 2012). Başka bir deyişle grafen, yığılmış grafit katmanlarından oluşan iki boyutlu bir malzemedir. Grafeni oluşturan grafit tabakaları, zayıf van der Waals kuvvetleriyle bağlanır. Grafen ayrıca ince bir zar, yüksek bir katsayı ve güçlü bir termal ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklere sahip olması bakımından da benzersizdir (Novoselov ve ark., 2012). Grafen, farklı kaynaklarda değişmesine rağmen yaklaşık $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi oldukça geniş bir yüzey alanına sahiptir ve bu sayede yüzey kimyası için zengin bir platform yaratmıştır (Chen ve ark., 2012). Grafenin fiziksel ve kimyasal özellikleri; nanoparçacıklar, süper iletkenler, fotovoltaiik hücreler, yakıt hücreleri, kataliz, piller, gaz emilimi, ayırma, depolama ve algılama gibi uygulama alanlarında yoğun araştırmalara yol açmıştır. Bu tür malzemelerin hazırlanması için şu şekilde sıralanabilecek pek çok yöntem vardır: (a) grafit oksidin termal ayrışması ve ardından grafen oksidin grafene indirgenmesi (Brodie, 1859) (b) Kimyasal buhar biriktirme teknik (Shang ve ark., 2008); (c) grafitin mekanik olarak ayrılması (orijinal Scotch-bant yöntemi) (Novoselov ve ark., 2004); (d) karbon nanotüplerin çıkarılması (Jiao ve ark., 2009) ve (e) grafitin elektrokimyasal olarak ayrılmasıdır. Grafenin özellikleri, yapısal duruma ve katman sayısına bağlı olarak değişebilir (Sun ve ark., 2011).

İki boyutlu bir karbon atomu tabakası olan grafen, petekli bir ağda düzenlenebilir. Grafen bazlı nano tabakalar, yüksek termal iletkenlik, son derece yüksek yüzey alanı, termal ve kimyasal kararlılık, iyi biyo uyumluluk ve iyi mekanik mukavemet gibi benzersiz özelliklerinden dolayı son yıllarda çok ilgi çekmiştir. Bu özellikler grafen bazlı malzemeleri elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler (Chang ve ark., 2010), anti-kanser ilaç dağıtımı (Mohamadhosein ve ark., 2018), metilen mavisinin degradasyonunda katalizör (Alem ve ark., 2017), nörotransmitterlerin saptanması (Vinodhkumara ve ark., 2018) enerji teknolojisi (Tang ve Hu; 2012), mikro kapasitörde (Asl ve Namdar, 2019) ve hücre biyoteknolojisi (Yang ve ark., 2013) gibi çeşitli alanlarda kullanıma uygun hale getirir. Son zamanlarda Hummers yöntemi (Hummers ve Offeman, 1958) kullanılarak grafit tozundan kolaylıkla hazırlanabilen ve NaBH_4 (Shin ve ark., 2009) veya hidrazin (Stankovich ve ark., 2007) gibi indirgeme ajanları kullanılarak indirgenerek grafene dönüştürülebilen grafen oksit (GO) da büyük ilgi görmüştür. çeşitli kimyasal dönüşümleri kolaylaştırmak için dikkate değer potansiyele sahip yeni bir düşük maliyetli karbokatalitik malzemedir (Bhattacharya ve ark., 2018).

Yüzey özellikleri sayesinde üstün malzemelerden biri olan GO'nun fonksiyonelleştirilmesi, çeşitli uygulamalar için istenen yüzey özelliklerine sahip grafen türlerinin hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Hidroksil, epoksi ve karboksil grupları gibi GO nano tabakalarının yüzeyindeki hidrofilik oksijen içeren grupların varlığı, GO'nun yüzey modifikasyonunun daha iyi bir verimlilikle yapılmasını sağlar ve GO yüzeyine eklenen çeşitli yeni fonksiyonel grupların oluşmasına izin verir (Dreyer ve ark., 2010). GO'nun kovalent işlevselleştirilmesi için yöntemler arasında GO'nun karboksilik asit grubu ile amin (Konkena ve Vasudevan; 2012) arasındaki amidasyon tepkimesi, GO'nun karboksilik asit grubu ile alkol bileşiklerindeki hidroksil grubu arasındaki esterleşme tepkimesi (Cano ve ark., 2013), hidroksil ve karboksil grupları arasındaki tepkime, GO ve izosiyanatlar (Stankovich ve ark., 2006) ve silan birleştirme ajanı olarak 3-aminopropiltrietoksilan (APTS) kullanılarak GO hidroksil gruplarının sililasyonu (Verma ve ark., 2014; Su ve ark., 2014) yer alır.

GO'nun fonksiyonelleştirilmesi yoluyla elde edilen amin-fonksiyonel grafen oksit, karboksillenmiş grafen oksit ve sülfonlanmış grafen oksit yapıları başta olmak

üzere çok sayıda grafen türevlerine kaynakçada rastlanmaktadır. Bu fonksiyonel malzemelerin ağır metal/boya adsorpsiyonu (Shibiao ve ark., 2015; Söğüt ve ark., 2020), korozyon (Aghili ve ark., 2021), boya degradasyonu (Alem ve ark., 2017), sensör (Song ve Xu, 2013; Ziolkowski ve ark., 2017), membran (Alkhouzaam ve ark., 2021), boya duyarlı güneş pilleri (Kandasamy ve Murugesan, 2020) ve optik uygulamalar (Imer ve ark., 2020) gibi kullanımlarının yanısıra, özellikle metal nanoparçacık bazlı heterojen katalizörlerin hazırlanmasında katı destek olarak kullanıldığı çalışmalara kaynakçada son yıllarda sık rastlanmaktadır (Behzadi ve ark., 2021; Karataş ve ark., 2017; Soğukömeroğulları ve ark., 2019; Ensafi ve ark., 2017).





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Kimyasallar

Rodyum (III) klorür hidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), grafit, H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , HCl , 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), THF, etilendiamin hidroklorür ve sodyum borhidrür (NaBH_4) Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak temin edildi. Deiyonize su, şebeke suyundan cihazla saflaştırıldı (Human RO 180). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik balıklar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış fırında kurutulduktan sonra kullanıldı.

3.1.2. Cihazlar

Temel laboratuvar çalışmaları için kullanılan ve bölümümüzde bulunan cihaz ve ekipmanlar;

- VWR Dry Line marka etüv
- CLS Scientific Vacuum Drying Ovens marka vakumlu etüv
- Heidolph MR 3004 Safety marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar
- Azot ve Argon vakum sistemi
- IKA RO 5 marka çoklu karıştırıcı
- Human RO 180 marka deiyonize su cihazı

Sentezlenen Rh (0) nanokümlerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

ICP-OES analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Perkin Elmer Optima 4300DV

TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- JEOL JEM-200CX

XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

XRD analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Bruker AXS D8-Advanced diffractometer

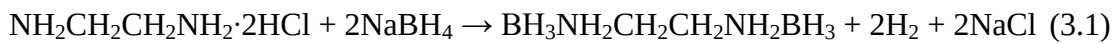
¹¹B-NMR analizi, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde;

- Bruker Ultrashield 400 MHz Avance 3 Topspin 2.1 version

3.2. Yöntem

3.2.1. Etilendiamin-bisboran (EDB) sentezi ve tanımlanması

Tez çalışmasının ilk aşamasında ilgili kaynakça kullanılarak (Kelly ve Edwards, 1963; Leardini ve ark., 2014) etilendiamin-bisboran sentezi gerçekleştirilmiştir (3.1). Bu amaçla, 500 mL iki boyunlu balon içerisine 2.9 g (76.66 mmol) NaBH₄ konularak ve üzerine 300 mL kuru THF eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra karışım üzerine 4.87 g (36.61 mmol) etilendiamin hidroklorür eklenmiş ve tepkime kabının ağzı kapatılarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında ve Ar atmosferinde karıştırılmıştır. 24 saat sonunda 3 numara kroze kullanılarak karışım süzölmüş ve katı izole edildikten sonra geriye kalan sıvı kısım evaporatöre edilerek THF tamamen uzaklaştırılmıştır. THF tamamen uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün üzerine 100 mL önceden kuru dietileter eklenip kriyostat ile sıcaklığı 0 °C'ye ayarlanmış sistemde iki saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda katı kısım tekrar süzülerek izole edilmiş ve eter fazındaki ürün (EDB) oda sıcaklığında bir gece bekletilerek dietileterin tamamen uçması sağlanmıştır ve oluşan beyaz renkli kristaller kullanılmak üzere amber renkli cam bir kapta muhafaza edilmiştir. E.N: 120 (dekompoze), 132 (tamamen erime).



Elde edilen EDB'nin tanımlanması amacıyla erime noktası tayininin yanısıra FT-IR tekniği de kullanılmıştır.

3.2.2. Grafen oksit (GO) sentezi

Grafen oksit sentezi için kaynakçada en fazla tercih edilen kimyasal teknik olan Hummers Yöntemi (Hummers ve Offeman, 1958; Marcano ve ark., 2010) kullanılmıştır. Bu amaçla 5 g grafit 115 mL H_2SO_4 (98%) ve 2.5 g $NaNO_3$ buz banyosunda sıcaklık $20\text{ }^{\circ}C$ 'yi geçmeyecek şekilde 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Buz banyosundaki bu karışıma 15 g $KMnO_4$ porsiyonlar halinde 30 dakikada eklenmiş ve bir saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın sıcaklığı $45\text{ }^{\circ}C$ 'ye ayarlanmış karıştırıcı üzerinde 1 saat daha karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda 230 mL destile su eklenmiş ve hızlı bir şekilde 15 dakika daha karıştırılmıştır. 230 mL su daha ilave edilerek $45\text{ }^{\circ}C$ 'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra 600 mL destile su ve 150 mL H_2O_2 (9%) eklenerek 1 saat daha karıştırılmış ve final karışım süzölmüştür. Katı ürün % 5'lik HCl çözeltisi ile birkaç kez yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

3.2.3. Amin fonksiyonel grafen oksit (GO-NH₂) sentezi

Tez çalışmasında metal nanokümleri kararlılaştırmak için kullanılan GO-NH₂ ilgili kaynakçaya göre (Lin ve ark., 2011) ve basit bir protokolle hazırlanmıştır. Bu amaçla, 1 g GO 100 mL tolüen içerisine alınarak ultrasonik banyoda 30 dakika sonikasyona tabi tutulmuştur. Karışım üzerine 2.6 mL 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ilave edilerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra $100\text{ }^{\circ}C$ 'de 3 saat reflaks edilmiştir. Bu işlemin ardından oda sıcaklığına kadar soğutulan siyah renkli ürün filtre edilip; tolüen, saf su ve etil alkolle yıkandıktan sonra $50\text{ }^{\circ}C$ 'deki vakum etüvde kurutulmuştur.

3.2.1. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümlerinin (Rh@GO-NH₂) hazırlanması ve tanımlaması

Tez çalışmasında GO-NH₂ destekli Rh (0) nanokümleri, çözelti fazında metal tuzunun destekleyici yüzeyine depolanması ve daha sonra $NaBH_4$ ile indirgenmesi sonucu hazırlanmıştır. Bu amaçla, Rh metalinin başlangıç tuzunun ($RhCl_3 \cdot xH_2O$, 9.44 mg) GO-NH₂ (150 mg) katı destek malzemesinin yüzeyine önce emdirilmesi (3 saat boyunca 750 rpm karıştırma hızında karıştırılarak) ve daha sonra indirgeyici ajan ($NaBH_4$) varlığında indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanmış Rh@GO-NH₂

nanokatalizörü, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. Optimum tepkime koşullarının belirlenmesi için gaz çıkış hızları ile substratın ürünlere dönüşümleri incelenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinin ardından hazırlanmış olan Rh@rGO-NH₂ nanokatalizörü; ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi), XRD (X-Işınları Kırınımı), XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopi), TEM/EDX (Geçirimli Elektron Mikroskopi/Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi), HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Spektroskopisi) teknikleri ile yapısal ve morfolojik olarak tanımlanmıştır. EDB'nin hidrolizi tepkimesi sonucu oluşan metaborat anyonunun karakterizasyonu ve hidroliz öncesi reaktifle karşılaştırılması için de ¹¹B-NMR (Bor-11 Nükleer Mağnetik Rezonans) tekniği kullanılmıştır. Bu karakterizasyon tekniklerinden ICP-OES; Rh@rGO-NH₂ nanokatalizöründeki Rh metalinin kütlece yüzdesinin tespiti, XRD; Rh@rGO-NH₂ nanokatalizöründeki Rh (0) nanokümelerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi ve Rh metalinin kristalliğinin tespiti, XPS; Rh@rGO-NH₂ nanokatalizöründeki Rh (0) nanokümelerinin yükseltgenme basamağının belirlenerek yüzey kompozisyonunun tespit edilmesi, TEM; Rh (0) nanokümelerinin destek yüzeyine dağılımının gözlenmesi ve ortalama parçacık boyutunun belirlenmesi, TEM/EDX; TEM analizi sırasında seçili bölgelerde metal dağılımının elementel olarak incelenmesi, HRTEM; Rh (0) nanokümelerinin parçacık boyutlarının ve morfolojilerinin belirlenmesi, ¹¹B-NMR; EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesinde H₂ dışında oluşan metaboratların analizi ve başlangıç substratıyla karşılaştırılması amacıyla kullanılmıştır.

3.2.2. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin incelenmesi

Kaynakçada iyi bilinen emdirme-indirgeme yöntemiyle RhCl₃·xH₂O tuzu GO-NH₂ katı destek malzemesinin yüzeyine sulu ortamda 3 saat boyunca emdirilmiş ve ardından aşırı NaBH₄ ile indirgenmiştir. Bu amaçla kütlece % 3 Rh içerecek şekilde RhCl₃·xH₂O tuzundan 9.44 mg (2.97.10⁻² mmol) ve 150 mg GO-NH₂ katı destek malzemesinden alınarak oda sıcaklığında 750 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda katı destek yüzeyindeki Rh metallerinin indirgenmesi için (Rh³⁺-Rh⁰) NaBH₄/metal molar oranı 15 olacak şekilde NaBH₄ tartılarak suda çözünmüş ve damla

damla ilk karışıma ilave edilmiştir. İndirgenme işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzölmüş ve su ile birkaç defa yıkandıktan sonra vakumlu etüvde kurutulmuştur. Hazırlanmış Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü, EDB'nin hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği, tepkime sonucu açığa çıkan H₂ gazının hacimsel ölçümü göz önüne alınarak incelenmiştir. Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği, tepkime sırasında açığa çıkan gazın zamana karşı ölçülmesi su sirkülatörü, gaz ölçüm büreti, manyetik karıştırıcı ve 50 mL hacimli bir Schlenk kabından oluşan bir sistem kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin substrat derişimine bağılı olarak incelenmesi

EDB derişiminin katalitik hidroliz tepkimesine etkisini tespit etmek için Rh@GO-NH₂ katalizör derişimi sabit tutulmuş ve farklı EDB derişimlerinde (25 mM, 37.5 mM, 50 mM, 62.5 mM, 75 mM) katalitik hidroliz tepkimeleri 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 50 mg (2.72 mM) Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü, 4 mL saf su ve mağınet ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 298 K'e ayarlandı ve termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde özönmüş olan 11.5 mg EDB (25 mM) ilave edildi ve Schlenk kabının ağızı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış mağınetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın bütet içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Diğet EDB derişimleri (17.25 mg (37.5 mM), 23.0 mg (50.0 mM), 28.75 mg (62.5 mM) ve 34.5 mg 75 mM)) için de aynı işlemler uygulanarak her bir derişim için katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.4. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin katalizör derişimine bağılı olarak incelenmesi

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü derişiminin hidroliz tepkimesine etkisini anlamak için substrat derişimi (23.0 mg, 50 mM) sabit tutularak farklı Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü derişimlerinde (25 mg (1.36 mM), 50 mg (2.72 mM), 75 mg (4,08 mM),

100 mg (5,44 mM) ve 125 mg (6,8 mM)) katalitik hidroliz tepkimeleri 298 K sıcaklıkta gerçekleştirildi. 25 mg (1.36 mM) Rh@GO-NH₂, 4 mL saf su ve magnet ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 298 K'e ayarlandı ve termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg EDB (50 mM) ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış manyetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Diğer Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü derişimleri için de aynı işlemler uygulanarak katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.5. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh/rGO-NH₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini araştırmak için katalizör ve substrat derişimleri sabit tutularak (Rh@GO-NH₂; 50 mg, 2.72 mM ve EDB; 23.0 mg, 50.0 mM) 298 ile 318 K aralığındaki farklı sıcaklıklar için EDB'nin katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. 50 mg (2.72 mM) Rh@GO-NH₂ katalizörü, 4 mL saf su ve magnet ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 298 K'e ayarlandı ve termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23.0 mg EDB (50 mM) ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış manyetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Diğer sıcaklıklar için de aynı işlemler uygulanarak her bir sıcaklık için katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi.

3.2.6. Amin fonksiyonel grafen oksit destekli Rh (0) nanokümelerinin (Rh@GO-NH₂) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

200 mg (10.88 mM) Rh@GO-NH₂ katalizörü ceketli Schlenk kabına konulduktan sonra Schlenk içerisine magnet ve 4 mL saf su konulup sirkülatör sıcaklığı

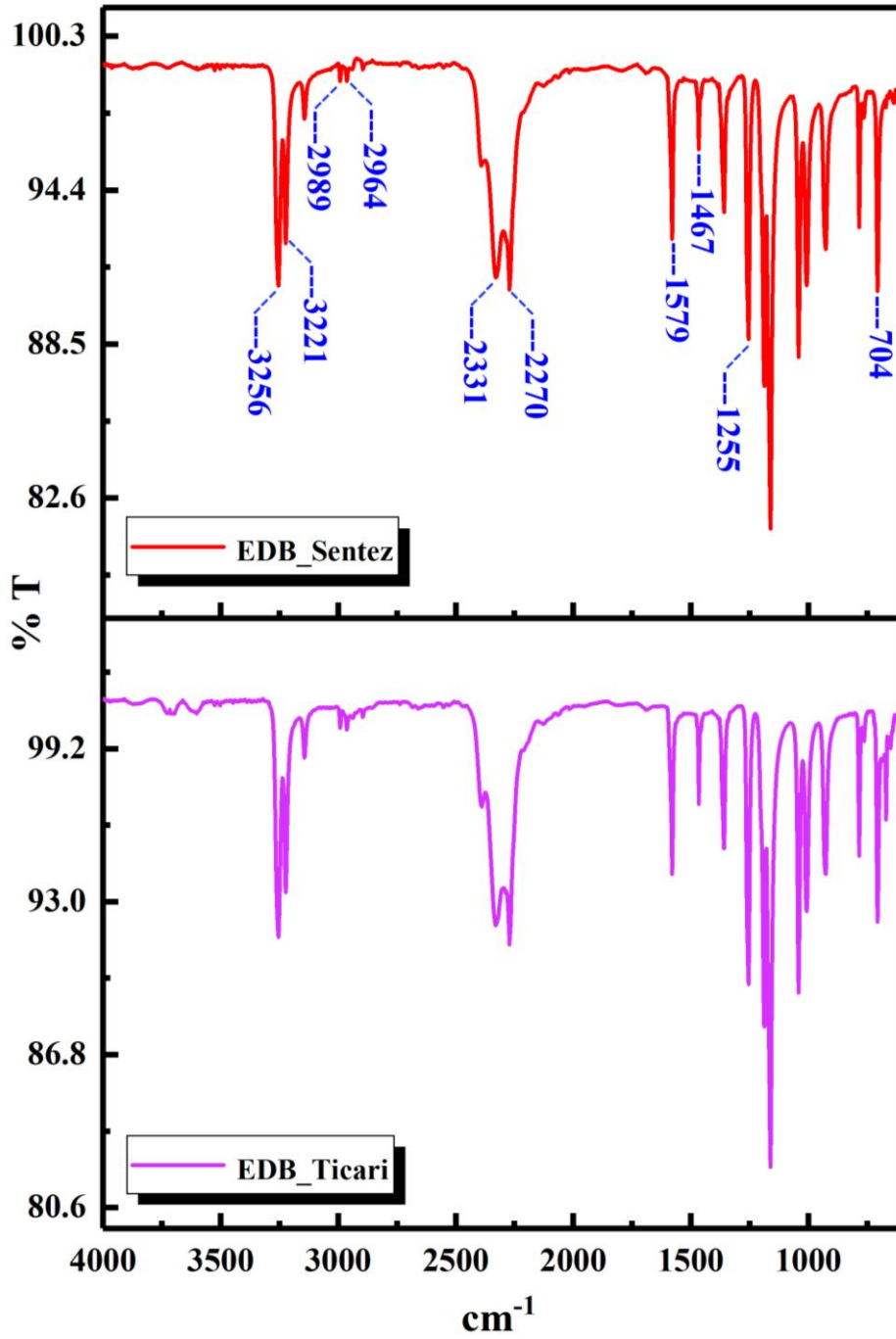
298 K ve karıştırma hızı 750 rpm'e ayarlanarak katalitik tepkime kabına 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23.0 mg (50 mM) EDB ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış manyetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Tepkime tamamen bittikten sonra septum çıkarılarak Schlenk içindeki katalizör süzüldü ve saf su ile (3×20 mL) yıkandıktan sonra 100 °C'deki vakumlu etüvde kurutuldu. Daha sonra katalizör miktarı tartılıp not edildi ve Schlenk sistemine konularak önceden uygulanan işlemler yeniden uygulandı. Tekrar kullanılabilirlik işlemleri olarak yapılan bu deneyler toplam 8 çevrim olacak şekilde yinelendi.

Tekrar çevrilebilirlik deneyleri için de benzer şekilde 50 mg (2,72 mM) Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ve 3.5 mL deiyonize su alınıp 298 K sıcaklığa ayarlanmış olan Schlenk içerisine konuldu ve sıcaklık kontrollü sirkülatöre bağlı ceketli Schlenk'in ağzı septum ile kapatılarak termal dengeye ulaşılması için yaklaşık 15 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda 1.5 mL deiyonize suda çözünmüş olan 23 mg (0.25 mmol; 50 mM) EDB enjektör yardımıyla 750 rpm karıştırma hızına ayarlı sisteme ilave edildi ve açığa çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Gaz çıkışının tamamen bittiği gözlemlendiğinde, ikinci çevrim için septum çıkılarak kolondaki su hacmi sıfırlandıktan sonra Schlenk'in ağzı septumla tekrar kapatılarak 1 mL suda çözünmüş olan 23 mg (0.25 mmol, 50.0 mM) EDB enjektör yardımıyla sisteme ilave edildi ve açığa çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Bu işlemler toplam 10 çevrim olana kadar aynen uygulandı.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının ilk aşamasında çok önemli bir B-N türevi olan ve katalitik tepkimelerde substrat olarak kullanılan EDB'nin sentezi, ilgili kaynakçaya göre yapılmış ve karakterizasyon için erime noktası tayini ile FT-IR tekniği kullanılmıştır. Erime noktası tayininde EDB'nin 120 °C ilk olarak dekompoze olduğu ve 130 °C'de tamamen eridiği görülmüştür. Bu durumun kaynakça verileri ve ticari EDB ile uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.1'de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3256 ve 3221 cm^{-1} 'de gözlenen sinyallerin $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden, 2989 ve 2964 cm^{-1} sinyallerinin ise alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Diğer taraftan 2331-2270 cm^{-1} , 1579, 1467, 1255 ve 704 cm^{-1} 'de görülen güçlü sinyallerin ise sırasıyla $\nu(\text{B-H})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{B-N})$ titreşimlerini doğruladığı düşünülmektedir (Leardini ve ark., 2014).

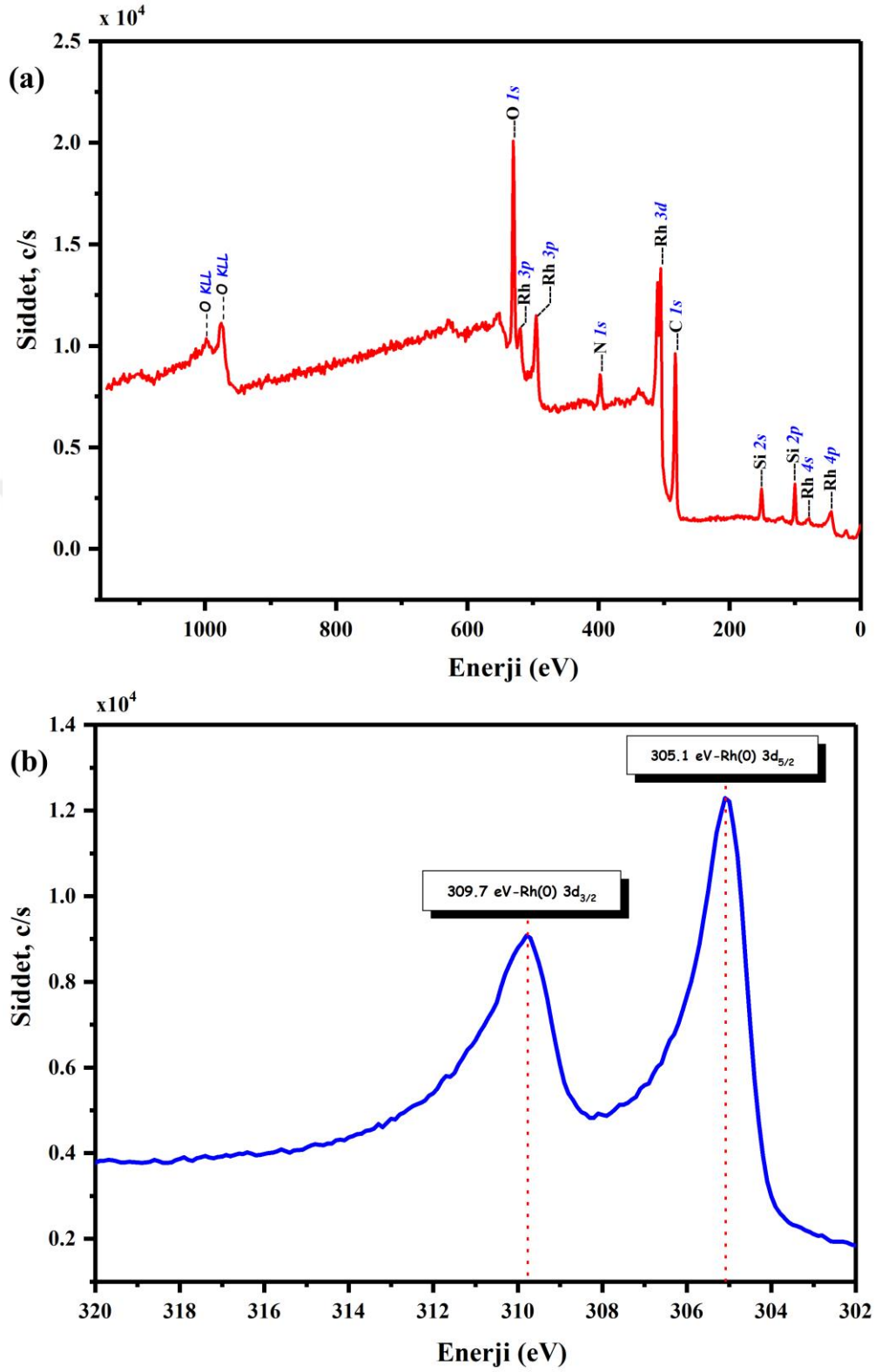


Şekil 4.1. Ticari ve sentezlenen EDB bileşiğinin FT-IR spektrumları.

EDB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu tamamlandıktan sonra, hazırlanmış nanokatalizörün ön etkinlik testleri yapılarak optimum tepkime koşulları belirlenmiştir. Daha sonra EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesinde oldukça etkin olduğu görülen Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Öncelikli olarak GO-NH₂ yüzeyine dekore edilen kütlece Rh metalinin kütlece deneysel

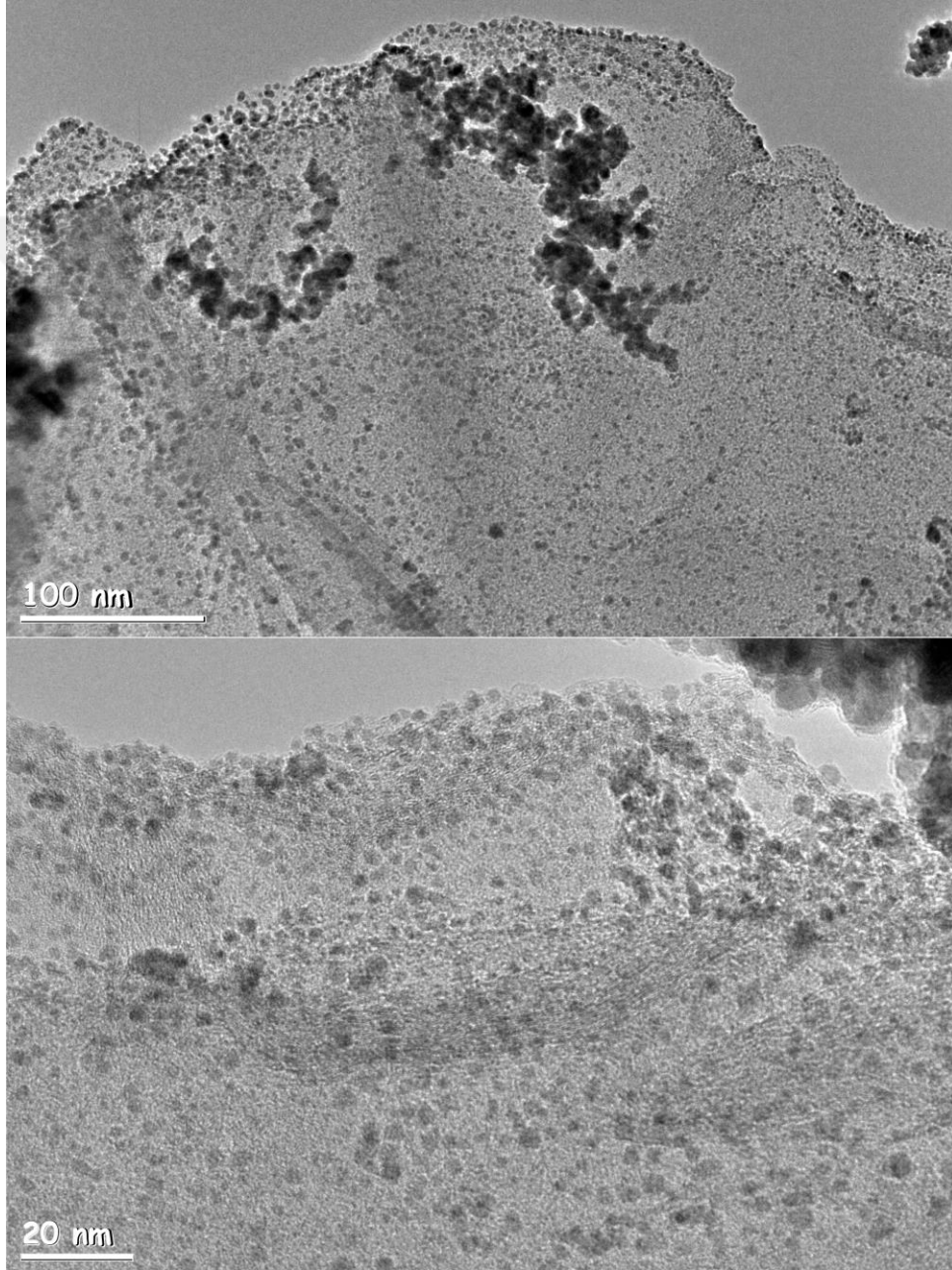
yüzdesini tespit etmek amacıyla ICP-OES analizi yapılmış ve bu analiz sonucunda kütlece Rh: % 2.80 ± 0.1 (teorik kütlece Rh yüklemesi % 3) olarak bulunmuştur. Deneysel olarak tespit edilen bu değer, Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün kinetik çalışmalardaki gerçek derişimlerinin belirlenmesinde ve nanokatalizörün etkinliğinin bir ölçüsü olarak değerlendirilen toplam çevrim frekansının (TOF) hesaplanmasında kullanılmıştır.

Rh@GO-NH₂ nanokatalizöründeki Rh metalinin oksidasyon durumu ve katalizörün yüzey kompozisyonunu belirlemek için XPS analizi yapılmıştır. Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün genel tarama ve Rh 3d bölgesine ait XPS spektrumları Şekil 4.2 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmektedir. Şekil 4.2 (a), katı destek malzemesi olan GO-NH₂'nin yapısından kaynaklanan C, O, N ve Si atomlarıyla birlikte Rh elementine ait fotopikleri göstermektedir. Şekil 4.2 (b)'de ise metalik rodyumun (Rh (0)), Rh 3d_{3/2} ve Rh 3d_{5/2} elektronlarına 309.7 ve 305.1 eV'de pikler görülmektedir. Söz konusu bu sinyaller metalik Rh (Rh (0)) için kaynakçadaki verilerle oldukça uyumludur (Ertaş ve ark., 2015; Gülcan ve Karataş, 2017).



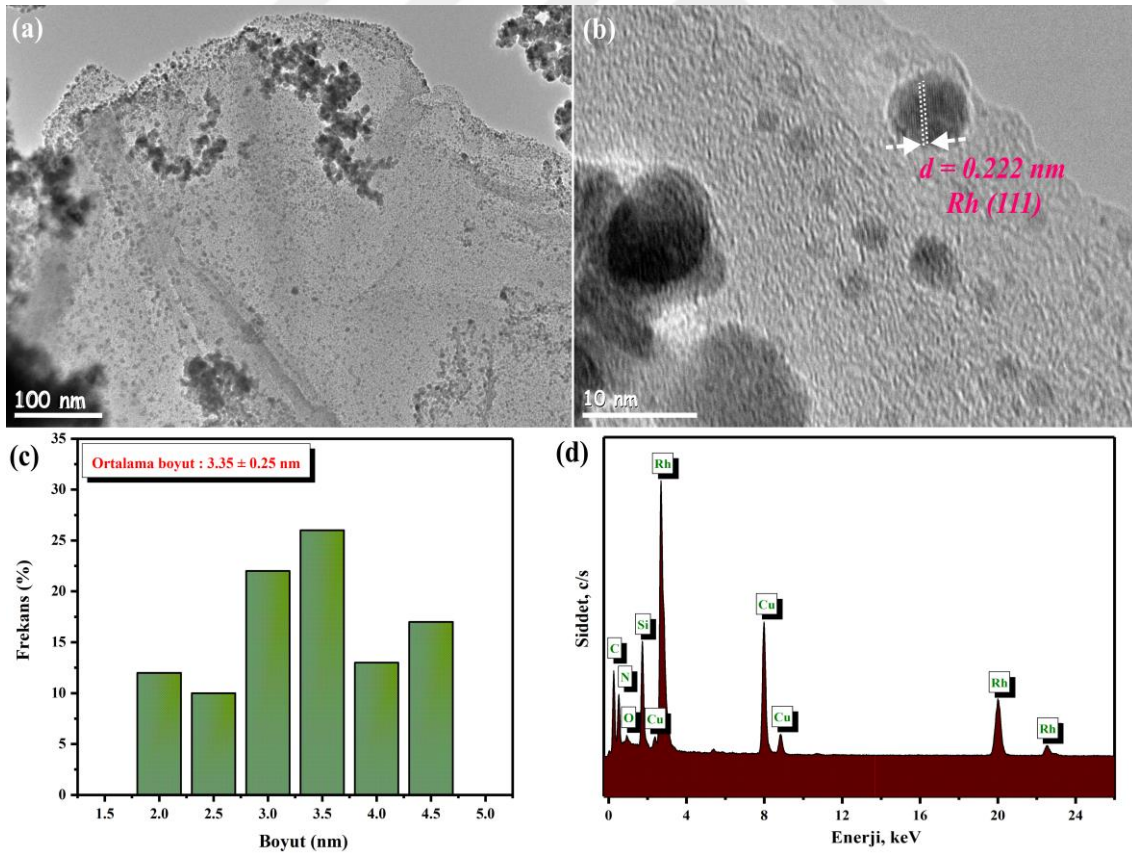
Şekil 4.2. Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün (a) genel tarama modundaki ve (b) Rh 3d bölgesine ait XPS spektrumları.

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün morfolojik yapısı ve Rh (0) nanokümelerinin katı destek yüzeyine dağılımını belirleyebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.3 20 ve 100 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerden GO-NH₂ yüzeyinde Rh (0) nanokümelerinin büyük ölçüde homojen olarak dağıldığı anlaşılmaktadır.



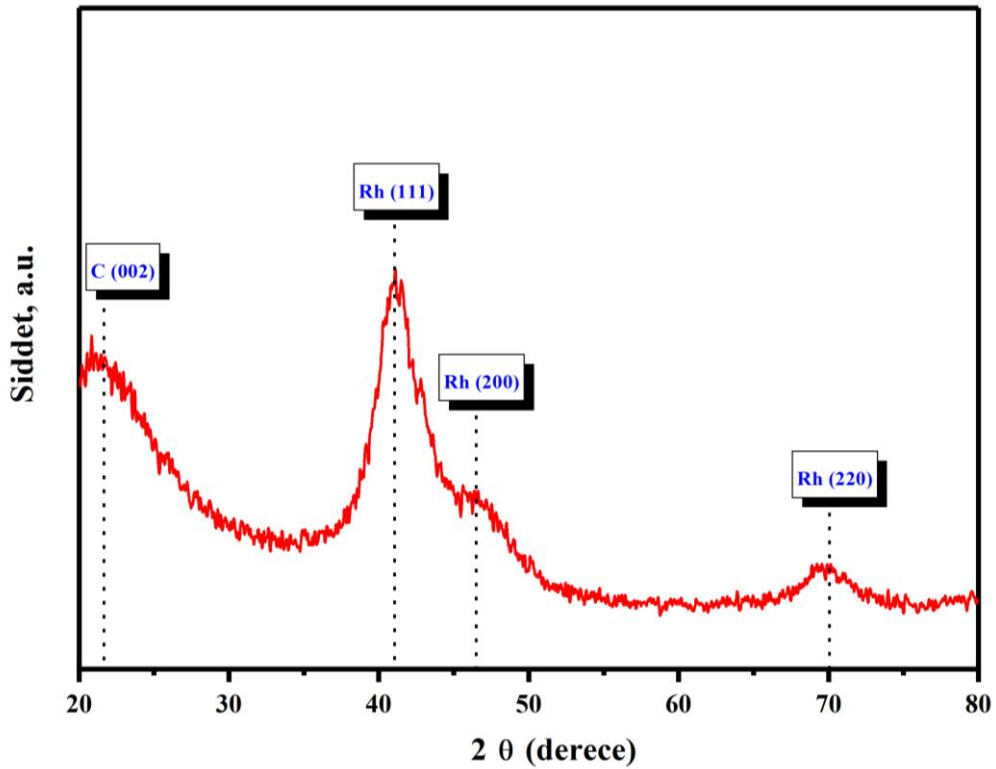
Şekil 4.3. Rh@GO-NH₂ katalizörüne ait 20 ve 100 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri.

Şekil 4.4 (a)'da verilen 100 nm'lik TEM görüntüsü ve bu görüntüden türetilen parçacık boyut histogramına (Şekil 4.4 (c)) göre, Rh@GO-NH₂ nanokatalizöründeki Rh (0) nanokümelerinin ortalama parçacık büyüklüğü 3.35 ± 0.25 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.4 (d)'de verilen ve seçili bir bölgeden alınan TEM-EDX spektrumundan da Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün elementel bileşimi (Rh, C, O, N ve Si) açık bir biçimde görülmektedir. Bu sonucun XPS verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, EDX spektrumunda görülen Cu sinyalleri ise TEM numune taşıyıcıdan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan Şekil 4.4 (b)'de gösterilen HRTEM görüntüsünden Rh@GO-NH₂ nanokatalizöründeki Rh atomlarının kristal düzlemleri arasındaki mesafe 0.222 nm olarak bulunmuştur, bulunan bu değer yüzey merkezli kübik (*fcc*) yapıda kristallenen Rh (111) düzlemine karşılık geldiği tahmin edilmektedir (Karahan ve ark., 2012; Humphrey ve ark., 2007; Gülcan ve Karataş, 2017). Hesaplanan bu değer XRD verileriyle uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.4. Rh@GO-NH₂ katalizörüne ilişkin (a) 100 nm ölçekli TEM görüntüsü (b) 10 nm ölçekli HRTEM görüntüsü, (c) parçacık boyut histogramı ve (d) TEM-EDX spektrumu.

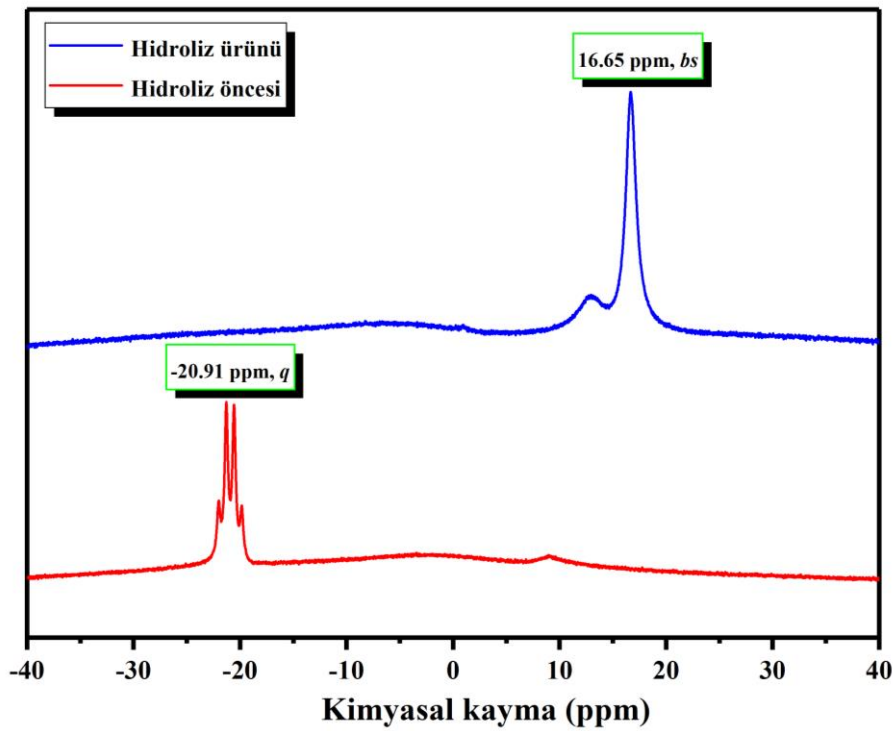
Şekil 4.5 GO-NH₂ destekli Rh (0) nanokümelerinin XRD desenini göstermektedir. XRD deseninden, GO-NH₂ ve Rh'a ait karakteristik kırınım pikleri görülmektedir. Sırasıyla 21.5°, 41.2°, 46.6° ve 70.1°'de görülen kırınım pikleri sırasıyla C (002), Rh (111), Rh (200), Rh (220) yansımalarına karşılık gelmektedir (Zou ve ark., 2015; Zhu ve ark., 2017). Nanokatalizörün XRD deseninde, (111) yüzeyine ait Bragg pikinin ortalama kristallik derecesi Debye-Scherrer denklemi kullanılarak yaklaşık 0.22 nm olarak hesaplandı. Bu değer Şekil 4.4 (b)'de verilen HRTEM görüntüsündeki kristal saçakları arasındaki mesafe (0.222 nm) ile oldukça uyumludur. XRD deseninde $2\theta = 21.5^\circ$ 'de gözlenen diğer pik ise GO-NH₂'nin C(002) düzlemine karşılık gelmektedir (Gupta ve ark., 2017). XRD deseninde piklerin genişlemesi ve yayvan bir görünümün oluşmasının amorf grafen yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Vargas ve ark., 2014).



Şekil 4.5. Rh@GO-NH₂ nanokatalizörüne ait XRD deseni.

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü varlığında EDB'nin hidrolizi sonucu H₂ dışında metaborat ([BO₂NH₃CH₂CH₂NH₃BO₂]) bileşiğinin oluştuğunu kanıtlamak için katalitik

tepkime öncesi kullanılan EDB substratının ve hidroliz tepkimesi sonucunda toplanan sıvı ürünün ^{11}B -NMR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.6’da verilen NMR spektrumlarından da görülebileceği üzere, tepkime öncesi EDB’ye ait ve -20.91 ppm’de gözlenen dörtlü (quartet, q) sinyalin tamamen kaybolduğu ve tepkime sonrası 16.65 ppm’de metaborat anyonuna ait olduğu bilinen yeni ve tekli bir yayvan sinyal (broad singlet, bs) ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu sonuç katalitik hidroliz tepkimesinin başarılı bir biçimde gerçekleştiğinin kanıtı olarak değerlendirilmektedir (Kanat ve ark., 2018).

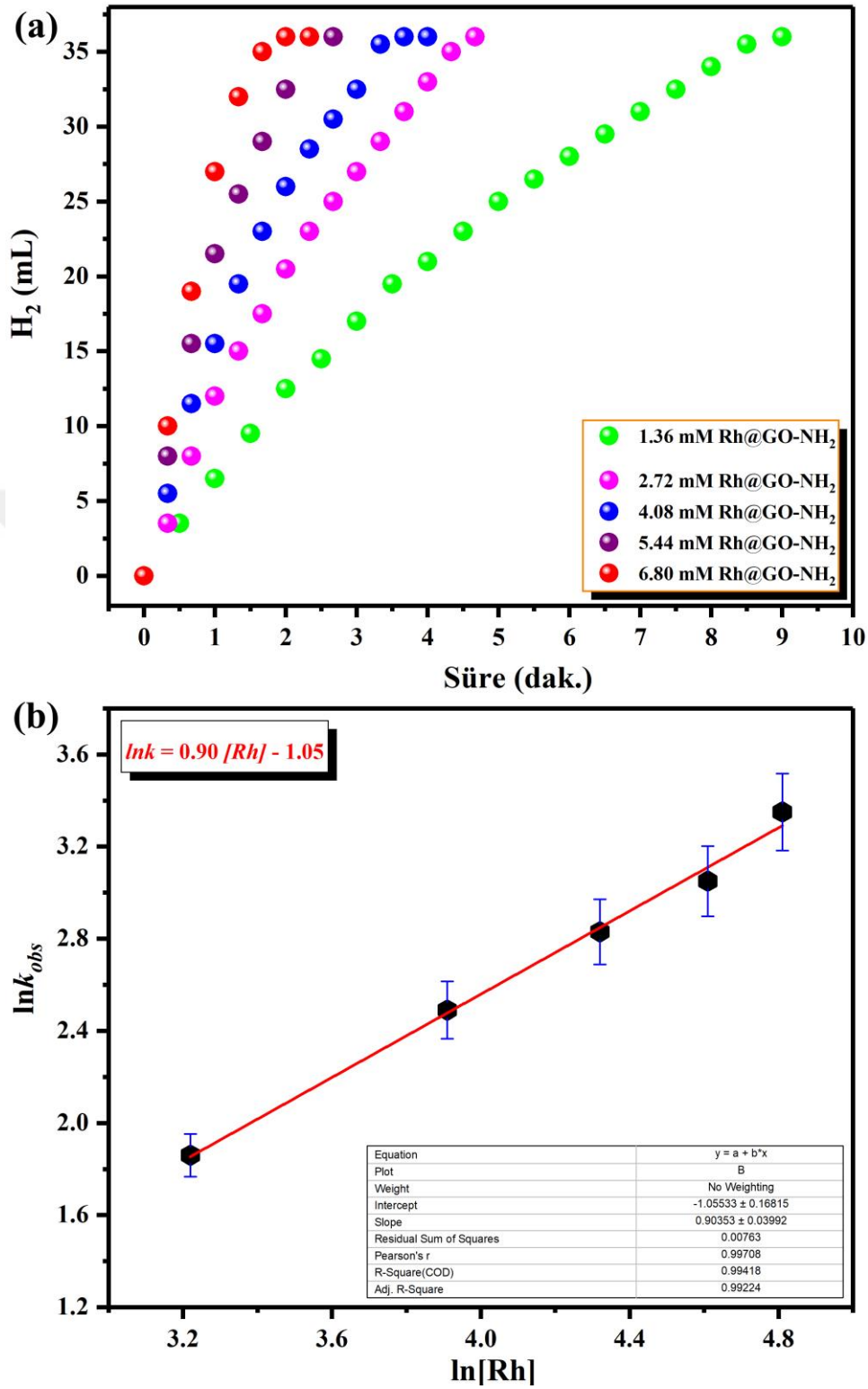


Şekil 4.6. EDB’nin katalitik tepkime öncesi (kırmızı) ve Rh@GO-NH_2 katalizörü varlığında EDB’nin hidrolizi sonrasında elde edilen sıvı ürünün ^{11}B -NMR spektrumları.

Diğer B-N türevi bileşiklerde olduğu gibi EDB de suda yüksek çözünürlüğe sahiptir, bununla birlikte suda kendiliğinden hidroliz olmaya karşı dirençlidir ve hidroliz tepkimesi uygun bir katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Yapısal ve morfolojik özellikleri yukarıda detaylı olarak ortaya konulan Rh@GO-NH_2 nanokatalizörünün bu bölümde, EDB’nin hidrolizinden hidrojen üretimindeki katalitik performansı kapsamlı kinetik çalışmalarla verilmiştir. Bu amaçla nanokatalizör ve substrat derişimi ile sıcaklığın katalitik tepkimeye etkisini tespit etmek için farklı derişim ve sıcaklıklarda

hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilmiş, katalizörün TOF cinsinden etkinliği, hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri hesaplanarak kaynakçadaki mevcut çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde, tepkime hızına katalizör derişiminin etkisini incelemek için, EDB derişimi (23 mg, 50 mM) sabit tutularak farklı derişimlerde Rh@GO-NH₂ nanokatalizör kullanımıyla EDB'nin hidroliz tepkimesi 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 (a)'da farklı derişimlerde Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ([Rh] = 1.36 mM, 2.72 mM, 4.08 mM, 5.44 ve 6.80 mM) varlığında katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiğı verilmektedir. Şekil 4.7 (b)'de ise her bir nanokatalizör derişimi için başlangıç tepkime hızları (*k*) göz önüne alınarak oluşturulan ln [*k*] - ln [Rh] grafiğinden $y = 0.90x - 1.05$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Bu da hidroliz tepkimesinin katalizör derişimine göre yaklaşık birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

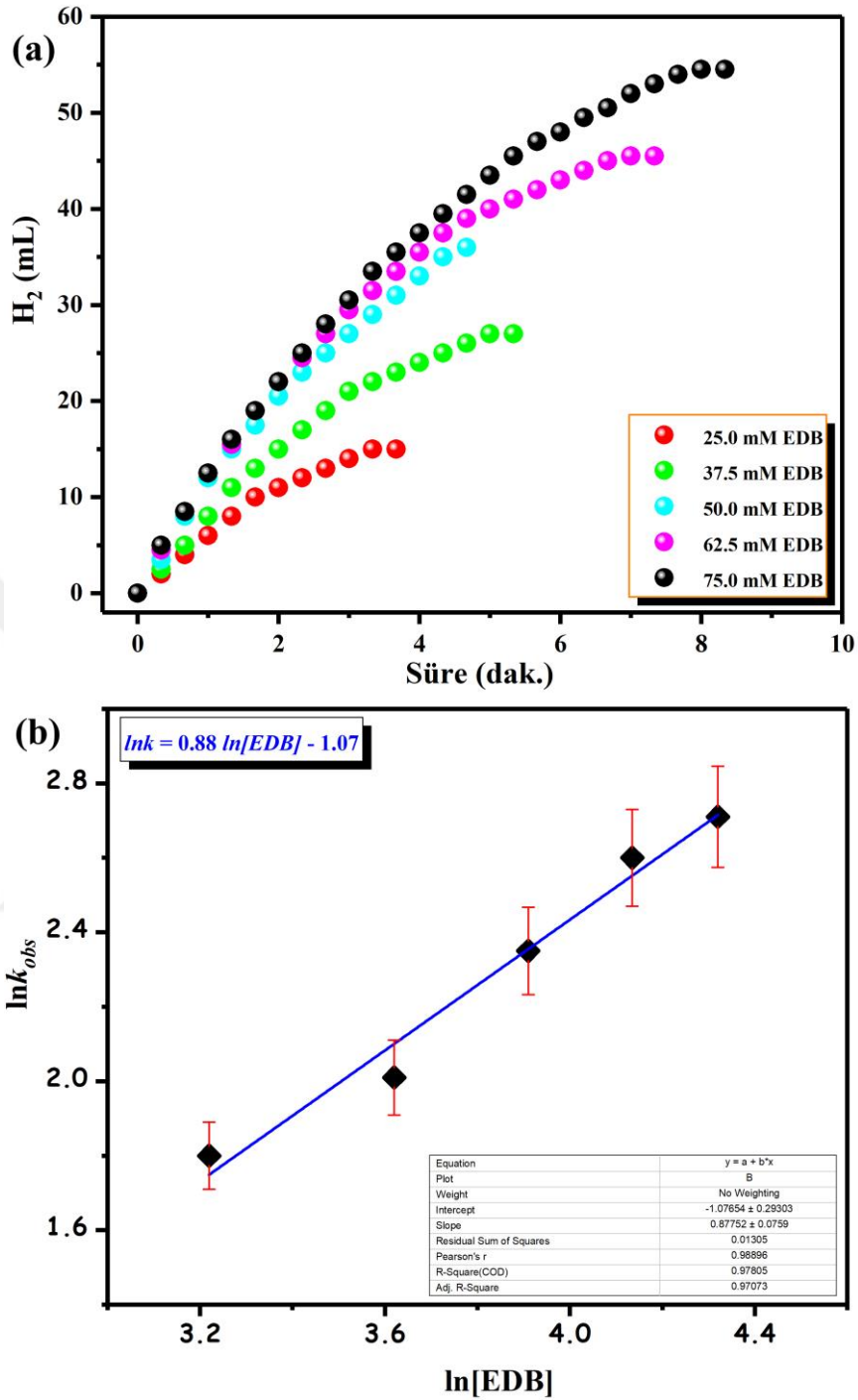


Şekil 4.7. Farklı derişimlerde Rh@GO-NH₂ katalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan H₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiğı, (b) başlangıç hızlarının nanokatalizör derişimine karşı logaritmik grafiğı ($y = 0.90 x - 1.05$).

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde tepkime hızına substrat derişiminin etkisini incelemek amacıyla, nanokatalizör derişimi (50 mg, 2.72 mM) sabit tutularak farklı derişimlerde EDB kullanılarak katalitik hidroliz tepkimesi 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8 (a)'da farklı derişimlerde ([EDB] = 25.0 mM, 37.5 mM, 50 mM, 62.5 mM ve 75.0 mM) substrat kullanılarak katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiğı verilmektedir. Şekil 4.8 (b)'de ise her bir substrat derişimi için başlangıç hızları göz önüne alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [EDB]$ grafiğınden $y = 0.88 x - 1.07$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Bu da hidroliz tepkimesinin EDB derişimine göre yaklaşık birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

Bu sonuçlara göre Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü varlığında 298 K sıcaklığında EDB'nin hidrolizi tepkimesine ait hız denklemi aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

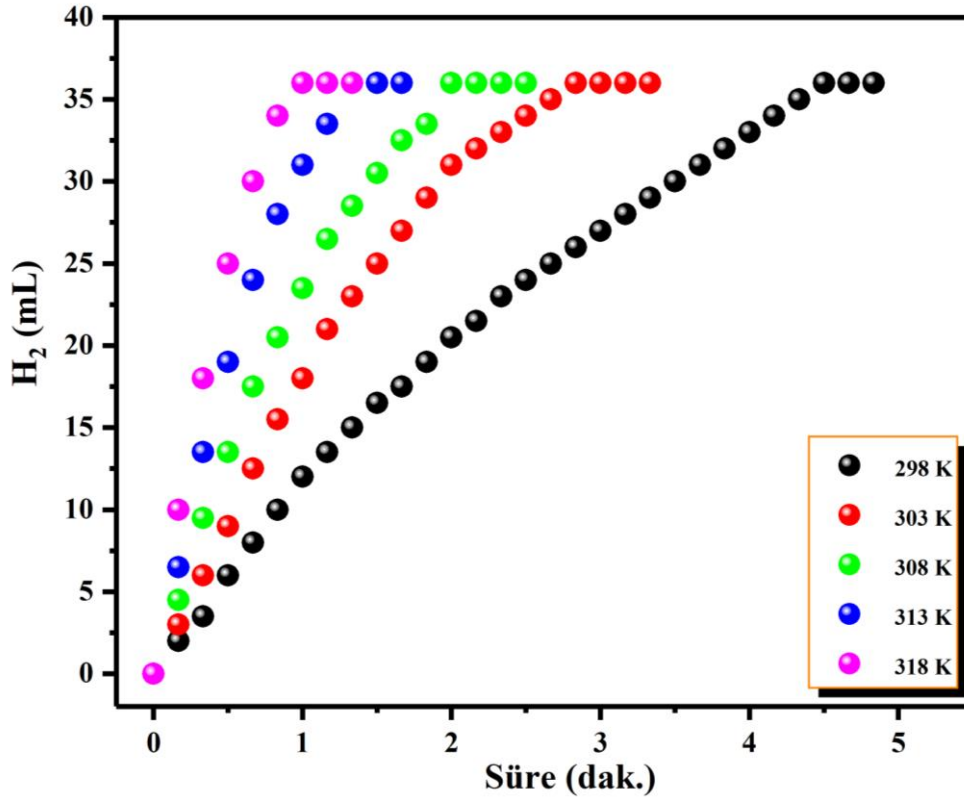
$$-d[BH_3NH_2CH_2CH_2NH_2BH_3]/dt = + d[H_2]/6dt = k[Rh@GO-NH_2]^{0.90} [EDB]^{0.88}$$



Şekil 4.8. Farklı derişimlerde EDB kullanılarak Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan H₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği, (b) başlangıç hızlarının EDB derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 0.88x - 1.07$).

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü varlığında EDB'nin hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini belirlemek ve tepkimeye ait aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisini hesaplamak amacıyla farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz

tepkimleri gerçekleştirildi. Şekil 4.9’da farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği verilmektedir. Beklenildiği gibi katalitik hidroliz tepkime hızının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.



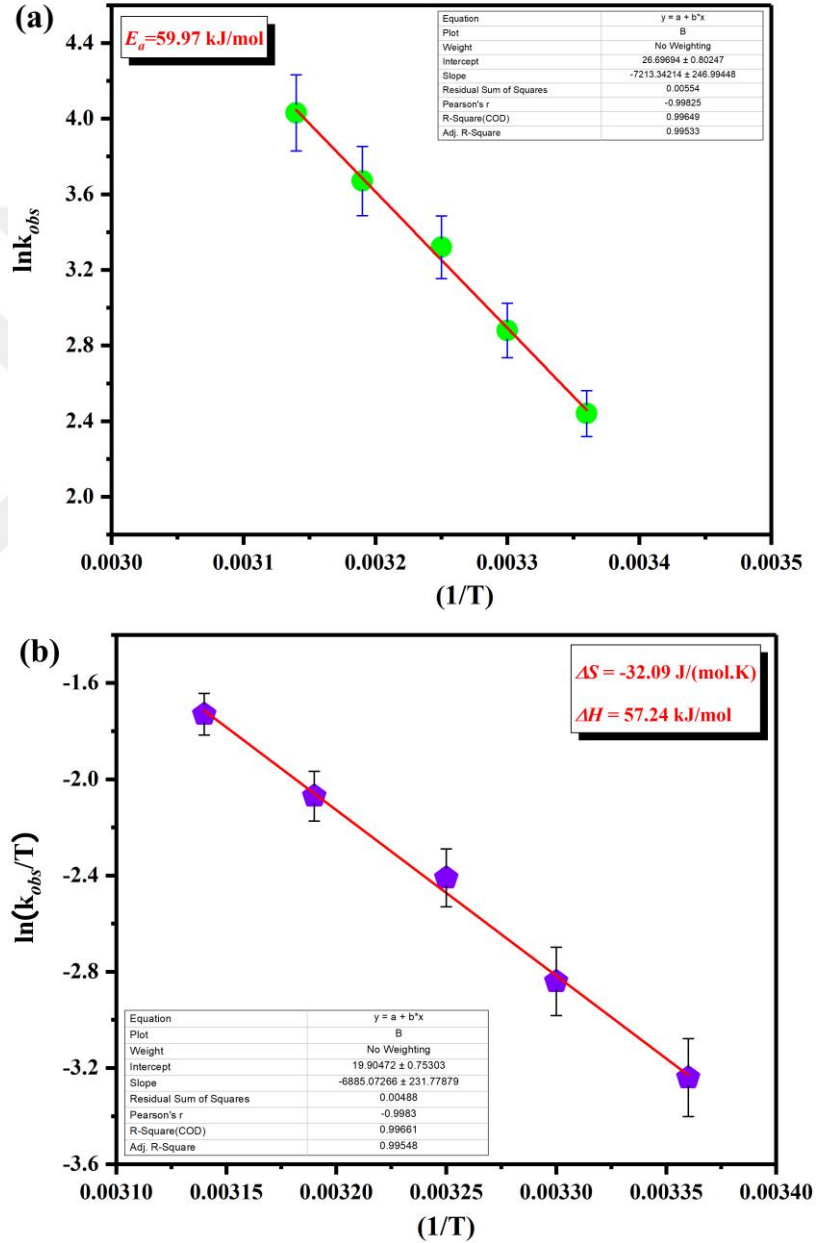
Şekil 4.9. Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB’nin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazı hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği.

Tepkime hızlarındaki bu değişimin Arrhenius (4.1) ve Eyring (4.2) denklemleri yardımıyla ilgili eğrilere (Arrhenius ve Eyring eğrileri) dönüştürülmesi sonucu sırasıyla aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.1)$$

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (4.2)$$

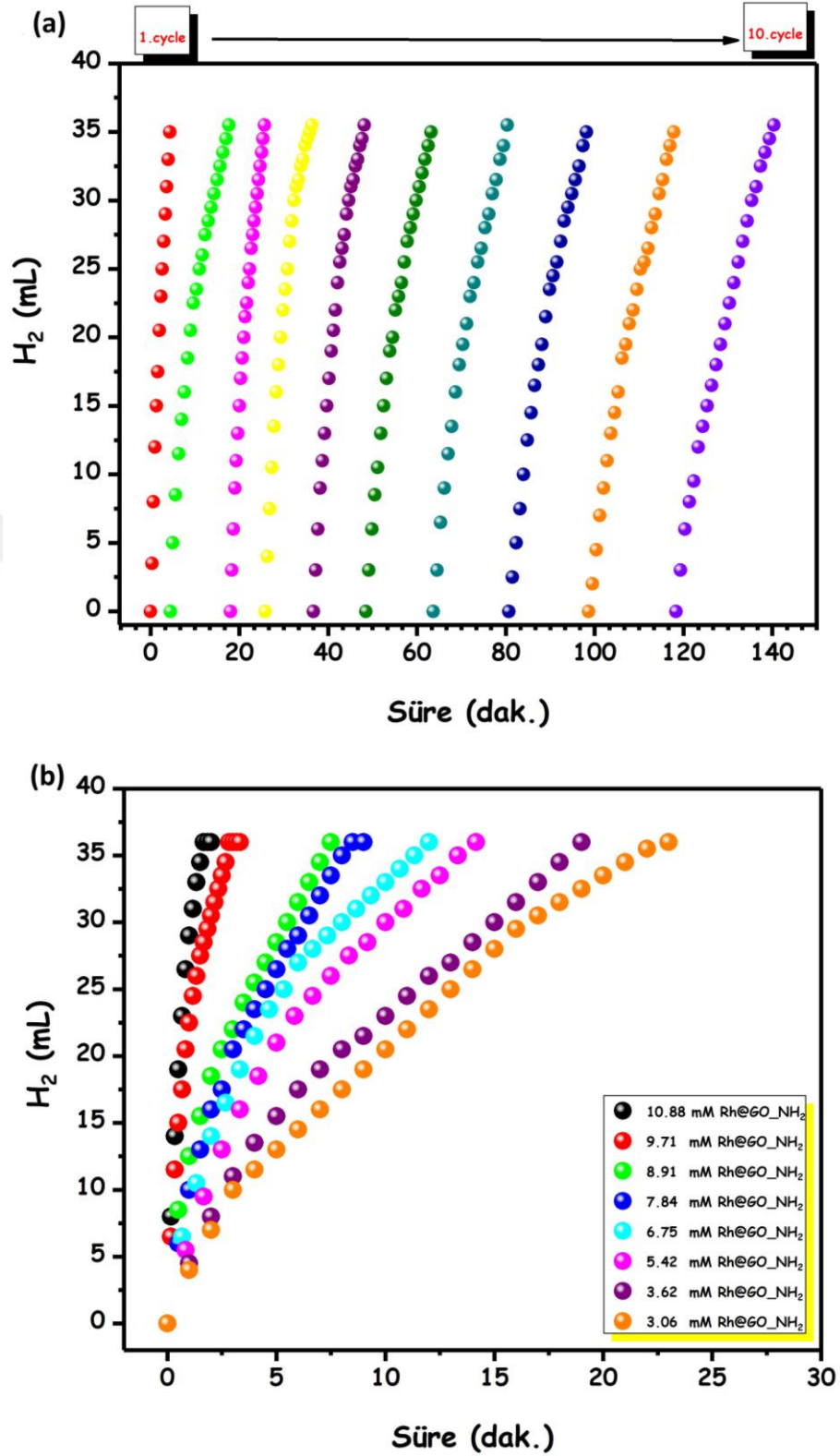
Şekil 4.10 (a) ve (b)'de verilen Arrhenius ve Eyring eğrilerinin eğimleri ve sapma değerleri yukarıda gösterilen eşitliklerde yerine konduğunda, Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 59.97$ kJ/mol; aktivasyon entalpisi, $\Delta H^\ddagger = 57.24$ kJ/mol ve aktivasyon entropisi, $\Delta S^\ddagger = -32.09$ J/mol×K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri.

Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin bir ölçüsü olması ve kaynakçadaki diğer heterojen katalizörlerle karşılaştırılması için optimum koşullarda (298 K, 50 mM EDB ve 2.72 mM Rh@GO-NH₂) gerçekleştirilen katalitik tepkimenin başlangıç TOF değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan TOF değeri 37.6 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer, kaynakçaya önceden kazandırılmış Ru@HES-p(AMPS) IPN (TOF = 2.25 dak⁻¹) (Ozay ve ark., 2020c), p(AAc-co-VI)-Cu (TOF = 0.36 dak⁻¹) (Engin ve Ozay, 2018), p(AAc-co-VI)-Co (TOF = 0.19 dak⁻¹) (Engin ve Ozay, 2018), p(AAc-co-VI)-Ni (TOF = 0.18 dak⁻¹) (Engin ve Ozay, 2018), Pd@p(SPA) (TOF = 5.9 dak⁻¹) (Ozay ve ark., 2020b), p(AAm-co-TACYC)@Cu (TOF = 1.09 dak⁻¹) (Ozay ve ark., 2020a) gibi heterojen katalizörlere kıyasla en yüksek TOF değeri olduğu görülmüştür.

Rh@GO-NH₂ katalizörünün EDB'nin hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinin ve kinetik çalışmalarının tamamlanmasının ardından nanokatalizörün kararlılığını incelemek amacıyla EDB'nin hidroliz tepkimesindeki tekrar çevrilebilirlik (recyclability) ve tekrar kullanılabilirlik (reusability) performansları da araştırıldı. Tekrar çevrilebilirlik deneylerinde, birinci çevrim sonrası sabit sıcaklıkta eşdeğer miktarda EDB eklenerek yürütülen çalışmalar nanokatalizörün 10. çevrim sonunda bile oldukça etkin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.11 (a)). Benzer şekilde tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, birinci kullanım sonunda katı olarak izole edilip kurutulan nanokatalizör ile aynı koşullar altında, eşdeğer miktarda EDB ile yürütülen çalışmalarda, Rh@GO-NH₂ katalizörünün 8. tekrar kullanım sonunda başlangıç etkinliğini büyük ölçüde muhafaza ettiği ve çok yüksek (>% 99) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.11 (b)). Tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında nanokatalizörün etkinliğindeki kısmi düşmenin GO-NH₂ yüzeyinde Rh (0) nanokümlerinin topaklaşması veya uzak bir ihtimal olsa da çözelti ortamına sızmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.11. Rh@GO-NH₂ katalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesinde (a) tekrar çevrilebilirlik, (b) tekrar kullanılabilirlik performansları.

5. SONUÇ

Teknolojik gelişmeler, nüfus artışı ve buna bağlı olarak sürekli yükselen endüstriyel faaliyetler fosil enerji kaynaklarının hızla azalmasına ve ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle tüm dünyada bilim camiası alternatif ve süreklilik arz edebilen yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklanmaktadır. Günümüzün alternatif ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında en yaygın olanlarından biri hidrojen enerjisi olarak nitelendirilmektedir. Hidrojen, 142 MJ/kg gibi oldukça yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra yenilenebilir olması, düşük maliyetli olması, toksik olmaması ve temiz yanma gibi eşsiz özelliklere sahip olması nedeniyle araştırmacıların en popüler konuları arasında yer almaktadır. Gaz halinde depolanıp ihtiyaç duyulduğunda üretilen hidrojen, yanıcı ve patlayıcı olmasına bağlı olarak yüksek basınç ve çok ciddi güvenlik gerektirdiği de bilinmektedir. Bu dezavantajlı durumları ortadan kaldırmak için, gaz halinde depolama yerine hidrojenin katı veya sıvı halde amonyak-boran, formik asit, metilamin-boran, hidrazin, hidrazin-boran, lityum borhidrür, sodyum borhidrür ve etilendiamin-bisboran (EDB) formlarında kimyasal olarak depolanması çok daha kullanışlı ve güvenli yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. EDB, yüksek sıcaklıklarda termoliz ile hızla parçalanan, kütlece % 16.3 hidrojen içeriğine sahip, havaya dayanıklı önemli bir hidrojen depolama malzemesidir. EDB, oda koşullarında katı halde bulunan bir Levis asit-baz yapısıdır ve sentezi etilendiamin dihidroklorür tuzu ile sodyum borhidrür'ün THF içerisindeki tepkimesinden oda koşullarında ve yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir. EDB'den hidrojen eldesi; diğer B-N türevi bileşiklerde olduğu gibi yüksek sıcaklıkta termal bozunma, suda katalitik hidroliz ve alkollerde katalitik alkoliz ile ve susuz organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme tepkimeleriyle gerçekleştirilebilir. EDB'den hidrojen eldesi için kullanılan hidroliz tepkimesinin basit, ucuz ve kinetik açıdan tercih edilebilir olması, özellikle yakıt hücre çalışmaları için oldukça önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Hidroliz tepkimesi ile EDB'nin molü başına 6 mol H_2 gazı açığa çıkmaktadır. EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen elde edilmesini katalizleyen katalitik sistemler incelendiğinde tez

çalışmalarının yazıldığı dönem itibariyle, aynı araştırma grubu tarafından ve tamamen hidrojel esaslı metal nanoparçacıkların hazırlanıp karakterize edildiği yayınlar bulunmuştur. Söz konusu çalışmalarda ise genellikle katalitik etkinliğin TOF cinsinden oldukça düşük olduğu (0.357 dk^{-1} ile 5.90 dk^{-1} aralığında) görülmüştür.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yeni bir katı hal hidrojen depolama malzemesi olan EDB, öncelikle kaynakçaya göre sentezlenmiş ve ardından EDB'den hidrojen üretimini hidroliz tepkimesi yoluyla sağlayabilecek katalitikçe etkin, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilir, amin fonksiyonel indirgenmiş grafen oksit destekli Rh (0) nanokümleri ($\text{Rh}@r\text{GO-NH}_2$) hazırlanmış ve ICP-OES, XRD, XPS, TEM, TEM/EDX, HRTEM, $^{11}\text{B-NMR}$ gibi ileri tekniklerle yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan $\text{Rh}@r\text{GO-NH}_2$ nanokatalizörü, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmış ve katalitik performansı tespit edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan $\text{Rh}@r\text{GO-NH}_2$ nanokatalizörün, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde farklı katalizör ve substrat derişimleri ile farklı sıcaklıklarda hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilerek hidroliz tepkimesi için hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri Arrhenius ve Eyring eşitlikleri ile hesaplanmış ve tepkime kinetiği ortaya konulmuştur. Ayrıca hidroliz tepkimesinin başlangıç çevrim frekansı (TOF) cinsinden etkinliği de hesaplanarak kaynakçadaki ilgili çalışmalarla mukayese edilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- ✚ GO- NH_2 yüzeyine dekore edilen Rh (0) nanokümleri, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ başlangıç tuzunun sulu çözeltisinin ortam koşullarında GO- NH_2 ile karıştırılarak emdirilmesi ve ardından NaBH_4 ile indirgenmesi ile özetlenen basit bir sentez tekniğiyle hazırlanmıştır.
- ✚ $\text{Rh}@r\text{GO-NH}_2$ nanokatalizörünün yapısal ve morfolojik özellikleri ICP-OES, XPS, TEM, HRTEM ve TEM-EDX teknikleri ile ortaya konulmuş ve GO- NH_2 yüzeyinde homojen dağılım

gösteren Rh (0) nanokümlerinin ortalama parçacık büyüklüğü 3.35 ± 0.25 nm olarak bulunmuştur.

- ✚ Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün oda sıcaklığında EDB'nin hidrolizi tepkimesi için katalitik etkinliği; $TOF_{başlangıç} = 37.6$ mol H₂ / mol katalizör×dakika olarak hesaplanmıştır. Hidroliz tepkimesi için hesaplanan bu başlangıç TOF değerinin kaynakçadaki önceki çalışmalar içerisinde en iyi katalitik etkinlik olduğu görülmüştür.
- ✚ Rh@GO-NH₂ nanokatalizörünün, topaklanma ve sızmaya karşı mükemmel bir kararlılık gösterdiği ve dolayısıyla çok defa kullanılabilen bir katalizör olduğu, tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirlik testlerinden anlaşılmıştır. Tekrar çevrilebilirlik deneylerinde, birinci çevrim sonrası sabit sıcaklıkta eşdeğer miktarda EDB eklenerek yürütülen çalışmalar nanokatalizörün 10. çevrim sonunda bile oldukça etkin olduğu görülmüştür. Benzer şekilde tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, Rh@GO-NH₂ katalizörünün 8. tekrar kullanım sonunda başlangıç etkinliğini büyük ölçüde muhafaza ettiği ve çok yüksek (>% 99) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir.
- ✚ Sabit sıcaklıkta Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ve EDB derişimlerine bağlı kinetik çalışmalar, Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü varlığında EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesinin katalizör ve substrat derişimlerine göre yaklaşık 1. mertebeden ilerlediğini göstermiştir.
- ✚ Sabit katalizör ve substrat derişimlerinde Rh@GO-NH₂ nanokatalizörü ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen EDB'nin hidrolizi tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 59.97$ kJ/mol, diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi ise sırasıyla $\Delta H^\# = 57.24$ kJ/mol ve $\Delta S^\# = -32.09$ J/mol×K olarak hesaplanmıştır. Katalitik hidroliz tepkimesi için Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanan pozitif $\Delta H^\#$ ve negatif

$\Delta S^\ddagger$ değerleri; katalitik tepkimenin geçiş halinde birleřmeli mekanizma ile gerçekleřtięini ortaya koymuştur.



KAYNAKLAR

- Abe, J.O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**: 15072-15086.
- Aghili, M., Yazdi, M. K., Ranjbar, Z., Jafari, S. H., 2021. Anticorrosion performance of electro-deposited epoxy/amine functionalized graphene oxide nanocomposite coatings. *Corrosion Science*, **179**: 109143.
- Akbayrak, S., Özkar, S., 2012. Ruthenium(0) nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube as highly active catalyst for hydrogen generation from ammonia-borane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**: 6302-6310.
- Alanne, K., Cao, S., 2019. An overview of the concept and technology of ubiquitous energy. *Applied Energy*, **238**: 284-302.
- Alem, M., Teimouri, A., Salavati, H., Kazemi, S., 2017. Central Composite Design Optimization of Methylene Blue Scavenger using Modified Graphene Oxide Based Polymer. *Chemical Methodologies*, **1**: 49-67.
- Alkhouzaam, A., Qiblawey, H., Khraisheh, M., 2021. Polydopamine functionalized graphene oxide as membrane nanofiller: Spectral and structural studies. *Membranes*, **11**: 86.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H. T., Varma, A. 2011. A comparison of ammonia borane dehydrogenation methods for protonexchange-membrane fuel cell vehicles: hydrogen yield and ammonia formation and its removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**: 8824-35.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H-T., Varma, A., 2013. Mechanistic studies of ammonia-borane dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 169-79.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**: 969-975.
- Asl, S. H., Namdar, M., 2019. Flexible micro supercapacitor based on laser scribed graphene (LSG). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Science*, **2**: 104
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, **8**: 902-907.
- Banerjee, B., Pugazhenti, G., Banerjee, T., 2017. Experimental insights into the thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane using allyl-based ionic liquids. *Energy Fuels*, **31**: 5428-40.
- Behzadi, M., Hashemi, M. M., Roknizadeh, M., Nasiri, S., Saadatabadi, A. R., 2021. Copper(II) ions supported on functionalized graphene oxide: an organometallic nanocatalyst for oxidative amination of azoles via C-H/C-N bond activation. *New Journal of Chemistry*, **45**: 3242-3251.
- Bhattacharya, S., Ghosh, P., Basu, B., 2018. Graphene oxide (GO) catalyzed transamidation of aliphatic amides: An efficient metal-free procedure. *Tetrahedron Letters*, **59**: 899-903.

- Boudellal M., 2018. **Power-to-gas: Renewable hydrogen economy**. Berlin/Boston, Germany: De Gruyter, Inc.
- Bowden, M. E., Brown, I. W. M., Gainsford, G. J., Wong, H., 2008. Structure and thermal decomposition of methylamine borane. *Inorganica Chimica Acta*, **361**: 2147-2153.
- Brandon, N. P, Kurban, Z., 2017. Clean energy and the hydrogen economy. *Philos Trans Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, **375**.
- Brodie, B. C., 1859. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **149**: 249–259.
- Caliskan, S., Zahmakiran, M., Özkar, S., 2010. Zeolite confined rhodium(0) nanoclusters as highly active, reusable, and long-lived catalyst in the methanolysis of ammonia-borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**: 387–394.
- Cano, M., Khan, U., Sainsbury, T., O'Neill, A., Wang, Z., McGovern, I. T., Maser, W.bK., Benito, M., Coleman, J.bN., 2013. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains. *Carbon*, **3**: 363-371.
- Chang, H., Tang, L., Wang, Y., Jiang, J., Li, J., 2010. Graphene fluorescence resonance energy transfer aptasensor for the thrombin detection. *Analytical Chemistry*, **82**: 2341-2346.
- Chen, Z., Bian, L., Wang, L., Chen, N., Zhao, H., Li, F. S., Chou K. C., 2016. Effect of hydrogen and carbon dioxide on the performance of methane fueled solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 7453-63.
- Chen, D., Feng, H., Li, J., 2012. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, **112**: 6027–6053.
- Chłopek, K., Frommen, C., Léon, A., Zabara, O., Fichtner, M., 2007. Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate, $Mg(BH_4)_2$. *Journal of Materials Chemistry A*, **17**: 3496–3503.
- Colbertaldo, P., Agustin, S. B., Campanari, S., Brouwer, J., 2019. Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: towards 100% renewable electricity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**: 9558-76.
- Congress U. S.Res.664 - a resolution designating October 8, 2018, as "National hydrogen and fuel cell day". 5 July, 2018. <https://www.congress.gov/bill/115th-congress/senateresolution/664>.
- De Valladares M-R. 2017. **Global trends and outlook for hydrogen. IEA Hydrogen Technology Collaboration Program (TCP) December 2017.**, ISBN-13: 978-1-945951-07-7.
- Dicks Andrew L, Rand David A. J., 2018. **Fuel cell systems explained**. 3rd ed. UK: John Wiley & Sons Ltd.
- DOE, 2009. The 2009 Progress Report for the DOE Hydrogen Program summarizes the hydrogen and fuel cell R&D activities and accomplishments for FY 2009. https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress09.html
- Dong, J., Wang, X., Xu, H., Zhao, Q., Li, J., 2007. Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 4998–5004.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R. S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, **39**: 228-240.

- Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., Bielawski, C.W., 2012. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**: 7640–7654.
- Durap, F., Zahmakiran, M., Özkar, S., 2009. Water soluble laurate stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane: high activity and long lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 7223-30.
- Durbin, D. J., Malardier-Jugroot, C., 2013. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 14595-617.
- Durgut S., Ozay H., 2020. Ag(0) nanocatalyst stabilized with networks of p(SPA-co-AMPS) for the hydrogen generation process from ethylenediamine bisborane hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 17649-17661.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schueth, F., 2009. Chemical and physical solutions for hydrogen storage, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**: 6608–6630.
- El-Emam, R.S., Özcan, H., 2019. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, **220**: 593-609.
- Engin, M., Ozay, O. 2018. The first catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with hydrogel supported metallic nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 15083-94.
- Ensafi, A. A., Zandi-Atashbar, N., Mohamadi, Z., Abdolmaleki, A., Rezae, B., 2017. Pt-Pd nanoparticles decorated sulfonated graphene-poly(3,4-ethylene dioxythiophene) nanocomposite, An efficient HER electrocatalyst. *Energy*, **126**: 88-96.
- Ertas, I.E., Gulcan, M., Bulut, A., Yurderi, M., Zahmakiran, M., 2015. Rhodium nanoparticles stabilized by sulfonic acid functionalized metal-organic framework for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **410**: 209–220.
- Esposito, D. V., 2017. Membraneless electrolyzers for low-cost hydrogen production in a renewable energy future. *Joule*, **1**: 651-8.
- European Commission. 2003. *Hydrogen Energy and Fuel Cells: A Vision of Our Future*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- Germain, J., Fréchet, J. M., Svec F., 2009. Nanoporous polymers for hydrogen storage, *Science*, **5**: 1098–1111.
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., Gorini, R., 2019. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, **24**: 38-50.
- Goubeau, J., Schneider, H. 1961. Borin-anlagerungsverbindungen des athylendiamins. *Chemische Berichte*, **94**, 816-821.
- Groshens, T.J., Hollins, R.A., 2009. New chemical hydrogen storage materials exploiting the self-sustaining thermal decomposition of guanidinium borohydride. *Chemical Communications*, 3089-3091.
- Guandalini, G., Campanari, S., Romano, M.C., 2015. Power-to-gas plants and gas turbines for improved wind energy dispatchability: energy and economic assessment. *Applied Energy*, **147**: 117-30.

- Gulcan, M., Karatas, Y., 2017. Synthesized polyvidone-stabilized Rh(0) nanoparticles catalyzed the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane in ambient conditions. *New Journal of Chemistry*, **41**: 11839.
- Gupta, B., Kumar, N. K., Panda, V., Kanan, S., Joshi, I., Fisher V., 2017. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. *Scientific Reports*, **7**: 45030.
- Günbatır S., 2020. *Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Destekli Rodyun Nanokümelerinin Dimetilamin-Boranın Hidrolizinden Hidrojen Üretimi Tepkimesinde Katalizör Olarak Kullanılması ve Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Halseid, R., Vie, P. J. S., Tunold, R. 2006. Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **154**: 343-50.
- Hannauer, J., Demirci, U., Pastor, G., Geantet, C., Herrmann, J., Miele, P., 2010. Hydrogen release through catalyzed methanolysis of solid sodium borohydride, *Energy and Environmental Science*, **3**: 1796–1803.
- He, C., Yu, R., Sun, H., Chen, Z., 2016. Lightweight multilayer composite structure for hydrogen storage tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 15812-6.
- Hirscher, M., 2009. *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., Titirici. M. M., 2010. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass, *Analytical Methods*, **22**: 813–828
- Huang, Z., Autrey, T., 2012. Boron-nitrogen-hydrogen (BNH) compounds: recent developments in hydrogen storage, applications in hydrogenation and catalysis, and new syntheses. *Energy and Environmental Sciences*, **5**: 9257-9268.
- Hugle, T., Kuhnle, M. F., Lentz, D., 2009. Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material. *Journal of the American Chemical Society*, **131**: 7444-6.
- Hummers, W.S., Offeman, R. E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. **80** (6): 1339.
- Humphrey, S. M., Grass, M. E., Habas, S. E., Niesz, K., Somorjai, G. A., Tilley, T. D., 2007. Rhodium nanoparticles from cluster seeds: Control of size and shape by precursor addition rate. *Nano Letters*, **7**: 785-790.
- Hwang, H. T., Varma, A., 2014. Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **5**: 42-8.
- Imer, G. A., Gülcan, M., Çelebi, M., Tombak, A., Ocak, Y. S., 2020. Effects of the r-GO doping on the structural, optical and electrical properties of CdO nanostructured films by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**: 2111–2121.
- Jaska, C. A., Temple, K., Lough, A. J., Manners, I., 2003. Transition metal catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines. *Journal of the American Chemical Society*, **125**: 9424-34.
- Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., Dai, H., 2009. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, **458**: 877–880.

- Kanat, M., Karatas, Y., Gülcan, M., Anıl, B., 2018. Preparation and detailed characterization of zirconia nanopowder supported rhodium (0) nanoparticles for hydrogen production from the methanolysis of methylamine-borane in room conditions. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **43**: 22548-22556.
- Kandasamy, M., Murugesan, S., 2020. Aminosilicate modified mesoporous anatase TiO₂@graphene oxide nanocomposite for dye-sensitized solar cells. ***Solar Energy***, **211**: 789-798.
- Karahan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S., 2012. A facile one-step synthesis of polymer supported rhodium nanoparticles in organic medium and their catalytic performance in the dehydrogenation of ammonia-borane. ***Chemical Communications***, **48**: 1180-1182.
- Karatas, Y., Gülcan, M., Çelebi, M., Zahmakıran, M., 2017. Pd(0) nanoparticles decorated on graphene nanosheets (GNS): Synthesis, definition and testing of the catalytic performance in the methanolysis of ammonia borane at room conditions. ***Chemistry Select***, **2**: 9628 – 9635.
- Kazunari, Sasaki, J. Y., Li, H. W., Ogura, T., Hayashi, A., Lyth, S. M, editors. 2016. ***Hydrogen energy engineering: a Japanese perspective***. Japan: Springer Japan.
- Kelly, H.C., Edwards, J.O. 1960. Ethane 1,2-diamineborane. ***Journal of the American Chemical Society***, **82**: 4842-4846.
- Kelly, H.C., Edwards, J.O. 1963. Evidence for the open chain structure of ethane 1,2 diamineborane. ***Inorganic Chemistry***, **2**: 226-227.
- Khameneh, Asl, S., Namdar, M., 2019 Preparation of graphene/graphene oxide microsupercapacitor by using laser-scribed method. ***Chemical Methodologies***, **3**: 183-193
- Kojima, Y., Suzuki K. i., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, ***International Journal of Hydrogen Energy***, **27**: 1029–1034.
- Konkena, B., Vasudevan, S., 2012. Covalently linked, water-dispersible, cyclodextrin: reduced-graphene oxide sheets. ***Langmuir***, **28**: 12432-12437
- Leardini, F., Valero-Pedraza, M.J., Perez-Mayoral, E., Cantelli, R., Banares, M.A. 2014. Thermolytic decomposition of ethane 1,2-diamineborane investigated by thermoanalytical methods and in situ vibrational spectroscopy. ***The Journal of Physical Chemistry C***, **118**, 17221-17230.
- Li, H.-W., Yan, Y., Orimo, S.-i., Züttel, A., Jensen, C. M., 2011. Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage. ***Energies***. **4**: 185–214.
- Lin, Y., Jin, J., Song, M., 2011. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. ***Journal of Materials Chemistry***, **21**: 34553-61.
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J., 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. ***Applied Energy***; **137**: 511-36.
- Mah, A. X. Y., Ho, W. S., Bong, C. P. C., Hassim, M. H., Liew, P. Y., Asli, U. A., Kamaruddin, M. J., Chemmangattuvalappil N. G., 2019. Review of hydrogen economy in Malaysia and its way forward. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **44**: 5661-75.

- Mal, S. S., Stephens, F. H., Baker, R. T., 2011. Transition metal catalysed dehydrogenation of amine-borane fuel blends, **Chemical Communications**, **47**: 2922-4.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.,M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M., 2010. **ACS Nano**, **4** (8): 4806-14.
- Marrero-Alfonso, E. Y., Beaird, A. M., Davis, T. A., Matthews, M. A., 2009. Iecr, Ind. Eng. **Journal of Chemical Research**. **48**: 3703–3712.
- Mazloomi, K., Gomes, D., 2012. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **16**: 3024-33.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2011. Water soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid): Higly active, durable, and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane **International Journal of Hydrogen Energy**, **36**: 1424-432.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., Rosen, M., 2005. Hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **9**: 255-71.
- Mohamadhosein, A. S., Jamehbozorgi, S., Beheshtian, J., 2018. The Development of a cleaner production model and applied management solutions for the pharmaceutical industry. **Eurasian Journal of Analytical Chemistry**, **13**: 3.
- Murugesan, S., Subramanian, V. R., 2006. Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices, **Journal of Power Sources**, **187**: 216–223.
- Neiner, D., Karkamkar, A., Bowden, M., Choi, Y. J., Luedtke, A., Holladay, J., Fisher, A., Szymczak, N., Autrey, T., 2011. Kinetic and thermodynamic investigation of hydrogen release from ethane 1,2-diamineborane. **Energy and Environmental Sciences**, **4**: 4187-4193.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K., 2012. A roadmap for graphene. **Nature**, **490**: 192–200
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, **306**: 666–669.
- Oldenbroek, V., Verhoef, L. A., van, Wijk, A. J. M., 2017. Fuel cell electric vehicle as a power plant: fully renewable integrated transport and energy system design and analysis for smart city areas. **International Journal of Hydrogen Energy**, **42**: 8166-96.
- Onder, A., Ozay, O., 2020. Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: The use of coal-fired power plant waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, **45**: 11651-11661.
- Oza,y H., Ilgin, P., Ozay, O., 2020. Hydrogen production via copper nanocatalysts stabilized by cyclen derivative hydrogel networks from the hydrolysis of ammonia borane and ethylenediamine bisborane, **International Journal of Hydrogen Energy**, **45**: 17613-17624.
- Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K., Ozay, O., 2020. Pd nanoreactors with excellent catalytic activity supported in p(SPA) hydrogel networks for hydrogen production from ethylenediamine bisborane. **Renewable Energy**, **155**: 500-512.

- Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K., Ozay O., 2020. Ruthenium nanoparticles supported in the network of HES-*p*(AMPS) IPN hydrogel as efficient catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of ethylenediamine bisborane, ***International Journal of Hydrogen Energy***, **45**: 9892-9902.
- Parra, D., Valverde, L., Pino, F. J., Patel, M. K., 2019. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, **101**: 279-94.
- Parry, R. W., 1970. ***Some Significant Compounds of Boron***, Inorganic Syntheses, Vol. 12, McGraw– Hill, New York, pp. 109–113.
- Pfeil, M. A., Dennis, J. D., Son, S. F., Heister, S. D., Pourpoint, T. L., Ramachandran, P. V., 2015. Characterization of ethylenediamine bisborane as a hypergolic hybrid rocket fuel additive. ***Journal of Propulsion and Power***, **31**: 365-72.
- Pool, R., 1990. Clusters: Strange morsels of matter. ***Science***, **248**: 1186-1188.
- Prosini, P. P., Gislou, P., 2006. A hydrogen refill for cellular phone. ***Journal of Power Sources***, **161**: 290–293.
- Radcliffe, J.C., 2018. The water energy nexus in Australia e the outcome of two crises. ***Water-Energy Nexus***, **1**: 66-85.
- Rangel, C., Fernandes, V. R., Silva, R., Bonnetot, B., Laversenne, L., Buni, A., Minkina, V., Perrin, J., 2007. ***Production of hydrogen by borohydride: in search of low cost non-noble efficient catalyst***, WHEC World Hydrogen Technology Conference, Montecatini Terme, Itália.
- Rivkin, R. B. C., Buttner, W., 2015. ***Hydrogen technologies safety guide***. USA: National Renewable Energy Laboratory (NREL).
- Robledo, C. B., Oldenbroek, V., Abbruzzese, F., van, Wijk, A. J. M., 2018. Integrating a hydrogen fuel cell electric vehicle with vehicle-to-grid technology, photovoltaic power and a residential building. ***Applied Energy***, **215**: 615-29.
- Rusman, N. A. A., 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**: 12108-26.
- Sahaym, U., Norton, M. G., 2008. Advances in the application of nanotechnology in enabling a ‘hydrogen economy’. ***Journal of Materials Science***, **3**: 5395-429.
- Sahler, S., Konnerth, H., Knoblauch, N., Precht, M. H. G., 2013. Hydrogen storage in amine boranes: ionic liquid supported thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **38**: 3283-90.
- Sankir, M., 2017. ***Hydrogen production technologies***. Somerset, United States. Incorporated: John Wiley & Sons.
- Sankir M.S., Sankir N. D., 2018. ***In: Hydrogen storage Technologies***. USA. John Wiley & Sons, Inc.
- Shang, N. G., Papakonstantinou, P., McMullan, M., Chu M, Stamboulis, A, Potenza, A, Dhesi, SS, Marchetto, H., 2008. Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes. ***Advanced Functional Materials***, **18**: 3506–3514.
- Shibiao, W., Kaisheng, Z., Xuelong, W., Yong, J., Bai, S., Tao, L., Fanli M., Zhen, J., Dongyue, L., Wei, S., Lingtao, K., Jinhui, L., 2015. Enhanced adsorption of cadmium ions by 3D sulfonated reduced graphene oxide. ***Chemical Engineering Journal***, **262**: 1292–1302.

- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., Jin, M. H., Jeong, H. K., Kim, J. M., Choi, J. Y., Lee, Y. H., 2009. **Advanced Functional Materials**, **19**: 1987-1992.
- Singh, R., Altaee, A., Gautam, S., 2020. Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage. **Heliyon**, **6**.
- Soğukömeroğulları, H. G., Karataş, Y., Celebi, M., Gülcan, M., Sönmez, M., Zahmakiran, M., 2019. Palladium nanoparticles decorated on amine functionalized graphene nanosheets as excellent nanocatalyst for the hydrogenation of nitrophenols to aminophenol counterparts, **Journal of Hazardous Materials**, **369**: 96–107.
- Song, M., Xu, J., 2013. Preparation of polyethylenimine-functionalized graphene oxide composite and its application in electrochemical ammonia sensors. **Electroanalysis**, **25**: 523 – 530.
- Söğüt, E.G, Karatas, Y., Mehmet, G., Çalışkan, Kılıç, N., 2020. Enhancement of adsorption capacity of reduced graphene oxide by sulfonic acid functionalization: Malachite green and Zn (II) uptake. **Materials Chemistry and Physics**, **256**: 123662.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R. S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, **45**: 1558-1565.
- Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R. S., 2006. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, **44**: 3342-3347.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Manners, I., 2010. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. **Chemical Reviews**, **110**: 4079-124.
- Stephens, F. H., Pons, V., Baker, R. T., 2007. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence?, **Dalton Transactions**, **0**: 2613-26.
- Su, H., Li, Z., Huo, Q., Guan, J., Kan, Q., 2014. Immobilization of transition metal (Fe^{2+} , Co^{2+} , VO^{2+} or Cu^{2+}) Schiff base complexes onto graphene oxide as efficient and recyclable catalysts for epoxidation of styrene. **RSC Advances**, **4**: 9990-9996.
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, Ö., Sun, S., 2012. Methanolysis of ammonia borane by CoPd nanoparticles. **ACS Catalysis**, **2**: 1290-1295.
- Sun, Z., James, D.,K., Tour, J.,M., 2011. Graphene chemistry: synthesis and manipulation. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, **2**: 2425–2432.
- Tang, B., Hu, G., 2012. Two kinds of graphene-based composites for photoanode applying in dye-sensitized solar cell. **Journal of Power Sources**, **220**: 95-102.
- Tian, Y., 2018. **Grid-connected energy storage systems: benefits, planning and operation**. Ann Arbor: Michigan State University; Ph.D.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34**: 3816-3822.
- Vajo, J. J., Olson, G. L., 2007. Hydrogen storage in destabilized chemical systems, **Scripta Materialia**, **56**: 829–834.
- Valente, A., Iribarren, D., Dufour, J., 2017. Harmonised life-cycle global warming impact of renewable hydrogen. **Journal of Cleaner Production**, **149**: 762-72.

- Vargas, O., Caballero, A., Morales, J., 2014. Enhanced electrochemical performance of maghemite/graphene nanosheets composite as electrode in half and full Li-ion cells. *Electrochimica Acta*, **130**: 551–8.
- Verma, S., Aila, M., Kaul, S., Jain, S.L., 2014. Immobilized oxo-vanadium Schiff base on graphene oxide as an efficient and recyclable catalyst for the epoxidation of fatty acids and esters. *RSC Advances*, **4**: 30598-30604
- Veziroglu, T.N., Sahin, S., 2008. 21st Century's energy: hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, **49**: 1820-31.
- Vincent, I., Bessarabov, D., 2018. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**: 1690-704.
- Vinodhkumara, G., Ramyab, R., Vimalanc, M., Vetha, Potheherd, I., Cyrac, Peter, A., 2018. *Progress in Chemical and Biochemical Research*, **1**, 40-49.
- Viswanathan, B., 2017. *Energy Sources-fundamental of chemical conversion process and applications*. Elsevier, Cambridge, UK, 390.
- Xiong, Z., Yong, C.K., Wu, G., Chen, P., Shaw, W., Karkamkar, A., Autrey, T., Jones, M. O., Johnson, S.R., Edwards, P., P., David, W. I. F., 2008. High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes. *Nature Materials*, 138-141.
- Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., Siegel, D. J., 2010. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society Reviews*, **39**: 656–675.
- Yang, M., Yao, J., Duan, Y., 2013. Graphene and its derivatives for cell biotechnology. *Analyst*, **138**: 72-86
- Yang, S. J., Jung, H., Kim, T., Park, C. R., 2012. Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials, *Progress in Natural Science*. **22**: 631–638.
- Yuan, H., 2017. *Electrocatalytic water splitting to produce fuel hydrogen*. Ann Arbor: Michigan State University. 10262133 Ph.D.
- Zhu, J. Y., Li, F. M., Yao, L., Han, C. C., Li, S. N., Zeng, J. H., Jiang, J. X., Lee, J. M., Chen, Y., 2017. In situ bubble template-assisted synthesis of phosphonate-functionalized Rh nanodendrites and their catalytic application. *CrystEngComm*, **19**: 2946-2952.
- Ziółkowski, R., Górski, Ł., Malinowska, E., 2017. Carboxylated graphene as a sensing material for electrochemical uranyl ion detection. *Sensors and Actuators B*, **238**: 540–547.
- Zou, R., Wen, S., Zhang, L., Liu, L., Yue, D., 2015. Preparation of Rh–SiO₂ fiber catalyst with superior activity and reusability by electrospinning, *RSC Advances*, **5**: 99884–99891.
- Züttel, A., Rentsch, S., Fischer, P., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., 2003. Hydrogen storage properties of LiBH₄, *Journal of Alloys and Compounds*, **365**: 515-520.

ÖZ GEÇMİŞ

Esra KARATAŞ, İlk ve orta öğrenimini sırasıyla 2 Nisan İlkokulu ve Kazım Karabekir Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında üniversite sınavını kazanarak Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği'ne yerleştirildi. 2013 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi'nden mezun oldu. Halen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencisidir. Evli ve bir çocuk annesidir.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLIK RAPORU

Tarih: 07/04/2021

Tez Başlığı / Konusu:

Etilendiumin Bisboran: Sentezi, Tanımlanması ve Hidrojen Üretimi İçin Nanokatalizör Geliştirilmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Bulgular, Tartışma ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 43 sayfalık kısmına ilişkin, 07/04/2021 tarihinde Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 (bir)'dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tuzdan çıkan sayılar hariç,
- 7 kelimeden daha az ürtişme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza
26/04/2021

Adı Soyadı: Esra KARATAŞ

Öğrenci No: 17910002149 (ORCID ID: 0000-0002-5035-8305)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Statüsü: Y. Lisans ☒

Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)