

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMONYUM BORAN KOMPOZİTLERİNİN HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA
TERMOLİZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

HATİCE ERGÜVEN DOYDUM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMONYUM BORAN KOMPOZİTLERİNİN HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA
TERMOLİZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hatice ERGÜVEN DOYDUM tarafından hazırlanan tez çalışması 25.04.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
TÜBİTAK-MAM

Prof. Dr. Saadet Kevser ÖZGÜMÜŞ PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, hidrojen üretimi amacıyla amonyum boran ve kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, inorganik Lewis asitlerinden olan borik asit ve bor oksit ile katkılandırılarak kompozit hale getirilmiş, optimum katkı oranları belirlenerek termoliz özellikleri iyileştirilmiş ve hidrojen üretim parametreleri aydınlatılmıştır.

Lisans, yüksek lisans ve doktora öğrenim ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve önerileri ile beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve yaratıcı fikirleriyle bana her konuda yol gösteren eğitim ve öğretim hayatım boyunca sevgi ve saygıyla hatırlayacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kendisiyle çalışma fırsatı yakalamış olmam benim için eşsiz bir deneyim olmuştur.

Tez çalışmam süresince, değerli fikir ve önerileri ile yanımda olan saygı değer hocalarım Prof. Dr. Saadet Kevser ÖZGÜMÜŞ PABUCCUOĞLU ve Prof. Dr. Ülker BEKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca, yardımları ve desteği ile her zaman yanımda olan ve olacağının güvenini veren sevgili hocam Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarımda kullandığım borik asit ve bor oksit hammaddelerinin temininde gösterdikleri iş birliği ve destekleri için Eti Maden İşletmeleri, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve uzun öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedarklıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Doktora çalışmam ve hayatımın her aşamasında her daim yanımda olan, sonsuz desteğini hep hissettiren sevgili eşim Emir DOYDUM'a teşekkür ederim.

Nisan, 2018

Hatice ERGÜVEN DOYDUM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ	4
2.1 Hidrojen Üretimi	5
2.1.1 Kömürün gazlaştırılması	6
2.1.2 Buhar reformasyonu.....	6
2.1.3 Kvaerner yöntemi	6
2.1.4 Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu	7
2.1.5 Suyun elektrolizi	7
2.1.6 Suyun termal bozunması	8
2.1.7 Fotoelektroliz ile hidrojen üretimi.....	8
2.1.8 Biyokütleden hidrojen üretimi	8
2.2 Hidrojen Depolanması	9
2.2.1 Fiziksel olarak hidrojen depolama yöntemleri	10
2.2.2 Kimyasal olarak hidrojen depolama yöntemleri	10
BÖLÜM 3	
AMONYUM BORAN VE KOMPOZİTLERİNİN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANIMI	12
3.1 Amonyum Boranın Genel Özellikleri.....	14
3.2 Amonyum Boranın Termoliz ve Hidrotermoliz Reaksiyonları.....	19
3.2.1 Termoliz	19

3.2.2 Hidrotermoliz.....	21
BÖLÜM 4	
DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
4.1 Amonyum Boran Termoliz ve Hidrotermoliz Özellikleri	25
4.2 Amonyum Boranın Termal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetik Analizi ve Modellemesi	29
BÖLÜM 5	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
5.1 Kimyasallar ve Hammaddeler	34
5.2 Enstrümantal Analiz Cihazları ve Diğer Ekipmanlar	34
5.3 DeneySEL Prosedür	36
5.3.1 Saf NH_3BH_3 'ün ve katkıların yapısal karakterizasyonu ve NH_3BH_3 kompozitlerinin hazırlanması.....	36
5.3.2 Saf NH_3BH_3 ve kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi ve aktivasyon enerjisinin hesaplanması.....	38
5.3.2.1 Kissinger kinetik modeli	39
5.3.2.2 Ozawa-Fynn-Wall kinetik modeli	39
5.3.2.3 ASTM I ve II kinetik modeli.....	39
5.3.3 Saf NH_3BH_3 ve kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz özelliklerinin incelenmesi.....	40
5.3.4 Termoliz ve hidrotermoliz sonrası elde edilen kalıntının karakterizasyonu.....	43
BÖLÜM 6	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
6.1 NH_3BH_3 'ün Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	44
6.2 H_3BO_3 ve B_2O_3 Katkılarının Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	46
6.3 NH_3BH_3 ve Kompozitlerinin Termoliz Özelliklerinin Kalorimetrik Metotla İncelenmesi	49
6.3.1 NH_3BH_3 'ün termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi	49
6.3.2 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi.....	52
6.3.3 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi.....	57
6.4 Hidrojen Üretimi Amacıyla, Saf NH_3BH_3 'ün Termoliz ve Hidrotermoliz Özelliklerinin İncelenmesi	63
6.5 Hidrojen Üretimi Amacıyla, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ Kompozitinin Termoliz ve Hidrotermoliz Özelliklerinin İncelenmesi.....	77
6.6 Hidrojen Üretimi Amacıyla, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Kompozitinin Termoliz ve Hidrotermoliz Özelliklerinin İncelenmesi.....	83
6.7 NH_3BH_3 , $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Kompozitlerinin Termolizi ve Hidrotermolizi Sonucu Oluşan Kalıntının Yapısal Karakterizasyonu.....	90
BÖLÜM 7	
SONUÇ VE ÖNERİLER	100

KAYNAKLAR	104
EK-A	
SAF NH_3BH_3 'ÜN HIZ BÖLGELERİ	113
A-1 Saf NH_3BH_3 'ün Farklı Sıcaklıklardaki Termoliz Reaksiyonun Hız Bölgeleri Grafikleri	113
A-2 Saf NH_3BH_3 'ün Farklı Sıcaklıklardaki 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonun Hız Bölgeleri Grafikleri.....	115
A-3 Saf NH_3BH_3 'ün Farklı Sıcaklıklardaki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.01 ml Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonun Hız Bölgeleri Grafikleri.....	118
EK-B	
SAF NH_3BH_3 VE KOMPOZİT KALINTILARININ FAZ TANIMLARI	120
B-1 Saf NH_3BH_3 'ün 115°C'deki Termoliz ve 0.038 g NH_3BH_3 /ml Saf Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonundan Elde Edilen Kalıntıların Faz Tanımlı XRD Diagramı	120
B-2 NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitinin 115°C'deki Termoliz ve 0.038 g kompozit/ml Saf Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonundan Elde Edilen Kalıntıların Faz Tanımlı XRD Diagramı	121
B-3 NH_3BH_3 - B_2O_3 kompozitinin 115°C'deki Termoliz ve 0.038 g kompozit/ml Saf Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonundan Elde Edilen Kalıntıların Faz Tanımlı XRD Diagramı	122
ÖZGEÇMİŞ	124

SİMGE LİSTESİ

\$	Dolar
°C	Celcius derece
dk	Dakika
E _a	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
GPa	Gigapaskal
H ₂	Hidrojen gazı
j	Joule
K	Kelvin derece
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
l	Litre
M	Molarite
m ³	Metreküp
mg	Miligram
ml	Mililitre
pH	Power of hydrogen
psia	Pounds per square inch absolute
R	İdeal gaz sabiti
R ²	Kolerasyon katsayısı
rpm	Rounds per minute
sn	Saniye
T _{erime}	Erime sıcaklığı
T _i	Başlangıç sıcaklığı
T _m	Maksimum sıcaklığı
T _s	Son sıcaklığı
V	Hacim
α	Reaksiyon fraksiyonu
β	Isıtma hızı

KISALTMA LİSTESİ

% ağı	Yüzde Ağırlık
AB	NH_3BH_3
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AR-GE	Araştırma-Geliştirme
ATR	Attenuated Toplam Yansıma
BA	Borik Asit (H_3BO_3)
BO	Bor Oksit (B_2O_3)
DADB	Diboran Diamonyum
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	Gaz
HP	Yüksek Basınçlı
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
k	Katı
MOFs	Metal Organik Kafesleri
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PEM	Polimer Elektrolit Membran
s	Sıvı
SBH	Sodyum Borhidrür
TGA	Termogravimetrik Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahydrofuran
XRD	X-Işınları Difraktometresi
yy	Yüz Yıl

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Hidrojen enerji sistemi 4
Şekil 2. 2	Suyun elektrolizi 7
Şekil 2. 3	Seçilen bazı malzemelerin hacimsel ve gravimetrik H_2 yoğunlukları 9
Şekil 3. 1	B-N bileşiklerinin farklı formları 12
Şekil 3. 2	Oda sıcaklığında ($25^\circ C$) (a) NH_3BH_3 'ün kristal yapısının şematik diagramı ve (b) z eksenini boyunca bir görünümü 15
Şekil 3. 3	NH_3BH_3 'ün kristal yapıları: (a) Düşük sıcaklıkta ($<225 K$) ortorombik faz, (b) oda sıcaklığında ($>225 K$) hacim merkezli tetragonal faz (c) yüksek basınçta oda sıcaklığında ($293 K$, $1.1 GPa$) 16
Şekil 3. 4	Termoliz deney tüpü 20
Şekil 3. 5	Hidrotermoliz deney düzeneği 22
Şekil 4. 1	NH_3BH_3 'ün "BNH"dan rejenerasyonu için ideal reaksiyon şeması 28
Şekil 4. 2	Katı-hal reaksiyon adımları 30
Şekil 5. 1	Farklı bileşiklerdeki NH_3BH_3 kompozitlerinin hazırlanması 38
Şekil 5. 2	Hidrojen üretim düzeneği 42
Şekil 6. 1	Saf NH_3BH_3 'ün XRD patterni 44
Şekil 6. 2	Saf NH_3BH_3 'e ait FT-IR spetrumu 45
Şekil 6. 3	Saf NH_3BH_3 'e ait TG/DTG eğrileri 46
Şekil 6. 4	Saf bor oksit ve borik aside ait XRD diyagramı 47
Şekil 6. 5	Saf B_2O_3 'e (BO) ve saf H_3BO_3 'e (BA) ait FT-IR spektrumları 48
Şekil 6. 6	Saf NH_3BH_3 'ün farklı ısıtma hızlarındaki ($3, 5$ ve $7^\circ C/dk$) DSC eğrileri 49
Şekil 6. 7	Saf NH_3BH_3 'ün farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri 52
Şekil 6. 8	$NH_3BH_3-H_3BO_3$ (AB-BA) kompozitinin farklı oranlardaki (ağ. (a) %20, (b) %50, (c) %80) ve farklı ısıtma hızlarındaki ($3, 5$ ve $7^\circ C/dk$) termolizinin DSC eğrisi 54
Şekil 6. 9	Ağ. %50 katkılı $NH_3BH_3-H_3BO_3$ kompozitinin farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri 57
Şekil 6. 10	Farklı oranlardaki $NH_3BH_3-B_2O_3$ kompozitlerinin (ağ. (a) %20, (b) %50, (c) %80) farklı ısıtma hızlarındaki ($3, 5$ ve $7^\circ C/dk$) termolizinin DSC eğrisi . 59
Şekil 6. 11	$NH_3BH_3-B_2O_3$ kompozitinin farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri 62

Şekil 6. 12	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termoliz reaksiyonlarında H_2 çıkış sıcaklığına katkı miktarlarının etkisi	63
Şekil 6. 13	Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde termolizi sonrasında üretilen H_2 Hacmi	64
Şekil 6. 14	Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki termolizinin etkileşme süresi.....	65
Şekil 6. 15	Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri	66
Şekil 6. 16	Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında üretilen H_2 Hacmi	67
Şekil 6. 17	Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizinin etkileşme süresi...	69
Şekil 6. 18	Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	70
Şekil 6. 19	Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında üretilen H_2 Hacmi.....	72
Şekil 6. 20	Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizinin etkileşme süresi.....	73
Şekil 6. 21	Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	74
Şekil 6. 22	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonrasında üretilen H_2 hacmi	77
Şekil 6. 23	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitlerinin 115°C 'deki termoliz ve hidrotermolizinin (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) etkileşme süreleri.....	78
Şekil 6. 24	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonunun hız bölgeleri.....	79
Şekil 6. 25	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun hız bölgeleri.....	80
Şekil 6. 26	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun hız bölgeleri.....	81
Şekil 6. 27	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonrasında üretilen H_2 hacmi	83
Şekil 6. 28	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin 115°C 'deki termoliz ve hidrotermolizinin (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) etkileşme süreleri.....	84
Şekil 6. 29	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri	85
Şekil 6. 30	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	86
Şekil 6. 31	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	87
Şekil 6. 32	Saf NH_3BH_3 'ün termolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (ABT-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu	90
Şekil 6. 33	Saf NH_3BH_3 'ün 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (ABHT1-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu	91

Şekil 6. 34	Saf NH_3BH_3 'ün termolizi ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntılara (ABT-115 ve ABHT1-115 kalıntıları) ait XRD diyagramı.....	92
Şekil 6. 35	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BAT-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 6. 36	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BAHT1-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu....	94
Şekil 6. 37	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termolizi ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntılara (BAT-115 ve BAHT1-115 kalıntıları) ait XRD diyagramı.....	95
Şekil 6. 38	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BOT-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu	97
Şekil 6. 39	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BOHT1-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu...	98
Şekil 6. 40	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termolizi ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntılara (BOT-115 ve BOHT1-115 kalıntıları) ait XRD diyagramı.....	99
Şekil A. 1	Saf NH_3BH_3 'ün 100°C'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri	113
Şekil A. 2	Saf NH_3BH_3 'ün 130°C 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri	114
Şekil A. 3	Saf NH_3BH_3 'ün 85°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	115
Şekil A. 4	Saf NH_3BH_3 'ün 100°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	116
Şekil A. 5	Saf NH_3BH_3 'ün 130°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	117
Şekil A. 6	Saf NH_3BH_3 'ün 85°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	118
Şekil A. 7	Saf NH_3BH_3 'ün 100°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	118
Şekil A. 8	Saf NH_3BH_3 'ün 130°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri	119
Şekil B. 1	NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki termoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (ABT-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı	120
Şekil B.2	NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (ABHT1-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı.....	121
Şekil B. 3	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BAT-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı	121
Şekil B. 4	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BAHT1-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı.....	122
Şekil B. 5	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BOT-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı.....	122

Şekil B. 6	$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BOHT1-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı 123
------------	---



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Hidrojen depolamada kullanılan B-N bileşikleri, gravimetrik ve hacimsel H_2 yoğunlukları, bozunma sıcaklıkları ve safsızlıkları.....	13
Çizelge 3. 2 NH_3BH_3 'ün oda sıcaklığında çözünürlük değerleri.....	14
Çizelge 3. 3 NH_3BH_3 'ün farklı gruplarla yapısal özelliklerinin karşılaştırması	17
Çizelge 4. 1 NH_3BH_3 'ün çeşitli katalizörlerle termoliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi.....	29
Çizelge 4. 2 NH_3BH_3 'ün izokonversiyonal yönteminden elde edilen kinetik parametreleri.....	31
Çizelge 4. 3 NH_3BH_3 'ün termolizinin farklı metodlarla elde edilmiş E_a değerleri	32
Çizelge 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan enstrümantal analiz cihazları ve diğer ekipmanlar.....	35
Çizelge 5. 2 Bor Katkılarını içeren sulu çözeltilerin ölçülen pH değeri.....	37
Çizelge 5. 3 N Hidrojen üretiminde kullanılan numunelerin içerik kodlamaları ve açıklamaları	41
Çizelge 6. 1 H_3BO_3 ve B_2O_3 katkılarının X- ışını kırınımı analiz sonuçları.....	47
Çizelge 6. 2 NH_3BH_3 'ün termolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik sıcaklık değerleri	50
Çizelge 6. 3 Farklı oranlardaki (ağ. %20, %50 ve % 80) NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitlerinin farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7°C/dk) termolizinin karakteristik sıcaklık değerleri.....	55
Çizelge 6. 4 Farklı oranlardaki NH_3BH_3 - B_2O_3 kompozitlerinin karakteristik sıcaklık değerleri.....	60
Çizelge 6. 5 Saf NH_3BH_3 'ün farklı reaksiyon koşullarında ve farklı sıcaklıklarda üretilen H_2 mol miktarları	76
Çizelge 6. 6 NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitinin 115°C'deki ve farklı reaksiyon koşullarında üretilen H_2 mol miktarları	82
Çizelge 6. 7 NH_3BH_3 - B_2O_3 kompozitinin 115°C'deki ve farklı reaksiyon koşullarında üretilen H_2 mol miktarları	88
Çizelge 6. 8 Saf NH_3BH_3 'ün ve kompozitlerinin 115°C'de ve farklı reaksiyon koşullarında en hızlı bölgelerinin hız değerleri	89

AMONYUM BORAN KOMPOZİTLERİNİN HİDROJEN ÜRETİMİ AMACIYLA TERMOLİZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice ERGÜVEN DOYDUM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Düşük molekül ağırlıklı, oda sıcaklığında kararlı ve toksik olmayan özellik gösteren bor-azot bileşikleri sınıfında yer alan NH_3BH_3 ağ. %19.6 depolama kapasitesiyle diğer hidrojen depolama malzemelerine göre avantajlıdır. Özellikle taşınabilir enerji üretim sistemlerinde hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilmesinin yaygınlaştırılması için termoliz özelliklerinin iyileştirilmesi gerekliliği vurgulanmaktadır. Bu tez çalışmasında, Lewis asit özelliği gösteren borik asit ve bor oksit katkıları ile kompozitler hazırlanmış, kalorimetrik yöntemle hidrojen üretim sıcaklıkları ve katkı oranı tespit edilerek, Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall, ASTM I ve II metodlarıyla aktivasyon enerjisi hesaplanmış, termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %50 katkı içerikli hazırlanan kompozitlerin 115°C 'de gerçekleştirilen termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarının H_2 gaz miktarı ve ortalama hız sonuçları değerlendirildiğinde, en uygun katkının borik asit olduğu belirlenmiştir. Lewis asit özelliği gösteren borik asitin en etkin olduğu termoliz reaksiyonunun daha yüksek reaksiyon hızında ($1709 \text{ ml H}_2/\text{g NH}_3\text{BH}_3.\text{dk}$) ve daha fazla H_2 gazı üretimi (2.20 mol) ile gerçekleşmesi 0.038 g kompozit / 0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Amonyum boran, Termoliz, Hidrotermoliz, Kinetik, Kompozit

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THERMOLYSIS PROPERTIES OF AMMONIUM BORANE COMPOSITES FOR HYDROGEN PRODUCTION

Hatice ERGÜVEN DOYDUM

Department of Chemical Engineering
PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

NH_3BH_3 is advantageous with a storage capacity of w. 19.6% over other hydrogen storage materials which is a stable at room temperature with a low molecular weight and non-toxic in the class of boron-nitrogen compounds. It is emphasized that the thermolysis properties should be improved in order to be able to be used as a hydrogen storage medium especially in portable energy production systems. In this study, composites are prepared with boric acid and boron oxide additives which are shown Lewis acid characteristic, hydrogen production temperatures and additive rates are determined by calorimetric methods, activation energy is calculated by using Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall, ASTM I and II methods, thermolysis and hydrothermolysis reactions are carried out. When the amount of H_2 gas and the average rate of the thermolysis and hydrothermolysis reactions carried out at 115°C of the prepared composites with 50% additive content are evaluated, it is determined that boric acid is the most suitable additive. The most effective thermolysis reaction of boric acid which is Lewis acid characteristic to be provided with hydrothermolysis reaction in the case of 0.038 g composite / 0.05 ml of water which is carried out with higher reaction rate (1709 ml H_2 /g NH_3BH_3 .min) and more H_2 gas (2.20 mol).

Keywords: Ammonia borane, Thermolysis, Hydrothermolysis, Kinetic, Composite

1.1 Literatür Özeti

Teknolojinin hızla gelişmesi ve buna bağlı olarak giderek artan enerji gereksinimini karşılayabilecek yenilenebilir bir enerji kaynağına ihtiyaç kaçınılmazdır. Günümüzde enerji gereksiniminin %80 gibi büyük bir kısmı petrol, doğal gaz ve kömür gibi hidrokarbon içerikli yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kökenli yakıt rezervleri giderek azalmakta ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Enerji gereksinimi ve çevre kirliliği gibi küresel sorunlar, yenilenebilir ve temiz enerji üreten alternatif enerji kaynaklarının, varolan fosil yakıt sistemlerinin yerini almasıyla giderilebilir. Hidrojen, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen, birim kütle başına en fazla enerji veren yakıt olmasına rağmen düşük yoğunluğu nedeniyle özellikle depolanmasında problemler yaşanmaktadır. Hidrojenin geleneksel yöntemlerden olan sıkıştırılmış gaz ve kriyojenik sıvı halinde depolanmasında, güvenli ve hafif kapların yüksek maliyetli olması, depolama için gerekli olan enerji miktarının fazla olması sebebiyle alternatif depolama yöntemleri arayışına gidilmiştir. Düşük ağırlıklı, yüksek hacimsel ve kütesel depolama kapasiteli ve kararlı olmaları nedeniyle hidrojen depolama ortamları arasında en dikkat çekici bileşiklerden olan kompleks hidrürler; hidrojen ve 1, 2, 3 grubu hafif metallerin bileşiminden oluşan bor hidrürler, amonyum boranlar, alanatlar, amitler ve alanlar olmak üzere farklı sınıflarda yer almaktadırlar. Hidrojen ekonomisinde son yıllarda önemli araştırmalar ve gelişmeler yapılmasına rağmen, halen hidrojenin günlük kullanımına yönelik teknolojik ve ekonomik engeller

bulunmaktadır. Bugüne kadar pek çok depolama teknikleri geliştirilmiş olup hepsinin ortak sorunu güvenli depolama ve kontrollü salınımdır. Hidrojen depolama sorununa çözüm olarak bor-azot (B-N) bileşikleri arasında amonyum boran (AB , NH_3BH_3) oldukça yüksek olan hidrojen depolama kapasitesi ile ön plana çıkmaktadır. Düşük molekül ağırlığı, zehirsiz olması ve kararlılığı ile NH_3BH_3 diğer hidrojen depolama materyallerine göre avantajlı konumdadır. Özellikle askeri, savunma sanayi, yakıt pilleri gibi uygulamalar için eşsiz bir potansiyelleri vardır. Bu alanlarda dünya lideri olan ülkelerin başında yer alan Amerika, Rusya ve Japonya'nın B-N bileşikleri ile ilgili pek çok projesi bulunmaktadır. Bilinen dünya bor rezervlerinin %80'ine sahip olan ülkemiz ile bu ülkeleri karşılaştırdığımızda ezici bir üstünlüğümüzün olduğu bir gerçektir. Ülkemiz özellikle bor temelli hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesi ve uygulanması alanında avantajlı durumdadır. Ülkeler arası enerji dengelerini değiştirebilecek olan bu avantajımızı, stratejik çalışmalara ve yeni teknolojik uygulamalara yönelterek gücümüzü bu alanda da göstermemiz oldukça önemlidir.

1.2 Tezin Amacı

Saf NH_3BH_3 ve kompozitlerinin hidrojen üretimi amacıyla termoliz ve hidrotermoliz özelliklerinin aydınlatılmasının amaçlandığı bu tez çalışması, 4 ana bölüm altında incelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda birinci bölümde; saf NH_3BH_3 'ün ve Lewis asit özellikli bor katkılarının yapısal özelliklerinin karakterize edilmesi, saf NH_3BH_3 'ün termogravimetrik yöntem ile termoliz reaksiyonlarının belirlenmesi, farklı katkı oranlarında (ağ. %20, %50 ve %80) NH_3BH_3 kompozitleri hazırlanması gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde, saf NH_3BH_3 'ün ve kompozitlerinin termoliz özellikleri farklı ısıtma hızlarında (3, 5 ve $7^\circ\text{C}/\text{dk}$) kalorimetrik yöntem ile incelenmiş ve ilk hidrojen üretim reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (E_a) Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall (OFW), ASTM I ve II kinetik modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Üçüncü bölümde, hidrojen üretim düzeneğinde, saf NH_3BH_3 'ün kalorimetrik analiz sonucunda belirlenen karakteristik sıcaklık değerlerinde (85, 100, 115, 130°C) termoliz ve hidrotermoliz özellikleri incelenmiştir. Termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları esnasında üretilen hidrojenin hacimsel ölçümleri gerçekleştirilmiş, zamana karşı grafiğe geçirilerek hidrojen üretim hızı hesaplanmıştır. Belirlenen ağ. %50 katkı oranında ve 115°C 'de kompozitlerle termoliz ve hidrotermoliz

reaksiyonları gerçekleştirilerek katkılandırmanın etkisi belirlenmiştir. Son bölüm olan dördüncü bölümde ise, NH_3BH_3 ve kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen kalıntıların yapısal özellikleri, X-Işını kırınımı ve kızıl ötesi spektroskopisi analizleri ile incelenmiştir.

1.3 Hipotez

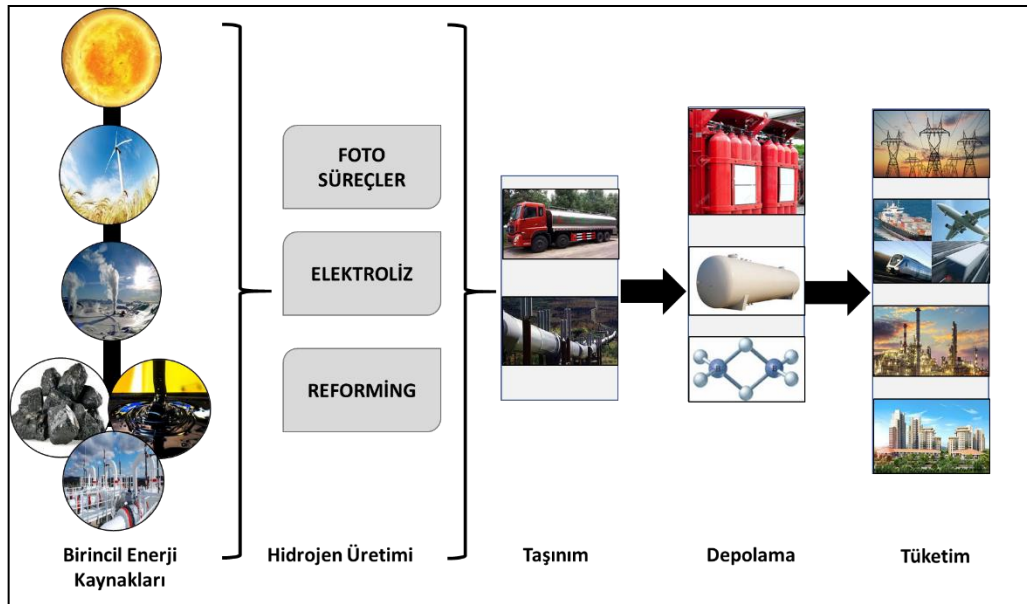
Bu tez çalışması sonucunda, saf NH_3BH_3 'ün hidrojen üretimi amacıyla termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarının 115°C 'de gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Termoliz reaksiyonu için 30 dakika süre gerekli iken $0.038 \text{ g } \text{NH}_3\text{BH}_3/0.05 \text{ ml}$ su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu için 17 dakikanın yeterli olduğu görülmüştür. Elde edilen NH_3BH_3 kalıntısının ortorombik kristal sisteminde olduğu tespit edilmiştir.

Bor içerikli ve maliyeti düşük, Lewis asit bağı özelliğinden yararlanmak için pH değeri ve bileşimi NH_3BH_3 'e benzer reaksiyon kinetiğini iyileştirici kompozit materyali olarak borik asit (BA, H_3BO_3) ve bor oksit (susuz borik asit) seçilerek (BO, B_2O_3) farklı oranlarda katkı içerikli kompozitler hazırlanmıştır. Ağırlıkça %50 katkı içerikli hazırlanan kompozitlerin 115°C 'de gerçekleştirilen termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarının H_2 gaz miktarı ve ortalama hız sonuçları değerlendirildiğinde, en uygun katkının H_3BO_3 olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça %50 H_3BO_3 içerikli kompozitten 115°C 'de 0.038 g kompozit/ 0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile $2.20 \text{ mol } \text{H}_2$ gazının 13 dakikada üretildiği görülmüştür. Hidrotermoliz reaksiyon sonuçları incelendiğinde H_3BO_3 'ün etkisinin reaksiyon ortamındaki su miktarına bağlı olarak değiştiği ve ortamdaki su miktarının artışı Lewis asit özelliği gösteren bu katkının etkinliğini azalttığı tespit edilmiştir.

Kalıntıların kristal parametrelerinin kompozit materyaline bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonucu, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitlerinden elde edilen kalıntıların ortorombik, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinden elde edilen kalıntıların ise monoklinik kristal sisteminde oldukları tespit edilmiştir.

HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen enerji sistemi, hidrojenin üretimi, taşınması, depolanması ve tüketimi olmak üzere dört ana aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.1). Hidrojen, başta fosil yakıtlar olmak üzere, güneş, rüzgâr, jeotermal gibi birincil enerji kaynaklarından üretildikten sonra enerji taşıyıcı olarak boru hatlarıyla ya da araçlar ile taşınmaktadır. Gaz/sıvı olarak yüksek basınçlı ve yeni teknolojili tanklarda veya kimyasal olarak hidrörlü bileşiklerde depolanan hidrojen, enerji gereksiniminin duyulabileceği sektörlerde kaynak olarak kullanılmaktadır. Oldukça yüksek enerjiye sahip olan hidrojen, fosil yakıtların yanma sonucu oluşturduğu karbondioksit ile karbon emisyonu ile çevre kirliliği, açığa çıkan ısı sebebiyle küresel ısınma gibi çevre sorunlarına yol açmamaktadır [1].



Şekil 2. 1 Hidrojen enerji sistemi [1]

Gelişmiş ülkeler, enerji ihtiyaçlarının %5-10'unu yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlamakta ve global kalkınma hedefleri çerçevesinde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını her yıl arttırmayı amaçlamaktadırlar. Hidrojen, sürdürülebilirlikleri ve başlangıç kurulum maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle sorunlar yaşanan rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması ve taşınmasında kullanılabilecek oldukça etkili bir aktör konumundadır. Hidrojen depolama teknolojilerinin, düşük maliyetli, güvenli, yüksek depolama hacimli, elverişli kullanım şartları, kontrol edilebilir hidrojen salınım kinetiği, uzun ömürlü ve yüksek verimli gibi pek çok özelliğe sahip olması beklenmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) Hidrojen Programı Yürütme Komitesi başta olmak üzere çeşitli kuruluşlar ile ABD, Japonya ve Almanya gibi ülkeler hidrojen enerjisinin kullanım ve maliyet sorunlarının çözülmesine yönelik araştırma ve çalışmalar yapmaktadır [2].

Geleneksel hidrojen depolama yöntemlerinin yanı sıra katı halde bileşikler halinde hidrojen depolama yöntemleri ilgi çekici ve değer katan AR-GE çalışmaları arasında yer almaktadır. Daha önceki lisans ve yüksek lisans tezlerimde yapılan araştırmalar ışığında yüksek H₂ depolama kapasitesi sebebiyle B-N grubu bileşiklere yoğunlaşılmıştır. Bununla beraber, B-N bileşiklerinin karakterizasyonu ve kimyasal reaksiyon davranışlarının aydınlatılması, iyileştirilmesine yönelik başta üniversiteler, devlet kurumları ve özel sektörde yer alan pek çok kuruluş tarafından AR-GE projeleri yürütülmektedir.

2.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen evrende en bol bulunan element olmakla birlikte hiçbir zaman doğada tek başına saf halde bulunmaz. Bu yüzden hidrojenin saflaştırılması için pek çok metod mevcuttur. Hidrojen, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; biokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile üretilen bir enerji taşıyıcısıdır. Saf hidrojenin ticari olarak üretimi, 1920 yılları sonralarına doğru suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. Günümüzde birçok mevcut ticari hidrojen üretim prosesi mevcut olmasına rağmen IEA, hidrojen üretimde kaynak olarak doğal gaz, etanol-metanol, su, biokütle, kömür, yağ ve alglerin kullanıldığı üretim yöntemlerine odaklanmıştır [3].

2.1.1 Kömürün gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılmasında, yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar geçen süreç piroliz evresi olup, bu evrede karbon, gazlar ve katran elde edilir. Bu bileşime basınçla beraber yüksek sıcaklık uygulandığında karbon su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H₂ üretilir. Buhar karbon sisteminde olması muhtemel reaksiyonları aşağıdaki gibi ifade etmek mümkündür [4, 5].



2.1.2 Buhar reformasyonu

Hidrojen üretimi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Reaksiyon yüksek sıcaklık ve basınç altında Ni katalizörü eşliğinde yürütülür. Endotermik bir reaksiyon olup reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken enerjinin bir bölümü metan gazının yanması sonucu elde edilir [6].



2.1.3 Kvaerner yöntemi

Bu yöntem yüksek sıcaklıklarda fosil kaynaklardan elektrik akımı geçirilmesi suretiyle termal parçalanma ile %90 verimlilikte thermal ısı, aktif karbon ve hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesi prensibine dayanır. Bu yöntemde CO₂ oluşmaması diğer yöntemlere göre avantaj oluşturur. Ancak oluşan karbonun yakılmaya devam etmemesi gerekir. Bu yöntemle yaklaşık olarak %40 aktif karbon (AC), %48 hidrojen (H₂) ve %10 su buharı (H₂O_(g)) oluşur [7, 8].

Elektrik akımı



2.1.4 Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu

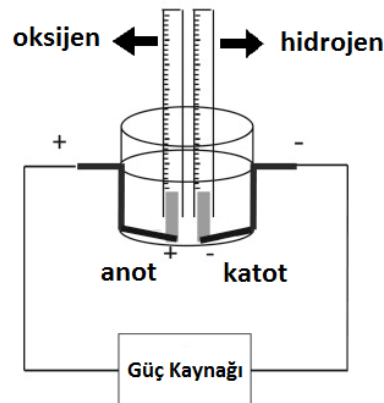
Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu otomobil yakıt hücreleri ve bazı diğer ticari uygulamalar için hidrojen üretiminde önerilen bir yöntemdir. Stokiyometrik oranlarda saf oksijen ve hidrokarbonların varlığında ısıtıldığında endotermik reaksiyon olarak gerçekleşir. Bu yöntemin buhar reformasyonuna göre iyi cevap verme hızı, yoğunluk, yakıt varyasyonları için düşük hassasiyet gibi bazı avantajları vardır.



Hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda katalizör kullanılırsa ihtiyaç duyulan oldukça yüksek olan sıcaklık değerinde azalma sağlanır [9, 10].

2.1.5 Suyun elektrolizi

Suyun elektrolizi, günümüzde saf hidrojen üretimi için en temel endüstriyel proses olmakla birlikte gelecekte öneminin artması beklenmektedir. Suyun elektrolizi, harici bir devre gibi davranan elektronların hareketine bağlı olarak su moleküllerinin hidrojen ve oksijene ayrılmasıyla gerçekleşmektedir (Şekil 2.2). Diğer hidrojen üretim teknolojileriyle karşılaştırıldığında maliyetine göre etkinliğinin düşük olması, yüksek bakım maliyetleri, düşük dayanıklılık, düşük kararlılık ve düşük verimlilik sebepleriyle suyun elektroliziyle herhangi bir kirletici gaz açığa çıkmamasına rağmen hidrojen üretiminde düşük bir paya sahiptir [11, 12].



Şekil 2. 2 Suyun elektrolizi [13]

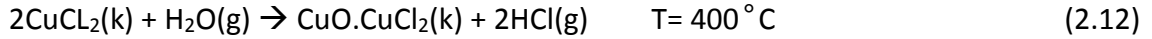
2.1.6 Suyun termal bozunması

Suyun, hidrojen ve oksijen oluşana kadar ısıtılmasıyla gerçekleşen bir prosestir. Suyun termal olarak bozunması, 2500 °C'nin üzerindeki bir sıcaklık gibi çok yüksek olmadığı sürece etkili olamaz. Yüksek sıcaklıklarda tek adımda, katalizör varlığında çoklu adımlarla gerçekleştirilebilen basit ancak maliyeti yüksek bir metoddur [14].

- Tek adımda:



- Çoklu adımda (Cu-Cl döngüsü):



- Yeni iki adımda (SnO₂/SnO döngüsü):



2.1.7 Fotoelektroliz ile hidrojen üretimi

Genel olarak fotoelektroliz, görünür ışığın enerjisi bazı foto-katalizörlerin yardımıyla absorbe edilerek etki eder ve daha sonra absorplanan bu enerji suyun hidrojene ve oksijene ayrışması için kullanılır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar bu yöntemle elde edilen hidrojenin üretim maliyetinin 10.36 \$/kg olduğunu göstermektedir [14].

2.1.8 Biyokütleden hidrojen üretimi

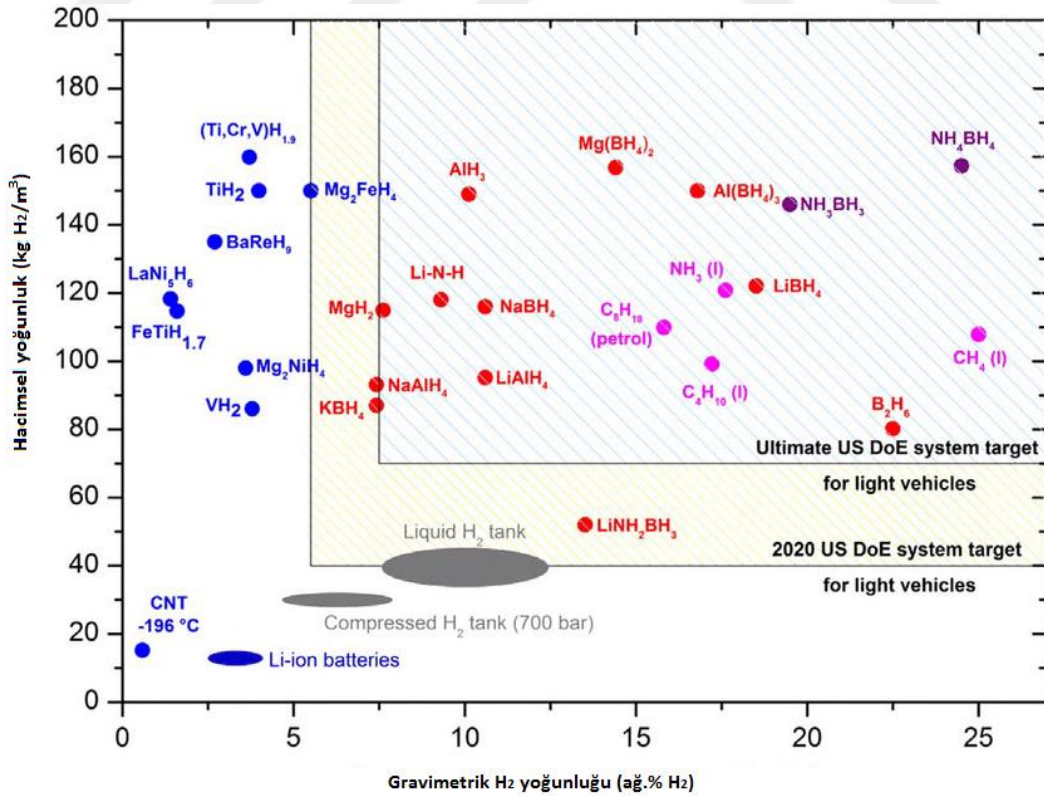
Biyokütle kaynaklarından (ahşap, tarımsal ürünler, tarımsal yan ürünlerin atıkları, hayvan atıkları, belediye katı atıkları, gıda işletmelerinin atıkları, su bitkileri ve algler vb.) piroliz yöntemiyle hidrojen üretimi sağlanır. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi gibi önce gazlaştırma işlemi uygulanır ve hidrojen, karbonmonoksit, metan, karbondioksit, su buharı ve diğer karbonlar oluşur. Ancak hidrojen üretim sürecinde atmosfere salınan net CO₂ miktarı, CO₂ ile büyüyen bitkilerin fotosentezinde kullanıldığı için fosil yakıtlar ile salınan miktardan daha azdır [15].

2.2 Hidrojen Depolanması

Hidrojene dayalı ekonominin geliştirilmesi için, hidrojenin üretilmesinden sonraki en kritik aşama da hidrojenin güvenli olarak taşınabilmesi ve depolanmasıdır [16]. Hidrojenin depolanmasında, en acil ve en zorlu uygulamalarından biri güvenli, verimli ve etkili bir depolama mekanizması geliştirmektir.

Hidrojen, fiziksel olarak yüksek basınç altında gaz ve sıvı halde; kimyasal olarak ise metal hidrürler ve kompleks hidrürler şeklinde depolanır.

Otomotiv uygulamaları ve ulaşım sektörü için, gravimetrik yoğunluk en önemli faktörken hidrojen depolama sisteminin ağırlığı araca çok fazla yük yapmayacak ve sürüş aralığı için makul ölçülerde olacak şekilde tasarlanması esastır. Hareketli olmayan uygulamalar için ise ağırlık sistemin etkinliği için birincil bir etken olmayıp yüksek hacimsel yoğunluk daha çok tercih edilir. Hidrojen depolama sistemlerinin nihai hedefi, ağı. %7.5 gravimetrik yoğunluk ve ağı. %7.0 hacimsel yoğunluğa erişirken hidrojenin maliyetinin kg başına 266 \$'a kadar düşürmektir [17]. Şekil 2.3.'de de görüldüğü gibi katı halde hafif elementlerin hidrojen ile birleşmesi yüksek gravimetrik yoğunlukları sebebiyle avantajlı olmaktadır [18].



Şekil 2. 3 Seçilen bazı malzemelerin hacimsel ve gravimetrik H₂ yoğunlukları [18]

2.2.1 Fiziksel olarak hidrojen depolama yöntemleri

- **Sıkıştırılmış gaz:** Sıkıştırılmış hidrojen gazının yüksek basınçlı tanklarda (10.000 kg/m³'den fazla) depolanması yöntemidir. Bu yöntem, küçük alanda depolama yapılırken enerji verimliliği korunduğu için yakıt amaçlı kullanıma uygundur. Basınç arttıkça enerji yoğunluğu ve tank ağırlığı artmaktadır. Basit bir teknoloji olmasına rağmen gravimetrik ve hacimsel olarak verimsizdir [19].
- **Kriyojenik sıvı hidrojen:** Hidrojen -253 °C'de sıvılaştırılır. Ancak bu işlem hem zaman alıcı hem de enerji yoğunudur. %40'dan fazla enerji kaybı görülür. Sıkıştırılmış gaz olarak H₂ ile karşılaştırıldığında %10 daha fazla enerji kaybı vardır. Kriyojenik sıvı olarak H₂ depolamanın asıl avantajı sıvı yoğunluğu ile depolama verimliliğidir. Yine de buharlaşma sebebiyle uzun süreli depolanması oldukça zordur [20].

2.2.2 Kimyasal olarak hidrojen depolama yöntemleri

- **Metal hidrürler:** Yüksek hacimsel yoğunluğun yanı sıra güvenli ve hacim açısından verimli bir depolama yöntemidir. Metal hidrür oluşturmak için direkt olarak kimyasal adsorpsiyon ve suyun elektrokimyasal olarak bozunması olmak üzere iki olası yaklaşım mevcuttur. Metal hidrürler çözücü olarak metal atomları ve çözünen olarak hidrojen atomları içerir. Metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasitesi, hücre hacmi, faz bolluğu, bazı absorpsiyon desorpsiyon kinetik basamaklarının bileşimine ve kristal hallerine, tane büyüklüğü gibi farklı parametrelere bağlıdır. Metal hidrürler, katı hal hidrojen depolama sistemleri için potansiyel bir kimyasal bileşiktir. Düşük absorpsiyon/desorpsiyon sıcaklıkları, düşük maliyet, yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama yoğunlukları, oksidasyona karşı iyi direnç ve tersinirlik özelliği gösterme, döngüsellik, hızlı kinetik ve reaktivite ve makul termodinamik stabilite göstermeleri için sentezlenmesi için pek çok sayıda çalışma yürütülmektedir. Metal hidrürler çoğunlukla 1A ve 2A grubunda yer alan alkali ve toprak alkali metallerinin hidrojen ile oluşturduğu bileşikler ifade etmektedir [21, 22].

Kompleks hidrürler: Çok fonksiyonlu metal borhidrür, alanatlar, amitler, nano-gözenekli hidrürler, anyonların yer değiştirmesinden (süstitüsyon) oluşan gruptur [23]. Kompleks hidrürler, metal hidrürlere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler [24].

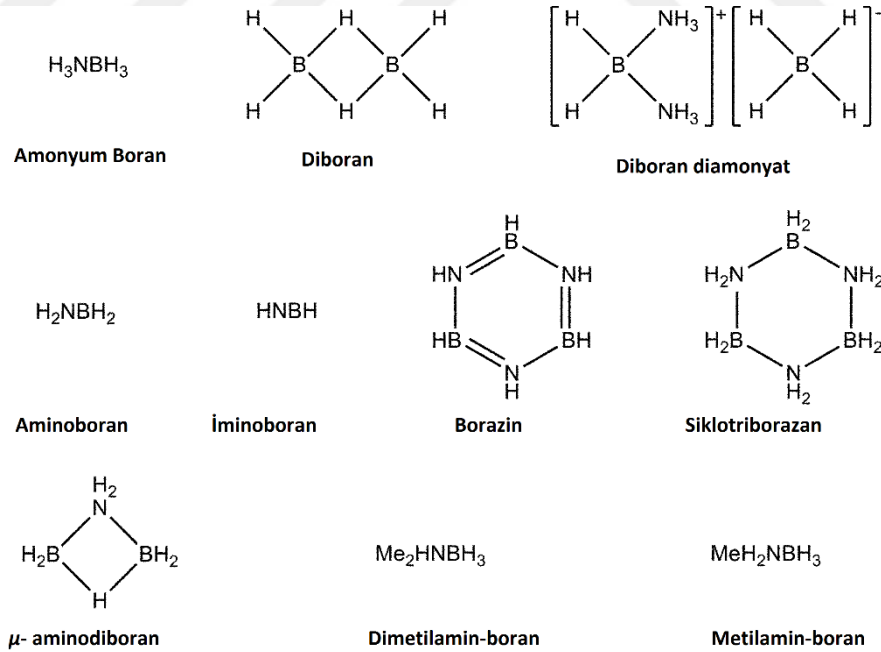
BH₃, AlH₃ ve NH₃ gibi hafif ve daha kovalent (ortak bağlı) hidrürler yüksek enerji yoğunluklarına sahiptirler ancak güvenli bir şekilde bulundurmaları zordur ve araçlarda

tekrar hidrojenlenebilirlikleri ile ilgili çekici olan çok stabil olan B, Al ve N₂ gibi elementlere bozunurlar. Bu sınıfta yer alan malzemeler, elektropozitif karşı iyon ve hidrojenin kovalent olarak bağlandığı eşgüdüm kompleksi ile daha kolay ve uygun kararlı katı bileşiklerdir [25].



AMONYUM BORAN VE KOMPOZİTLERİNİN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Amonyum boran, NH_3BH_3 kimyasal formülüne sahip olup B-N bileşikleri sınıfında yer almaktadır. B-N bileşikleri, çoklu hidrojen (H) taşıyabilen azot (N) ve bor (B) elementlerinin hafiflikleri nedeniyle hidrojen depolama malzemesi olarak kullanıma uygundur. Ayrıca çoklu protik (N-H) ve hidridik (B-H) hidrojen taşıma eğilimi gösteren ve kolay hidrojen salınımına sahip pek çok farklı formu bulunur [26] (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 B-N bileşiklerinin farklı formları [26]

Başarılı bir B-N hidrojen depolama malzemesi, ana grup element başına çoklu hidrojen eşdeğerleri içermeli, B-H ve N-H bağları arasında iyi eşleşmeye sahip olmalı ve güvenli hidrojen depolama için gerekli olan stabiliteyi sağlamalıdır [27]. B-N bileşikleri Çizelge

3.1’de de görüldüğü gibi gravimetrik ve hacimsel olarak yüksek hidrojen depolama kapasitesi gösterirler ve genellikle düşük sıcaklıklarda hidrojen salınımları başlamaktadır. Hidrojen salınım miktarı safsızlıklarına göre farklılık gösterebilmektedir. Bununla birlikte, bunların hepsi bozunmuş kalıntıda stabil bor nitrürlerin oluşması sebebiyle limitli bir geri dönüşüm özelliğine sahiptir [28].

Çizelge 3.1 Hidrojen depolamada kullanılan B-N bileşikler, gravimetrik ve hacimsel H₂ yoğunlukları, bozunma sıcaklıkları ve safsızlıkları [28]

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

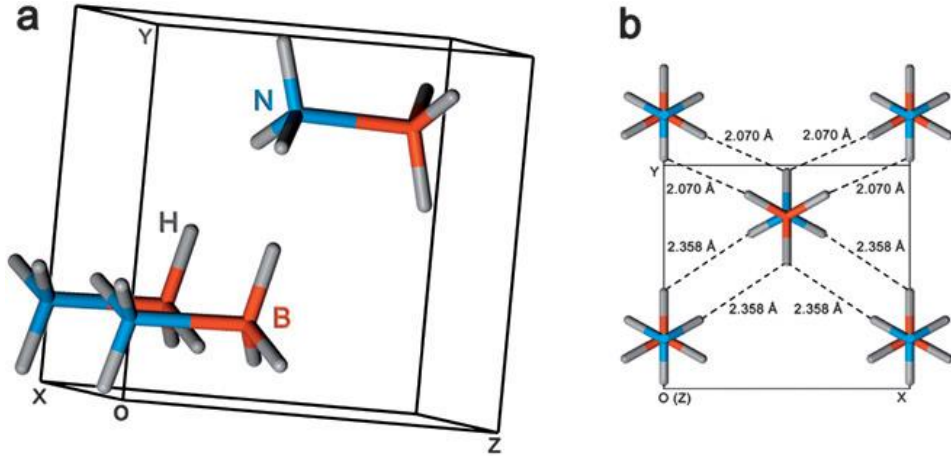
3.1 Amonyum Boranın Genel Özellikleri

Şekil 3.2’de yapısı şematik olarak gösterilen B-N bileşiklerinden NH_3BH_3 (AB), dikkat çekici oranda hidrojen (ağ. %19.6 H_2) içeriği ve düşük moleküler ağırlığa (30.7 g/mol) sahip olup oda sıcaklığında stabil ve kutupsal koordinatlı çözücülerde kısmen de olsa çözünebiler renksiz bir katıdır (Çizelge 3.2). Erime noktası 100-114 °C aralığında olmakla birlikte ultra saf NH_3BH_3 ’ün yaklaşık olarak 125 °C’de eridiğini gösteren çalışmalar mevcuttur [26, 29].

Çizelge 3.2 NH_3BH_3 ’ün oda sıcaklığında çözünürlük değerleri [26]

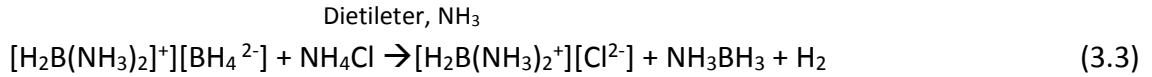
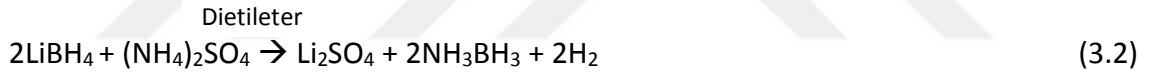
Çözücü	Çözünürlük, g/100 g çözücü
Amonyak	260.00
Su	33.60
Tetrahidrofuran (THF)	25.00
Dietil eter	0.74
Etanol	6.50
İzopropanol	4.00
İzobutan	1.00

NH_3BH_3 ’ün birincil elementleri olan hidrojen (H), azot (N) ve bor (B) elementleri doğada yaygın olarak bulunmakla birlikte, 1923 yılında ilk sentezleme çalışması denenmiştir. NH_3BH_3 , etkili bir indirgeyici ajan olarak kullanılmakla birlikte, son zamanlarda metal tuzlarının metal nanopariküllere indirgenmesinde partikül boyutunu kontrol eden hem indirgeyici ajan hem de yüzey aktif olarak hizmet etmektedir [29, 30].



Şekil 3. 2 Oda sıcaklığında (25°C) (a) NH_3BH_3 'ün kristal yapısının şematik diagramı ve (b) z eksenı boyunca bir görünümü [29]

Shore ve Parry tarafından 1955 yılında ilk kez aşağıdaki reaksiyona göre oda sıcaklığında sentezlendiği zaman XRD ölçümleri NH_3BH_3 'ün monomerik yapıda olduğunu göstermiştir [31].



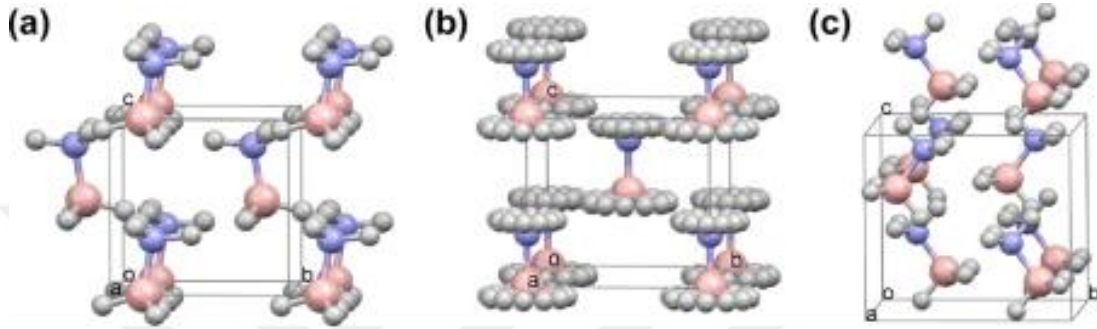
Daha sonra Mayer, $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4$ bileşiğinin H_2 olmadan az miktarda B_2H_6 içeren polieter solüsyonuyla NH_3BH_3 'e dönüşebileceğini önermiştir [32].



Tüm bu çalışmalar da dahil olmak üzere klorür [33], sülfat [34], karbonat [35] gibi amonyum tuzları kullanılarak NH_3BH_3 sentezi gerçekleştirilmiştir. B_2H_6 , $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ veya $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ bileşiklerı kullanılarak direkt olarak NH_3BH_3 sentezlenmesinde de verimi yüksek NH_3BH_3 elde edilmiştir [36].

Ramachandran ve Gagare tarafından yaklaşık olarak %96 gibi yüksek bir verimde NH_3BH_3 elde ederken saflık ve verim için düşük konsantrasyonlarda bir reaksiyon ortamının gerekli olduğunu önermişlerdir [37]. Heldebrant ve arkadaşları, amonyum borhidrürün

(NH_4BH_4) organik bir eterde bozunmasıyla NH_3BH_3 'e yakın verimde ve özellikle indirgenebileceğini öne sürmüşlerdir [38]. Lippert ve Lipscomb ise, XRD tekniği kullanarak $a = 5.234 \text{ \AA}$, $c = 5.027 \text{ \AA}$ kafes parametrelerine sahip NH_3BH_3 'ün tetragonal yapıda olduğunu ilk öneren araştırmacılar olmuşlardır [39]. Bu çalışma, Hughes'ın aynı yıl yapmış olduğu teorik çalışma ile desteklenmiştir [40]. Sorakin ve arkadaşları ise yüzey merkezli ortorombik yapıda olduğunu belirtmişlerdir [36].



Şekil 3. 3 NH_3BH_3 'ün kristal yapıları: (a) Düşük sıcaklıkta ($<225\text{K}$) ortorombik faz [41], (b) oda sıcaklığında ($>225 \text{ K}$) hacim merkezli tetragonal faz [42] (c) yüksek basınçta oda sıcaklığında (293 K , 1.1 GPa) [43]

Önerilen bu yapılardaki farklılıkları açıklığa kavuşturmak için Hoon ve Reynhardt tarafından 1983 yılında ayrıntılı bir yapısal bilgi incelemesi yapılmıştır. 225 K 'de birinci dereceden dönüşlü düzenli-düzensiz faz geçişi olduğunu tespit etmişlerdir.

Oda sıcaklığında hacim merkezli tetragonal, düşük sıcaklıklarda ortorombik yapıdayken, yüksek sıcaklıklarda tetragonal faz yapısında, uzay grubu 12 büküm ile BH_3 ve NH_3 gruplarının yeniden yönlenmesine izin vermektedir (Şekil 3.3). Uzay grupları ve yapısal bilgileri Çizelge 3.3.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir [44].

NH_3BH_3 'ün kimyasal yapısı değerlendirildiğinde, BH_3 grubu Lewis asidi ve NH_3 grubu ise Lewis bazı özelliği sergileyen tipik bir Lewis asit/baz bileşimidir. Örneğin; pozitif yüklenmiş N-H asidik grubu- NH_2BH_3 bazik grubu ile çiftleşmiştir. Yer değiştirme reaksiyonlarında protonik hidrojen metalik katyonla yer değiştirerek metal amidoboranları oluşturmaktadır. Aynı şekilde, negatif yüklenmiş B-H Lewis bazı gibi davranış sergileyerek asidik NH_3BH_2^+ ile çiftleşmiştir [30].

Çizelge 3.3 NH_3BH_3 'ün farklı gruplarla yapısal özelliklerinin karşılaştırması [36]

Sıcaklık (K)	Yapı	Uzay grubu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Hacim (Å ³)
295	Tetragonal	$I4mm$ (C_{4v}^9)	5.240 ± 0.005	-	5.028 ± 0.008	138.0 ± 0.2
110	Ortorombik	$Pmn2_1$ (C_{2v}^7)	5.517 ± 0.001	4.742 ± 0.001	5.020 ± 0.001	131.33 ± 0.03
Oda sıcaklığı	Tetragonal	$I4mm$ (C_{4v}^9)	5.255	-	5.048	139.4

NH_3BH_3 'ün güncel enerji uygulamalarında kullanılabilmesi için üretiminin ekonomik ve yüksek verimli sentez prosesinin geliştirilmesi oldukça kritiktir [29]. NH_3BH_3 'ün senteziyle ilgili 20. yy'ın ilk yarısı boyunca yürütülen çalışmalar zorlu bir çaba olarak geride kalmıştır. Yıllar boyunca, boran-Lewis bazlı katılma gruplarından amonyak ile yer değiştirme reaksiyonları yoluyla saf NH_3BH_3 'ü hazırlama çabaları, iyonik dimer, diboran diamonyum (DADB) oluşumu nedeniyle engellenmiştir [45]. Parry ve Shore'un altmış yıl önce yapmış oldukları bir seri yayında, NH_3BH_3 'ün katalitik NH_3 varlığında dietil eter içinde DADB'nin ayrışmasıyla oluşabileceğini belirtilmiştir [31, 34]. NH_3BH_3 sentez çalışmalarında, reaksiyon ortamında oluşan DADB'ın NH_3BH_3 'den ayrılmasında zorluklarla karşılaşmışlardır [46].

Başlangıçta yaşanan bu zorluklar sebebiyle NH_3BH_3 'ün yapısının kararlı olmasıyla ilgili şüpheler oluşmuştur. 1939-1948 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmalar ile, DADB'nin NH_3BH_3 'ün yapısında olduğunu destekleyen hipotezler oluşmuştur. Parry ve grubunun 1958'de yaptığı çalışmalar ile sonuç olarak DADB'nin $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3] \cdot [\text{BH}_4]$ yapısında olduğunu saptanmıştır. Bu çalışmalar ile yapısı doğrulanan DADB, Shore ve Parry tarafından 1955'de amonyum tuzu ile metal borhidrürün metatez reaksiyonu sonucunda oda sıcaklığında eter çözücüsü içerisinde sentezlenmiş olup NH_3BH_3 daha sonra reaksiyon ortamından izole edilmiştir [30].

Sonraki on yıllar boyunca, Shore [47], Mayer [32, 48] ve Manners [49]'ın laboratuvarındaki çabaları sonucunda, NH_3 ile boran-Lewis baz komplekslerinin yer değiştirmesi yoluyla NH_3BH_3 sentezinde daha fazla bilgi sağlanmıştır. Ancak büyük ölçekli NH_3BH_3 sentezi için NH_3 'ün kullanımının uygun olmadığı görülmüştür. Yakın zamanda Shore, Zhao ve arkadaşları, polar olmayan bir çözücü kullanarak ve borana eklenen Lewis bazının bazlık derecesini arttırarak, yüksek saflıktaki NH_3BH_3 'e erişmek için yer değiştirme rotasını değiştirdiler [50]. Polar olmayan çözücü (toluen) ve kuvvetli Lewis asidi (dimetil sülfid DMS) veya dimetilanilin (DMA) kullanarak %91-94 verimlilikte %93-95 saflıkta NH_3BH_3 üretimini gerçekleştirmişlerdir [51]. Aynı şekilde Kim ve arkadaşları, düşük sıcaklıkta amonyak ve diborandan %92 verim ve %5-10 arası DADB safsızlığıyla NH_3BH_3 sentezleme çalışmaları yapmışlardır [52]. Bununla birlikte, her iki proses de piroforik reaktiflerin ve kesinlikle susuz koşulların kullanılmasını gerektirmektedir [53].

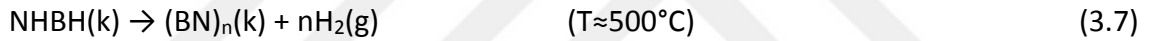
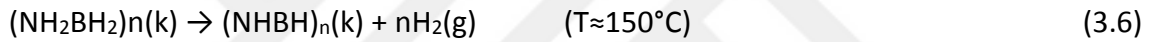
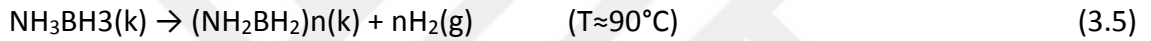
Bununla birlikte, bu metodolojilerin her birinin bir dezavantajı vardır. Ramachandran ve arkadaşları 2007 yılında NH_3BH_3 'ün susuz koşullar altında 40°C 'de seyreltik THF çözücüsü (0.165 M) ile sentezini gerçekleştirmişlerdir [46]. Alternatif olarak Autrey ve arkadaşları, -78°C 'de amonyum borhidrid (ABH_2) sentezlemek için çözücü olarak sıvı amonyak kullanıp bu işlemin peşisıra NH_3BH_3 'ün verimini arttırmak için THF ortamında dehidrojenasyon uygulamışlardır [38]. Raachandran ve arkadaşları, NH_3BH_3 'ü daha yüksek konsantrasyonlarda hazırlamak için THF'ye katkı maddesi olarak amonyak kullanarak orijinal protokollerini geliştirmişlerdir [54]. Ancak amonyağın çevre için toksik, yanıcı, tahriş edici olması ve öncesinde yüksek enerji gerektiren sıvılaştırma operasyonu gerektirmesi sebebiyle amonyak yerine kullanılabilecek çevreci ve daha verimli bir sentezleme protokolü araştırmışlardır. 2017 yılında yaptıkları çalışmalarda sodyum borhidrür ve amonyum sülfatın THF çözeltisinde, oda koşullarında, 1M konsantrasyonda suyun yükseltici olarak kullanıldığı sistemde %99 gibi çok yüksek saflıkta NH_3BH_3 üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ancak birincil metatez ürünü olan amonyum borhidritin rekabet eden hidrolizi sebebiyle NH_3BH_3 'ün kantitatif verimi daha düşük olmaktadır [53].

3.2 Amonyum Boranın Termoliz ve Hidrotermoliz Reaksiyonları

Amonyum borandan hidrojen elde edilmesi için termoliz, hidrotermoliz ve hidroliz gibi dehidrojenerasyon reaksiyonları kullanılmaktadır. Çeşitli geçiş metalleri ve baz metalleri katalizörleri [55], asit katalizi [56], nono iskelet yapılı parçacık boyutu etkisi [57], iyonik sıvılar [58] ve karbon kriyojel [59, 60] gibi çeşitli yaklaşımlar ile NH_3BH_3 'ün dehidrojenerasyon özellikleri iyileştirilmektedir. NH_3BH_3 'ün dehidrojenrasyon özelliklerinin iyileştirilmesi; dehidrojenerasyon sıcaklığının düşürülmesi, H_2 salınım kinetiğinin hızlandırılması ve/veya borazin gibi yan ürünlerin oluşumunun en aza indirilmesiyle mümkündür [55, 57, 58].

3.2.1 Termoliz

NH_3BH_3 'ün termolizine yönelik pek çok çalışma bulunmaktadır. NH_3BH_3 'ün termoliz reaksiyonları 3 adımda gerçekleşmektedir [57, 61]:

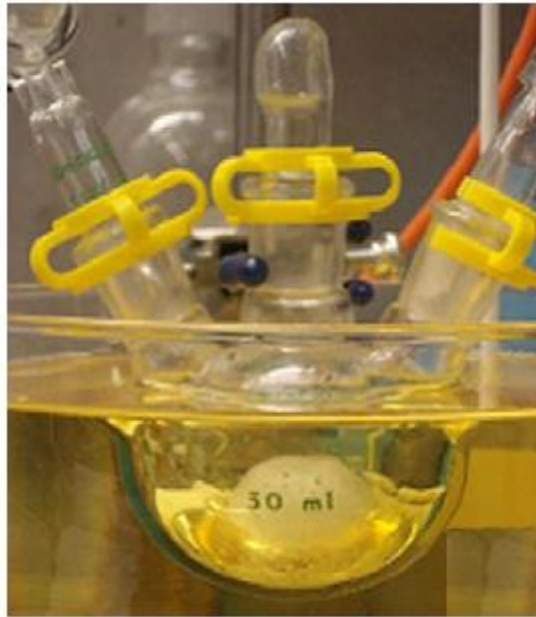


Baitalow ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmalarda DSC ve TG'nin FT-IR spektroskopisi ve gaz fazın analizi için MS ile birlikte 500 K sıcaklıkta kullanarak NH_3BH_3 'ün termal bozunmasını aydınlatmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. 340 K'de borazan sıcaklığının artmasıyla kademeli bozunma ve 400 K'nin üzerinde H_2 salınımı gerçekleşmektedir. Borazinlerin hidrojen salınım verimlerinin ısıtma hızının artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Borazanın termal bozunumu sırasında gaz fazındaki reaksiyonların daha fazla araştırılmasının, bor nitrür katmanlarının muhtemel birikimi nedeniyle ilgi çekebileceğini düşünmüşlerdir [61].

NH_3BH_3 'ün H_2 salınım kinetiği ve termodinamiğini değiştirmeye yönelik yakın zamandaki çabalar, yapısında bulunan H ile alkali metalinin yer değiştirmesi [62, 63] ile elde edilen LiNH_2BH_3 , NaNH_2BH_3 , gibi toprak alkali metal hidrürlerin kullanımınıdır [64- 67]. Zhang ve arkadaşları da 2010 yılında, toprak alkali metal hidritlerinden olan MgH_2 ve CaH_2 ile NH_3BH_3 'ü bilyalı öğütme değirmeninde karıştırarak elde ettikleri kompozitlerle NH_3BH_3 'ün dehidrojenerasyon kinetiğinin çarpıcı bir biçimde iyileştirdiğini ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmadığını görmüşlerdir [68].

Benzouaa ve arkadaşları, ağı. %10 oranında katkı olarak eklenen metal klorürlerin (CoCl_2 , FeCl_3 ve AlCl_3) NH_3BH_3 'ün termolizi üzerine etkisini incelediklerinde NH_3BH_3 'ün bozunmaya başladığı ilk sıcaklık değeri ile etkileşim periyodunda azalma gözlemlemişlerdir. Özetlemek gerekirse halojenürlerin etkileşim periyodunu düşürürken bozunma derecesini arttırdığını tespit etmişlerdir [69].

Basu ve diğerleri, NH_3BH_3 'ün termolizinin H_2 verimi ve reaksiyon hızı ölçümlerinin iyonik bir çözücü olan 1-butil-3-metilmidazolyum klorid (bmimCl) varlığında kolaylaştığını raporlamışlardır. Şekil 3.4'de fotoğrafı gösterilen deney tüpünde yarı izotermal koşullar altında 85-120°C arasında gerçekleştirilen bir dizi çalışmalar sonucunda ağı. %20 oranında eklenen çözücünün 120°C 'deki çalışmasında en yüksek H_2 verimi ve iki kat daha hızlı reaksiyon hızı olduğu gözlemlenmiştir. Bu özellikler bmimCl varlığında NH_3BH_3 'ün termolizini cazip hale getirmekle birlikte gözle görülür bir verim artışı için yüksek sıcaklıkta (>107°C) uygulanması bmimCl'nin safsızlığı ve yaşlanması kaynaklı H_2 veriminde azalmaya sebep olması daha fazla incelenmesini gerektirmektedir [70].

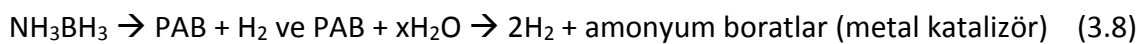


Şekil 3.4 Termoliz deney tüpü [70]

Helary ve arkadaşları 2009 yılında, çeşitli oranlarda NH_4NO_3 ile katkılanmış NH_3BH_3 'ün termal bozunmasını DSC, salınan H_2 'nin analizi MS-TGA cihazlarını kullanarak incelemişlerdir. $\text{NH}_3\text{BH}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3$ (ağı. 90:10) karışımından üretilen H_2 ve amonyum nitrat arasındaki kuvvetli oksidasyon-indirgenme reaksiyonu kaynaklı olarak bu karışımın çok

etki duyarlı olduğu belirtilmiştir. Bu durumun endüstriyel uygulamalar için ciddi bir problem teşkil edeceğini daha önceki tecrübeler de dayanarak ifade edilmiştir [71].

Diwan ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada, NH_3BH_3 'ün dehidrojenerasyonu için herhangi bir katalizör olmadan, ısı ve sudan H_2 'nin salınımını sağlayan nano-Al/su yanma reaksiyonunu kullanmışlardır. Hidroliz ile karşılaştırıldığında termolizden daha yüksek H_2 verimi elde edilmesini kolaylaştırmak için eşmerkezli silindirik bir konteyner kullanarak nano-Al/su karışımı NH_3BH_3 'den ayrılmıştır. Konteyner tasarımının hidrogen üretimi üzerine etkilerini iyileştirmek için optimizasyon çalışmaları devam etmektedir [72]. Si ve diğerleri, NH_3BH_3 'e katkı olarak metal organik kafes (MOFs) yapısıyla gerçekleştirdikleri NH_3BH_3 'ün dehidrojenerasyonu sonucunda herhangi bir başlangıç periyodu ve istenmeyen yan ürün oluşumu gözlemlememişlerdir. MOFs'u Ni ile modifiye ederek oluşturdukları yapıda da NH_3BH_3 'ün dehidrojenerasyonunun maksimum olduğu sıcaklığı 75°C 'ye kaydırmışlardır. Sonuçlar, MOFs'un nanokompozitlerinde oluşan Cr-N ve B-O bağlarının NH_3BH_3 'ün bozunma mekanizmasını değiştirdiğini göstermektedir [73]. Demirci ve arkadaşları 2011 yılında, ilk defa olarak termoliz ve hidrolizin kombinasyonunu kullanarak yaptıkları çalışmada NH_3BH_3 'ün ilk önce termolizi sonucu katı bir yan ürün olan $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$ 'e yani poliaminoboran (PAB)'a dönüştüğü, PAB'ın 40°C 'de bir metal katalizör varlığında (Ru) hidroliz olduğu ve sonuç olarak 3 eşdeğer H_2 'nin salınımının gerçekleştiğini görmüşlerdir. Bu kombinasyon için aşağıdaki reaksiyon önerilebilir;

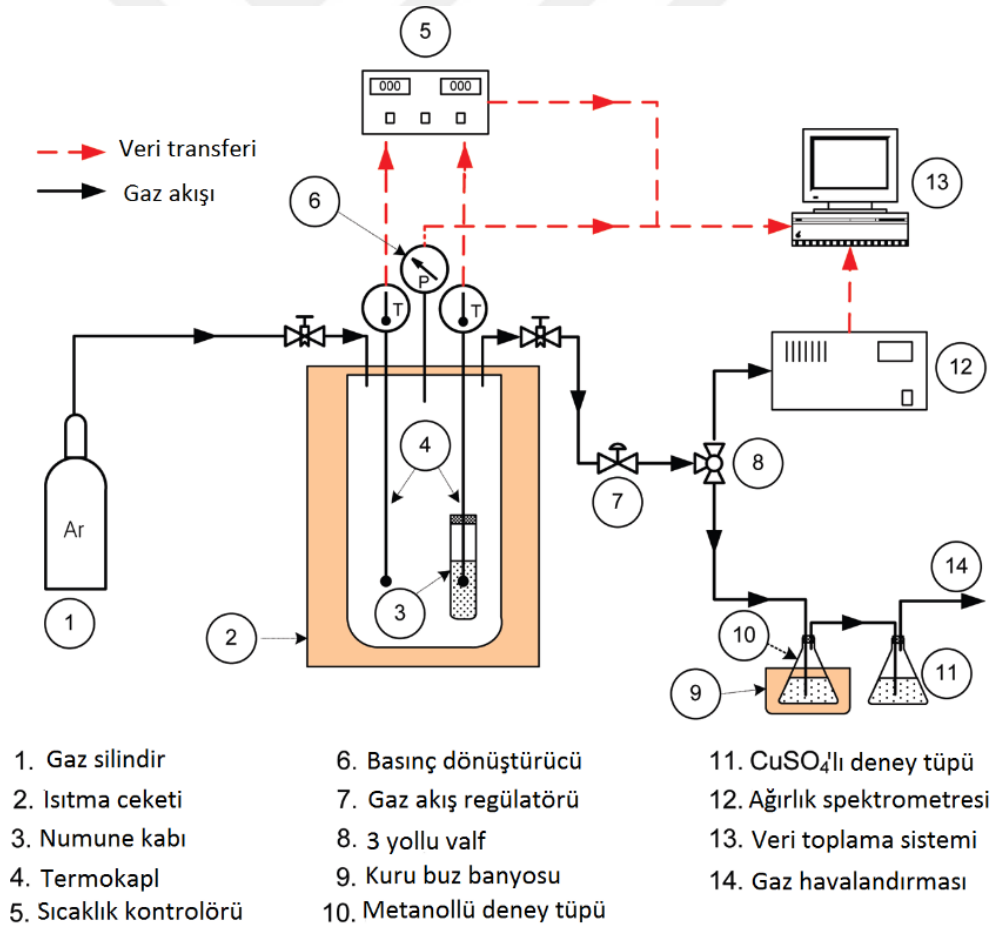


Bu kombinasyon yeni bir yaklaşım getirmekle birlikte, termoliz reaksiyonundaki katalizör verimliliğinin ve hidroliz reaksiyonundaki su miktarının dolayısıyla ağırlık H_2 yoğunluğu/ağırlık H_2 depolama kapasitesinin optimize edilmesi gerekmektedir [74].

3.2.2 Hidrotermoliz

NH_3BH_3 'ün hidroliz yöntemiyle H_2 elde edilmesi için sıklıkla katalizör kullanıldığı gibi katı asitler, asal olmayan metaller de kullanılmaktadır [75,76]. En hızlı kinetik parametreler için nano-ölçekli platin gibi değerli metaller tercih edilmektedir [77,78]. Hidrolizde kullanılan katalizörlere alternatif olarak suda reaksiyonda (hidrotermoliz) termal enerji kullanılabilir. Diwan ve diğerlerinin daha önceki çalışmaları, SBH'nin hidrolizinin, su ve Al veya Mg gibi eklenen metaller arasındaki paralel yanma reaksiyonu ısı ile aktive

olabileceğini göstermiştir [79-81]. Yine aynı ekip 2008 yılında, aynı yaklaşımı NH_3BH_3 için kullanarak, suyun Al parçacıklarının sedimentasyonunu önlemek için jöleleştirdiği $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{nano-Al}_{(\text{toz})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{jelleşmiş})}$ karışımının yakılmasını incelemişlerdir. Ateşleme sonrasında hem NH_3BH_3 hem de sudan H_2 salınımı ile kendinden yanma reaksiyonu sergilediğini göstermişlerdir. Bir diğer yaklaşımda, sulu NH_3BH_3 çözeltisi suyun kaynamasını önlemek amacıyla argon basıncı altında 120°C ve daha yüksek sıcaklığa ısıtıldığında $117\text{-}170^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 3 eşdeğer mol hidrojenin açığa çıktığını görmüşlerdir. Reaksiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak yani sudan gelen H_2 'nin NH_3BH_3 'den gelen H_2 miktarı ile karışmasını önlemek için H_2O yerine D_2O kullanılarak izotopik deneyler gerçekleştirmişlerdir. Yanma temelli olan birinci yöntem kompakt güç kaynakları için uygulanabilirken, harici ısıtmaya dayalı basınç altında gerçekleştirilen ikinci yöntemin katalizörlü hidroliz yöntemine alternatif olarak ulaşım veya geri dönüşümlü su uygulamaları için kullanılabileceğini önermişlerdir [82].



Şekil 3.5 Hidrotermoliz deney düzeneği [83]

Hwang ve arkadaşları 2010 yılında, NH_3BH_3 'ün hidrotermoliz prosesine sudaki ağırlık % oranları, basınç ve ısıtma hızlarının etkisi üzerine pek çok araştırma yapmışlar ve H_2 verimi ile termal karakterlerin bu çalışma koşullarından etkilendiğini tespit etmişlerdir. NH_3BH_3 'ün hidrotermoliz esnasında reaksiyon koşullarına bağlı olarak %14-53 oranında NH_3BH_3 'ün NH_3 'e dönüştüğü görülmüştür. Hidrotermoliz reaksiyonu boyunca Şekil 3.5'de gösterilen reaktör sıcaklığı 85°C iken numune sıcaklığının 500°C 'yi aştığı ve NH_3BH_3 'ün yan ürün oluşmadan tamamen bor nitrite bozunduğu görülmüştür. 200 psia basınç ve $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ağırlık %75-95 NH_3BH_3 yüklemesinin optimum değerler olduğu tespit edilmiştir. Böylece belirlenen reaksiyon koşullarında NH_3BH_3 'ün hidrotermoliz reaksiyonu ile H_2 verimi ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumu arasındaki optimum denge sağlandığı için yakıt pillerinde kullanılabileceği önerilmektedir [83].

2011 yılında Zhang ve diğerleri de katalizör olmadan NH_3BH_3 'ün hidrotermoliz reaksiyonlarını kalorimetrik (HP-DSC, TGA) ve mikroskobik (ATR-FT-IR) analiz yöntemleri kullanarak incelemişlerdir. NH_3BH_3 'ün hidrotermoliz reaksiyonu ile termolize göre düşük sıcaklıklarda bile daha fazla H_2 salınımı olduğu görülmüştür. Katalizör kullanılmayan hidrotermolizde, hidrolizin pirolizden çok daha hızlı gerçekleştiği, hidrolizden ve oluşan ürünün ısıyı çekmesinden dolayı hızlandığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar suyun hidrat olarak hidroliz ürününe bağlanmak yerine NH_3BH_3 ile reaksiyona girmeyi tercih ettiğini ve yeterli miktarda NH_3BH_3 varlığında hidroliz ile NH_3BH_3 ve su toplam kütesinin ağırlık %9'u kadar H_2 üretebileceğini göstermektedir. NH_3BH_3 'ün suya nazaran ağırlık oranı arttıkça hidrolizin düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği izlenmiştir. Pirolizde borazin gibi uçucu bileşiklerin oluşmasının ve hidroliz katı ürünlerinin stabilitesinin sıcaklığa bağlı olması sebebiyle pirolizin derecesinin ve H_2 'nin saflığının, reaktanların ağırlığı, operasyon koşulları ve reaktörün konfigürasyonundan önemli derecede etkilendiğini belirtmişlerdir [84].

Komova ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, normal atmosferik basınç altında NH_3BH_3 'ün 80°C ve 90°C 'deki termoliz, katalizörsüz hidroliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarının hızlarını karşılaştırmışlar ve optimum miktarda suyla ıslatılmış hidrotermoliz reaksiyonlarında H_2 üretim hızının reaksiyon tabakasının şiddetli ısındığı noktada en çok artışı göstererek bir miktar arttığını bulmuşlardır. Reaksiyonlar zayıf ısı iletkenlik gösteren polietilen ortamda gerçekleştirildiğinde daha yüksek verimlilik elde etmişlerdir. NH_3BH_3 'ün hidrotermolizdeki yüksek reaktivitesinin, NH_3BH_3 'ün kristal kafes

sistemindeki dihidrojen $B-H \cdots H-N$ bağlarının polar su molekülleri tarafından destabilizasyonu ile hidratların dispersiyonunu öncülük etmesinden kaynaklanmakta olduğunu belirtmişlerdir. NH_3BH_3 'ün hidrotermolizini iyileştirdiğini gösteren bir diğer muhtemel açıklama da $90^\circ C$ 'de su ile ısıtılmış NH_3BH_3 tanelerinin kristal yapısının zayıflaması ve absorbe edilen su ile NH_3BH_3 dispersiyonunun kolaylaştırılması olarak verilmiştir [85]. Isı gelişimi eşliğinde gerçekleşen bu olay Rebinder Etkisi olarak da bilinmektedir [86].



DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.1 Amonyum Boran Termoliz ve Hidrotermoliz Özellikleri

Daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde, NH_3BH_3 'den yüksek verimlilikle H_2 elde edilmesi için termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarının özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla H_2 salınım sıcaklığının düşürülmesi, reaksiyon kinetiğinin hızlandırılması ve yan ürün oluşumunun en aza indirilmesine yönelik çalışmalara odaklanılmıştır [55, 57, 58].

NH_3BH_3 'ün termoliziyle ilgili pek çok çalışma mevcuttur [87, 26, 88, 89, 61]. NH_3BH_3 'ün birinci adım termal bozunma reaksiyonu $\approx 100^\circ\text{C}$ 'de başlar ve $107\text{-}117^\circ\text{C}$ aralığında maksimuma ulaşır. Bu adımda NH_3BH_3 erir ve 1 eşdeğerlik H_2 ve polimerik aminoboran oluşur.



İkinci bozunma adımı 150°C merkezli daha geniş bir sıcaklık aralığında ($\approx 40^\circ\text{C}$) ve diğer 1 eşdeğerlik H_2 daha polimerik aminoborandan serbest bırakılır.



Zehirli ve yakıt hücreleri için istenmeyen gaz formunda benzenin inorganik bir analogu olan $\text{c}-(\text{NHBH})_3$ ikinci adımda elde edilebilir. NH_3BH_3 'ün içerdiği 3 eşdeğerlik H_2 500°C 'nin üzerinde serbest kalırken H_2 'nin yanında bor nitrit oluşur.



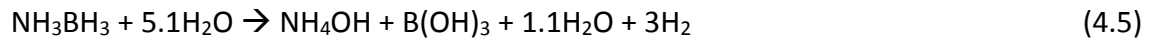
Son yıllara ait verilere göre [61], NH_3BH_3 termolizinin ilk adımında 1.1 ± 0.1 eşdeğeri H_2 ve birinci ve ikinci adımlar birlikte toplam 2.2 ± 0.1 eşdeğeri H_2 üretilir. Eşitlik (4.1), (4.2) ve (4.3)'de belirtilen reaksiyonlarla sırasıyla ağ. %7.2, %14.4 ve %19.6 H_2 verimi elde edilir.

Son zamanlarda, küçük gözenekli silika iskeletli NH_3BH_3 yapılarının termolizinin 80°C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebileceği önerilmektedir [57]. Ayrıca, NH_3BH_3 'ün iyonik sıvılar içinde 22 saat boyunca 85 , 90 ve 95°C sıcaklıklarda ısıtılmasıyla 1.2 , 1.4 ve 1.6 eşdeğerlikli H_2 salınımı olduğu görülmüştür [58]. Ancak toplam ağırlığı arttıran bu yöntemler pahalıdır [82].

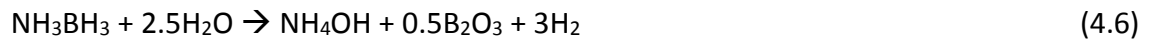
H_2 üretimi ile ilgili diğer bir alternatif yöntem de NH_3BH_3 'ün hidrolizidir. NH_3BH_3 suda yüksek çözünürlüğe sahiptir ($33.6 \text{ g}/100 \text{ ml}$ su) ve SBH'dan farklı olarak oda sıcaklığında nötr sulu çözeltilerde kararlıdır [90]. Metal katalizörler veya katı asitlerin varlığında NH_3BH_3 'ün hidrolizi oda sıcaklığında reaksiyondan oluşan basınç altında gerçekleşmektedir [91, 75-78].



NH_3BH_3 ve suyun ekzotermik reaksiyonu ($\Delta H_{\text{reak}} = -156 \text{ kJ/mol}$ [75, 76]) ile ağ. %9.1 verim ile H_2 elde edilmektedir. Ancak NH_3BH_3 'e ve tüm su miktarına bağlı olarak NH_3BH_3 çözeltilerinde maksimum H_2 verimi ağ. %4.9 olarak Eş. (4.5)'te gösterildiği gibidir.



Ürün çözeltisinden suyun geri dönüşümü ile Eş. (4.6)'da gösterildiği gibi verim ağ. %8 olarak elde edilmektedir.



Amonyagın birikmesini önlemek için borik asidin bozunduğu anca amonyum hidroksidin bozunmadığı farz edilmektedir. Eşitliğin sol tarafında kalan $2.5 \text{ mol H}_2\text{O}$, yakıt hücresi tarafından üretilen suyun %83.3'ünün geri dönüşümü ile teorik olarak elde edilebilmektedir. Bu verilen değerler malzeme bazlı olup su geri dönüşüm alt sistemlerinin, sistem bazlı verimliliği azaltması kaçınılmazdır. Buna ek olarak B-O bağlarını kırmak için ciddi bir enerji girişi gerektiğinden NH_3BH_3 'ün rejeneresinin fizibilitesi zordur [26].

NH_3BH_3 hidroliz reaksiyonu taşınabilir olmayan, ağırlıkla ilgili sıkıntı yaratmayan alanlarda ve denize(suya) yakın sistemler için oldukça tercih edilebilir bir yöntem olup hidrojen üretimi sonrası kalan su yan ürünlerle birlikte denize geri gönderilebilir [82]. NH_3BH_3 'ün suda çözünmesi basit, hızlı ve herhangi bir ekipman ve büyük enerji gerektirmemesi hidrolizin tercih edilmesinin sebeplerindendir. Hidrolizde genel olarak katalizörler kullanılmakla birlikte, katı asitler, asal olmayan metaller, nano-ölçekli platin gibi değerli metaller de kullanılmaktadır [75-78]. Bunun için katalizör kullanımı genel olarak gerekli görülse de katalizör kullanılmadan da yapılan, termal enerjinin suyla reaksiyonda kullanıldığı (hidrotermoliz) çalışmalar da mevcuttur. Diwan ve arkadaşları (2008), NH_3BH_3 ve sudan H_2 salınımını herhangi bir katalizör içermeyen iki yeni metod ile incelemişlerdir. Bu metodlardan biri, suyun Al parçacıklarının sedimantasyonunu önlemek için jöleleştirdiği $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{nano-Al}_{(\text{toz})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{jelleşmiş})}$ karışımının yakılması, diğeri ise H_2O yerine D_2O kullanılarak reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmaya çalışıldığı sulu NH_3BH_3 çözeltisinin suyun kaynamasını önlemek amacıyla argon basıncı altında 120°C ve daha yüksek sıcaklığa ısıtılmasıyla $117\text{-}170^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 3 eşdeğer mol hidrojenin elde edilmesidir [82].

Hidrotermoliz, termoliz ve hidrolizin bir kombinasyonu olarak katalizör kullanılmadan hidroliz veya termolizin tek başına kullanıldığı yöntemlere göre daha yüksek H_2 verimi elde edilen bir yöntemdir [82, 83, 92]. Termoliz ile oluşan B-N bağları termodinamik olarak daha kararlı olduğundan hidroliz veya hidrotermoliz ile oluşan B-O bağları formu kullanılmış yakıt rejenerasyonu açısından tercih edilmemektedir [93].

Bu açıdan bakıldığında termoliz, potansiyel olarak yüksek H_2 verimi, B-O bağı içermemesi, önemli derecede NH_3 formunun az olmasıyla diğer termal yöntemlere göre avantajlıyken; yüksek operasyon sıcaklığı gereksinimi, uzun etkileşim periyodu, düşük H_2 verimi ve yavaş kinetiğe sahip olması sebebiyle hala sorunlar içermektedir [94].

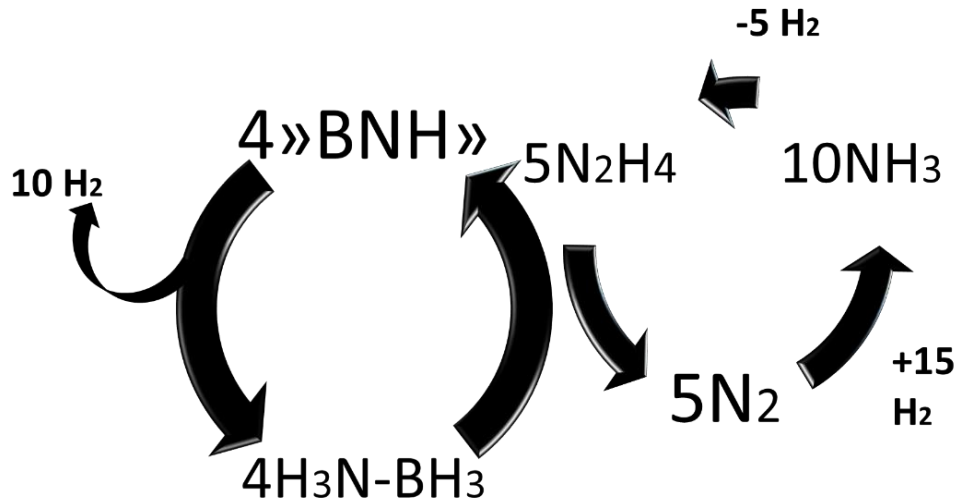
Dolayısıyla başlangıç sıcaklığını ve etkileşme periyodunu düşüren aynı zamanda yüksek H_2 verimi sağlayan etkili ve stabil bir katkı veya katalizör bulmak oldukça önemlidir. Hwang ve Varma (2013) yaptıkları çalışmalarda borik asit kullanarak NH_3BH_3 termolizinde H_2 salınımı kinetiğini iyileştirdiğini ve başlangıç sıcaklığını düşürdüğünü görmüşlerdir. Borik asit suda az çözünebilir Lewis asit özelliği gösteren zayıf bir asittir. Isıtıldığında suyunu kaybederek eşitlik (4.7)'de görüldüğü gibi metaborik asit formunu almaktadır. Borik asitin suda oluşturduğu tetrahidroborat Lewis asit olarak işlev

görmektedir (Eş. 4.8) [95]. Lewis asidin sulu çözeltilerde katalizör etkisi gösterdiği çeşitli reaksiyonlarda çalışılmıştır [96, 97].



NH_3BH_3 'ün termolizinin reaksiyon mekanizması ve hidrojen salınım özelliklerini daha iyi aydınlatabilmek için farklı tipte borik asitler (B(OH)_3 , B(OD)_3 ve $^{10}\text{B(OH)}_3$) kullanarak kesikli reaktör deneyleri gibi TG analizi ile incelemişlerdir. NH_3BH_3 termolizi sonucunda elde edilen gaz ürünler MS (Kütle Spektroskopisi), katı ürünler de NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) ile karakterizasyonu yapılmışlardır. Hwang ve Varma yapmış oldukları çalışmalarda az miktarda borik asit kullanımının bile NH_3BH_3 'ün termolizinin başlangıç sıcaklığını PEM yakıt pili çalışma sıcaklığının altına düşrebildiğini ($\sim 85^\circ\text{C}$) ve hızlı kinetik ile birlikte H_2 verimini (ağ. %11.5 H_2 verimi, 2.23 eşdeğerlikli H_2) arttırdığını göstermişlerdir. Ek olarak saf NH_3BH_3 'ün termolizi ile kıyasladıklarında gaz ürün içinde daha az miktarda NH_3 ve uçucu gaz (diboran, borazin) tespit etmişlerdir [94].

Katı ürünlerin, Sutton ve diğerlerinin (2011) yapmış oldukları çalışmalarda şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilen metodlarla etkili bir şekilde rejenere edilebilen poliborazilen benzeri bir ürün dönüştüğü görülmüştür [98].



Şekil 4. 1 NH_3BH_3 'ün "BNH"dan rejenerasyonu için ideal reaksiyon şeması [98]

Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar, önerilen yöntemin hidrojen depolaması ve geri kazanımı için umut verici olduğunu ve PEM yakıt pili temelli araçlar için kullanılabileceğini göstermektedir [94].

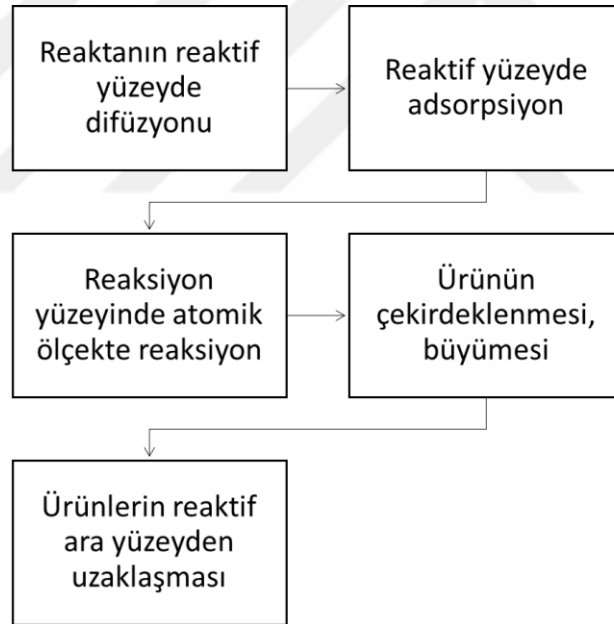
4.2 Amonyum Boranın Termal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetik Analizi ve Modellemesi

Amonyum boranın termal bozunmasıyla ilgili çeşitli çalışmalarda aktivasyon enerjisinin tahmini olarak hesaplanması çalışmaların bir parçası olarak sunulmuş olup reaksiyonun özel kinetik davranışı Gangal ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır [99]. Rassat ve grubunun da NH_3BH_3 'ün 50-85°C sıcaklık aralığındaki termal kararlılığını tahmin etmek için kinetik model geliştirdikleri bilinmektedir [100]. NH_3BH_3 'ün hidrolitik bozunma reaksiyonları için literatürde 21-87 kJ/mol aralığında değişkenlik gösteren aktivasyon enerjisi değerleri bildirilmiştir [101].

Çizelge 4.1 NH_3BH_3 'ün çeşitli katalizörlerle termoliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi [99]

Malzeme	E_a (kJ/mol)	Model/Metod	Referans
Saf NH_3BH_3	184	İzotermal DSC eğrisi altındaki alanı entegre ederek hesaplanır	[57]
SBA-15 içinde NH_3BH_3	67		
Saf NH_3BH_3	160	Non-izotermal DSC için Kissinger eğrisi	[104]
AB-16nm CC	150		
AB-7nm CC	120		
Saf NH_3BH_3	183	Arrhenius analizi	[105]
AB-LiH	75		
AB-MOF1	131	Kissinger eğrisi	[102]
AB-MOF2	160		
Saf NH_3BH_3	129	Kissinger eğrisi	[103]
AB+%2 Co	117.3		
AB+%2 Ni	123.5		
Saf NH_3BH_3	181.7	Kissinger metodu	[73]
%50 AB+MIL-101	91.4		
%50 AB+Ni@MIL-101	69.6		

Termal bozunma reaksiyonlarında kinetik çalışmalar genellikle Kissinger metodu temellidir [99]. Li ve grubu, izotermal hacimsel çalışma temelli olarak yaptıkları çalışmalarda aktivasyon enerjisini 137.8 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [102]. Bir başka çalışmada, Kissinger denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi değeri 129 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [103]. Çizelge 4.1’de NH_3BH_3 ’ün katalizör varlığında termal bozunmaları sonucu literatürde geçen çalışmalar özet olarak verilmiştir. Kissinger metodu NH_3BH_3 ’ün heterojen katı hal termoliz reaksiyonu için uygun olmazken, birinci dereceden kinetiğe sahip homojen reaksiyonlar için uygulanabilir. Katı hal reaksiyonları gaz veya sıvı faz reaksiyonlara göre biraz daha kompleks ve farklıdır. Gaz veya sıvı faz reaksiyonlar gibi homojen olmadığından homojen kinetik modelleri katı hal reaksiyonları için uygulanamaz. Heterojen hız prosesine sahip katı hal reaksiyonlar için konsantrasyon prensibine göre kinetik davranış incelenememektedir. Genel olarak katı hal reaksiyonları Şekil 4.2’de gösterilen adımların hepsini veya birkaçını içermektedir [106, 107].



Şekil 4. 2 Katı-hal reaksiyon adımları

Katı hal reaksiyonlarda temel olarak sıcaklığa bağlı Arrhenius eşitliği kullanılırken çekirdeklenme ve büyüme modelleri, geometrik sıkışma modelleri, difüzyon modelleri ve reaksiyon derecesi temelli modeller gibi farklı modellerin de kullanımı mümkündür. Çekirdeklenme modelleri, güç kanunu modelleri veya Avrami-Erofeyev modelleri olarak da bilinmektedir [107].

NH_3BH_3 'ün bozunma reaksiyonu, katı reaktan olan NH_3BH_3 'ün bozunarak başka bir katı ve gaz fazında ürüne dönüşmesi sebebiyle çekirdeklenme modeline uymaktadır. Bu reaksiyon temelli modellerin yanı sıra, reaksiyon kinetik modeli dikkate alınmadan kinetik parametrelerin tahmin edilmesini kolaylaştıran izokonversiyonal metod ya da model-free diye geçen yöntemler bulunmaktadır [107].

Gangal ve arkadaşları da literatür ile karşılaştırma yapabilmek için TG verileri ile Kissinger analizini gerçekleştirmişlerdir. Aynı zamanda detaylı kinetik analiz yapabilmek için izotermal bozunma datalarını kullanarak izokonversiyonal ve model-bazlı yöntemler (Avrami-Erofeyev model) ile hesaplamalar yapmışlardır. En nihayetinde ise NH_3BH_3 için yeni bir termal kinetik modeli önermişlerdir [99].

NH_3BH_3 'ün bozunma reaksiyonunun Kissinger analizi için 2, 3, 5 ve $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarındaki TG verilerini kullanarak DTG eğrilerini elde etmişlerdir. Yapmış oldukları hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisinin birinci adım reaksiyon için 147.5 kJ/mol , ikinci adım reaksiyon için ise 144.5 kJ/mol olduğunu bulmuşlardır [99]. Literatür ile kıyasladıklarında bu değerlerin bir miktar yüksek kaldığını görmüşlerdir [103]. İzotermal bozunma dataları $90\text{-}180^\circ\text{C}$ (birinci reaksiyon adımı $90\text{-}120^\circ\text{C}$, ikinci reaksiyon adımı $120\text{-}180^\circ\text{C}$) aralığında değişen sıcaklıklarda toplanarak sıcaklığa bağlı olarak değişen gaz miktarından belirlenen noktalardaki reaksiyon fraksiyonu (α) için Çizelge 4.2'de verilen birinci ve ikinci reaksiyon adımlarındaki aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [99].

Çizelge 4.2 NH_3BH_3 'ün izokonversiyonal yönteminden elde edilen kinetik parametreleri [99]

Reaksiyon fraksiyonu (α)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	
	Birinci Reaksiyon Adımı ($\pm\%15$)	İkinci Reaksiyon Adımı ($\pm\%10$)
0.1	102.22	22.87
0.2	101.80	23.49
0.3	101.82	23.28
0.5	94.67	17.79
0.7	79.55	33.35
0.9	55.77	28.71

Çizelge 4.2.'de de görüldüğü gibi birinci reaksiyon adımı için aktivasyon enerjisi değerinin, reaksiyon ilerledikçe azaldığı bulunmuştur. Çünkü reaksiyon başlarken başlangıç aktivasyon bariyeri oldukça etkilidir. Reaksiyon bir kere başladıktan sonra otokatalitik modda aktivasyon bariyeri azalarak devam eder. Bu nedenle ikinci reaksiyon adımında daha düşük aktivasyon enerjisi değeri bulmuşlardır. Malzeme bozunması aktivasyon bariyeri ile ilişkili endüksiyon zamanı ile gerçekleşir. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda daha düşük aktivasyon enerjisi değeri bulunmuştur. Arrhenius temelli Kissinger ile izokonversiyonel metodu ile elde edilmiş sonuçlar karşılaştırıldığında oldukça farklı oldukları görüldüğünden model- bazlı kinetik analiz ile çalışma yapılmasına karar vermişlerdir [99].

Model bazlı kinetik analizinde, bozunma reaksiyonu çekirdeklenme ve büyüme mekanizması tarafından yönetilirken, Avrami-Erofeyev modeli başlangıçta izotermal verilerin analizi için düşünülmüşlerdir. Ancak deneysel verilerin söz konusu modele uymadığını tespit etmişlerdir. Difüzyon, alan ve hacim daralması ve reaksiyon derecesi temelli bazı modelleri de test etmişler ancak hiçbirinin NH_3BH_3 'ün kinetiğini açıklamak için uygun olmadığını görmüşlerdir. Arrhenius temelli yeni önerilen modelde bozunma reaksiyonunun iki adımına karşılık gelen iki ayrı ve keskin bölge de tasvir etmişlerdir. Bu yeni modelle birinci reaksiyon adımı için aktivasyon enerjisini 92 kJ/mol olarak hesaplarken ikinci reaksiyon adımında 15 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Farklı modellerle hesaplanan aktivasyon enerjisindeki büyük farklılıklar Çizelge 4.3'de gösterildiği gibi aktivasyon enerjisinin seçilen modele bağlı olarak değiştiğinden kaynaklıdır [99].

Çizelge 4.3 NH_3BH_3 'ün termolizinin farklı metodlarla elde edilmiş E_a değerleri [99]

Model / Metod	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
Kissinger eşitliği	147.5 ± 23
İzo-konversiyonel yöntem	102.22 ± 17
Önerilen yeni yöntem	92 ± 10

Özetlemek gerekirse, NH_3BH_3 bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi orta dereceli olması beklendiğinden düşük sıcaklıklarda kısmen bozunmakta olduğunu görmüşlerdir. Kissinger metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisinin beklenen değerden yüksek olması sebebiyle reaksiyonun birinci derece reaksiyon olduğu sonucuna varmanın doğru olmayacağını açıklamışlardır [99]. NH_3BH_3 'ün bozunma eğrisi indüksiyon, hızlanma ve yavaşlama olmak üzere üç bölgede olduğu düşünülmektedir [57, 109]. Bu sebeple bu mekanizmanın Avrami-Erofeyev modeline uygun olduğu düşünülsede deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler bu modele uygun olmadığını kanıtlamıştır. Bu sebeple temel kinetik denklemleri ve izotermal deneysel verilere dayandırılan yeni bir kinetik model önerilmişlerdir. Önerilen bu yeni modelde reaksiyonun iki adımda gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen veriler literatür ile de uyum göstermektedir [62, 108]. Bu nedenle önerilen bu yeni modelin NH_3BH_3 'ün izotermal olarak bozunma reaksiyonunun kinetik davranışını en iyi tanımlayan model olduğunu düşünmüşlerdir [99].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kimyasallar ve Hammaddeler

Deney çalışmalarında kullanılan kimyasallar direkt olarak üretici firmalardan alındıkları saflıkta kullanılmış olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. %97 saflıktaki Sigma Aldrich (Taufkirchen, Almanya) marka amonyum boran bileşiği (NH_3BH_3) ana hammadde olarak kullanılmıştır. Eti Maden'den (Bandırma, Türkiye) temin edilen, %99 saflıkta borik asit (H_3BO_3) ve %99 saflıkta bor oksit (B_2O_3) bileşikleri ise NH_3BH_3 'ün kompozitlerinin sentezinde katkı olarak kullanılmıştır. Hidrotermoliz reaksiyonlarında ise ultra saf su kullanılmıştır.

5.2 Enstrümantal Analiz Cihazları ve Diğer Ekipmanlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda aşağıda özellikleri anlatılan enstrümantal analiz cihazları ve çizelgede gösterilen diğer ekipmanlar kullanılmıştır.

X-ışınları difraktometre cihazı (XRD): Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddenin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X-ışını difraktometre cihazıyla incelenmiştir. Numunelerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler, alüminyum numune kabında pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasına sağlanarak analiz için hazır hale getirilmiştir. Analizler 0.02° 2θ adım sayısında ve $1^\circ/\text{dk}$ tarama zamanında gerçekleştirilmiştir.

Hammadde ve elde edilen ürünlerin ölçümünde kullanılan XRD cihazının kullanım amacı ve markası Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR): Malzemelerin fonksiyonel grup özellikleri, FT-IR Spektroskopisinde incelenmiştir. $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında,

8 cm⁻¹ çözünürlükle 4 tarama yapılarak ATR tekniği ile analizler gerçekleştirilmiştir. Hammadde ve elde edilen ürünlerin ölçümünde kullanılan FT-IR cihazının kullanım amacı ve markası Çizelge 5.1’te verilmektedir.

Çizelge 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan enstrümantal analiz cihazları ve diğer ekipmanlar

EKİPMAN	MARKA	KULLANIM AMACI
XRD	Philips Panalytical X’Pert Pro	Kristal faz analizi
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum One	Fonksiyonel grup özelliklerinin incelenmesi
DSC	Perkin Elmer Pyris Diamond	Kalorimetrik analiz
TGA	Perkin Elmer Pyris Diamond	Termogravimetrik analiz
pH metre	WTW Inolab	Katkı seçimi ve kompozitlerin hazırlanması
Bilyalı öğütme değirmeni	Planetary Mano Mill Pulvarisette-6	
İnert atmosfer kabini	Plas-Labs, Inc	
Hassas Terazı	Scaltec	
Sıcaklık kontrollü yağ banyosu	Özel üretim	Hidrojen üretimi
3 boyunlu cam reaktör	Özel üretim	
Kronometre	TFA	

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC): Numunelerin kalorimetrik analizlerinde kullanım amacı ve markası Çizelge 5.1’de verilen DSC cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. Deneysel çalışmaların başlangıcında, ana hammaddenin ve kompozitlerin termal davranışını gözlemleyebilmek

amacıyla 30-300°C sıcaklık aralığında, Al kroze kullanılarak N₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında (3, 5, 7°C/dk) ölçümler yapılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Numunelerin termogravimetrik analizlerinde kullanım amacı ve markası Çizelge 5.1’de verilen TGA cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. Deneysel çalışmaların başlangıcında, ana hammaddenin termogravimetrik davranışını gözlemleyebilmek amacıyla 30-300°C sıcaklık aralığında, Al kroze kullanılarak N₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında (3, 5, 7°C/dk) ölçümler yapılmıştır.

5.3 Deneysel Prosedür

NH₃BH₃ kompozitlerinin hidrojen üretimi amacıyla termoliz özelliklerinin incelenmesinin amaçlandığı çalışma dört ana başlıktan oluşmaktadır:

1. Saf NH₃BH₃’ün ve katkıların yapısal karakterizasyonu ve NH₃BH₃ kompozitlerinin hazırlanması
2. Saf NH₃BH₃ ve kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metodla incelenmesi ve aktivasyon enerjisinin hesaplanması
3. Saf NH₃BH₃ ve kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz özelliklerinin incelenmesi
4. Termoliz ve hidrotermoliz sonrası elde edilen kalıntıların karakterizasyonu

5.3.1 Saf NH₃BH₃’ün ve katkıların yapısal karakterizasyonu ve NH₃BH₃ kompozitlerinin hazırlanması

NH₃BH₃ kompozitlerinin hazırlanması öncesinde saf NH₃BH₃ ve katkıların yapısal özellikleri belirlenmesi amaçlanmıştır. Saf NH₃BH₃’ün, kristal faz, kimyasal bağ ve termogravimetrik analizleri sırasıyla XRD, FT-IR ve TG/DTG analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir (Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3).

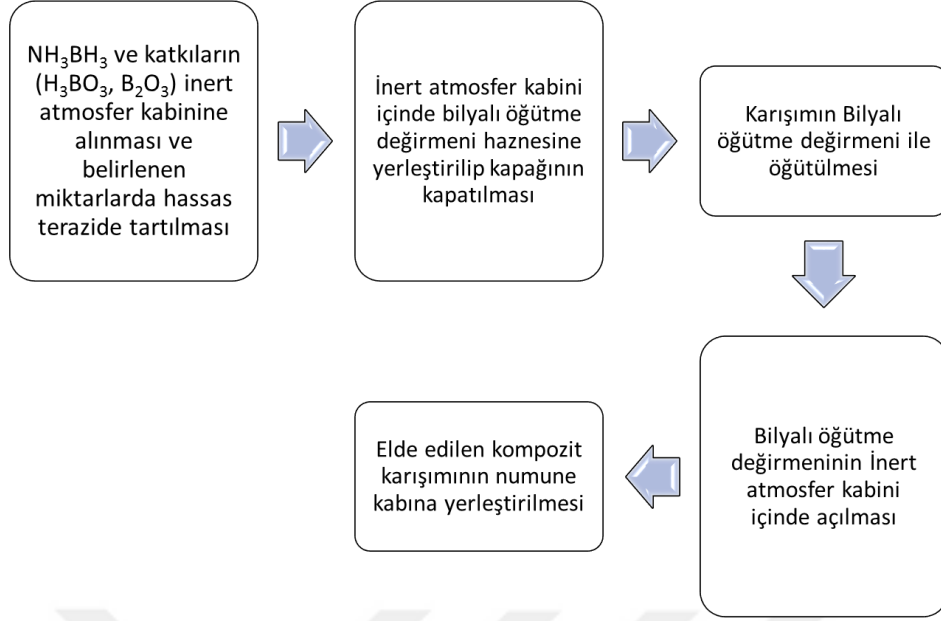
NH₃BH₃ termoliz özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ekonomik ve Lewis asit karakterli bor katkılarını içeren kompozitlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Kompozit uygulamada seçilecek katkı türü için boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit ve bor oksit bileşiklerinin ağı. %1 sulu çözeltileri hazırlanmış ve pH değerleri ölçülmüştür (Çizelge 5.2).

Çizelge 5. 2 Bor Katkılarını içeren sulu çözeltilerin ölçülen pH değeri

Bor Katkıları	pH (Oda sıcaklığında, çözeltide ağırlıkça %1)
Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	9.2-9.3
Borak pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	9.0-9.5
Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	9.0-9.3
Borik Asit (H_3BO_3)	3.8-4.8
Bor Oksit (B_2O_3)	4.8-5.1

Bu incelemeler sonucunda, tetrahidroksiborat formundaki borik asit ve bor oksit bileşiklerinin suda çözünmeleri ile Lewis asit özelliği gösterdikleri belirlenmiş olup kompozit bileşiminde katkı olarak kullanılmalarına karar verilmiştir. Katkı olarak kullanılmasına karar verilen borik asit ve bor oksitin kristal faz ve kimyasal bağ analizleri sırasıyla XRD ve FT-IR teknikleri kullanılarak incelenmiştir (Şekil 6.4 ve 6.5).

Şekil 5.1’de gösterilen kompozit hazırlama prosedürüne göre ağırlıkça %20, %50 ve %80 olmak üzere farklı oranlarda borik asit ve bor oksit katkıları içeren kompozitlerin hazırlanması hava ortamından etkilenmemesi için inert atmosfer kabini içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin hazırlanması için inert atmosfer kabini içerisine yerleştirilen hassas terazi ile gerekli miktarlarda NH_3BH_3 ve katkılar tartılmış, bilyalı öğütme değirmeni havanına aktarılmıştır. Bilyalı öğütme değirmeninde 100 rpm’de 5 dakika öğütme yapılarak homojen bir karışım elde edildikten sonra kompozitlerin havadan çıkarılması ve numune kabına aktarımı inert atmosfer kabininde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 1 Farklı bileşiklerdeki NH_3BH_3 kompozitlerinin hazırlanması

5.3.2 Saf NH_3BH_3 ve kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi ve aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Saf NH_3BH_3 'ün ve kompozitlerinin termoliz özellikleri kalorimetrik bir metod olan DSC tekniği kullanılarak incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında (3, 5, 7°C/dk), N_2 atmosferi altında (100 ml/ dk, akış), 30-300 °C sıcaklık aralığında analizler gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC eğrileri Bölüm 6'da Şekil 6.6'de verildiği gibidir. DSC eğrileri kullanılarak endotermik erime sonrası gerçekleşen ilk hidrojen salınım sıcaklığı 115°C (T_i , başlangıç sıcaklığı) olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda (ağ. %20, %50 ve %80) katkı içeren kompozitlerin termoliz özellikleri incelendiğinde ilk H_2 salınım sıcaklığını düşürücü etkiye sahip ve NH_3BH_3 'ün karakteristik pik özelliklerini bozmayan oranın ağ. %50 olduğu tespit edilmiş olup termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları için ilerleyen çalışmalarda ağ. %50 oranında hazırlanan kompozitler ile devam edilmesine karar verilmiştir.

DSC eğrileri temel alınarak ilk H_2 salınım ekzotermik reaksiyonunun kinetik parametreleri Kissinger, Ozawa-Fynn-Wall, ASTM I ve II kinetik modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar neticesinde, kompozitlerin H_2 salınım reaksiyonunun aktivasyon enerjisi üzerine olan etkisi aydınlatılmaya çalışılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan kinetik modeller hakkında ayrıntılı bilgi aşağıda verilmektedir.

5.3.2.1 Kissinger kinetik modeli

Kissinger kinetik modelinde, DSC eğrileri kullanılarak maksimum pik sıcaklığı belirlenir ve bunun korelasyonu ile oluşturulmuş aşağıda yer alan eşitlikten aktivasyon enerjisi elde edilebilmektedir. Bu metotta, aktivasyon enerjisi $\ln(\beta/T_m^2)$ 'ye karşı $1/T_m$ grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanır.

$$\left[\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} \right] = -\left(\frac{E}{R}\right) \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte, E =aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R = ideal gaz sabiti = 8.314 (J/molK), T_m =maksimum pik sıcaklığını K (Kelvin = °C + 273), β = ısıtma hızını (K/dk) ifade etmektedir [110].

5.3.2.2 Ozawa-Fynn-Wall kinetik modeli

Bu metotta, DSC eğrileri olarak kullanılarak NH_3BH_3 'ün aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. DSC eğrileri ısıtma hızının armasıyla birlikte sağa doğru daha yüksek sıcaklık değeri olarak kaymaktadır. Aynı termoliz adımımda, aktivasyon enerjisi $\log\beta$ 'a karşı $1/T$ grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanır.

$$\left[\frac{d(\log\beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] = 0.4565(E/R) \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte, E =aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R = ideal gaz sabiti = 8.314 (J/molK), T_m = aynı termoliz basamağı için ölçülen sıcaklığı K (Kelvin = °C + 273), β = ısıtma hızını (K/dk) ifade etmektedir [111-114].

5.3.2.3 ASTM I ve II kinetik modeli

Reaksiyon piki, ısıtma hızının logaritmasına karşılık çizilen sıcaklık grafiğine göre reaksiyonun Arrhenius yaklaşımı aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Bu metotta, deneme ve hata prosedürleri aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılabilir. ASTM metodunda, her bir ısıtma sıcaklığının logaritmasının bir fonksiyonu olara çizilen grafiklere karşılık o sıcaklıktaki reaksiyon pikleri elde edilir. Bu metodun doğruluğu ve kesinliği reaksiyonun kompleks olmasına, kullanılan enstrümantal cihazın kapasitesine ve alınan verinin sayısına ve aralığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Buna göre elde edilen sonuçlardan standart sapması $\pm \%2$ olacak şekilde aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Hesaplanan bu değer E' (aktivasyon enerjisi, ASTM I) olarak ifade edilen aşağıdaki eşitlikte de belirtilen yaklaşık aktivasyon enerjisidir [115].

$$E' \cong -2.19R \left[\frac{d(\log_{10}\beta)}{d(1/T)} \right] \quad (5.3)$$

Hesaplanan E' değeri ASTM E698 standardında yer alan tablodaki D değerine göre düzeltilerek yeniden hesaplanır. Yeni hesaplanan E'' değeri de aşağıdaki eşitliğe göre bulunur ve ASTM II olarak ifade edilir [116].

$$E'' = (-2.303 \cdot \frac{R}{D}) \left[\frac{d(\log_{10}\beta)}{d(1/T)} \right] \quad (5.4)$$

5.3.3 Saf NH_3BH_3 ve kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz özelliklerinin incelenmesi

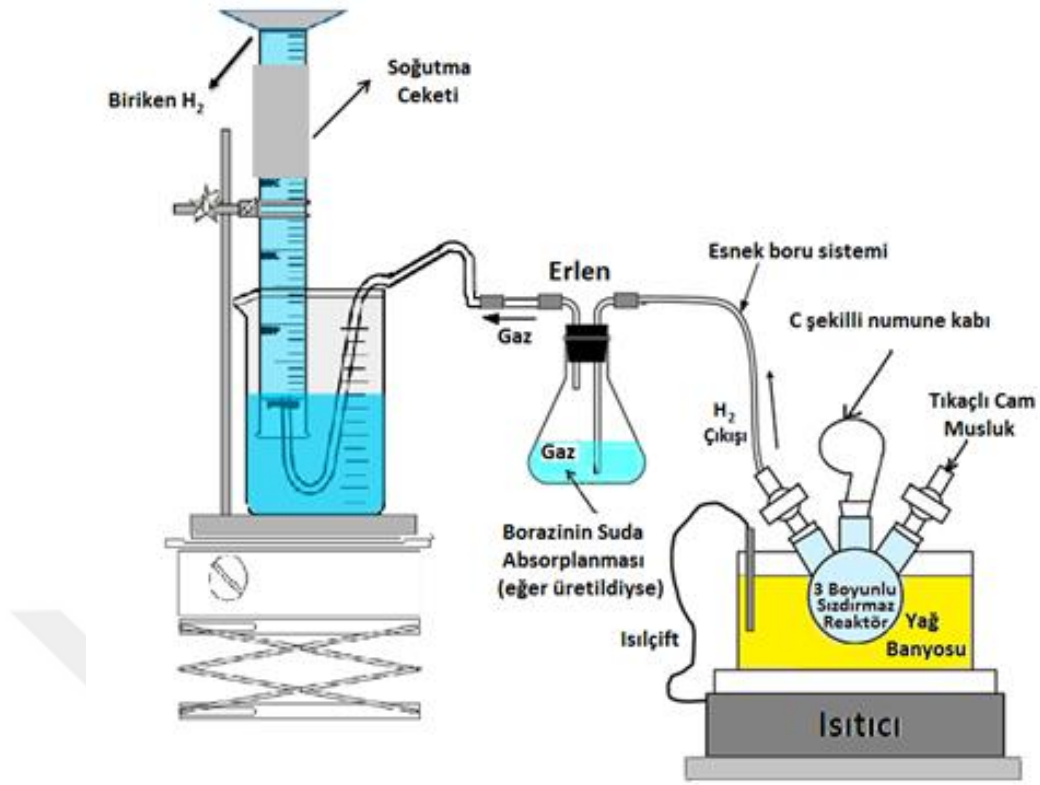
Saf NH_3BH_3 'ün termoliz ve hidrotermoliz özellikleri 85, 100, 115 ve 130°C'lerde incelenmiştir. Saf NH_3BH_3 'ün hidrotermoliz reaksiyonları 0.038 g NH_3BH_3 / 0.05 ml su ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su olmak üzere iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %50 bor katkısı (H_3BO_3 ve B_2O_3) içerikli kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz özellikleri saf NH_3BH_3 termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarında belirlenen en iyi sıcaklık değeri olan 115°C'de incelenmiştir. Hidrotermoliz reaksiyonları 0.038 g kompozit/ 0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/ 0.1 ml su olmak üzere iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir.

Hidrojen üretim reaksiyonlarında kullanılan numune kodları ve özellikleri Çizelge 5.3'de verildiği gibidir. "AB" ile amonyum boranı, "BA" ile borik asit kompozitini, "BO" ile bor oksit kompozitini ifade eden hammadde kodlamaları temsil edilirken, "T" ile termoliz reaksiyonu, "HT1" ile 0.038 g NH_3BH_3 (kompozit)/0.05 ml su koşullarında gerçekleştirilen hidrotermoliz reaksiyonu ve "HT2" ise 0.038 g NH_3BH_3 (kompozit)/ 0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunu ifade edilmektedir. "XXX" ile değişen sayısal değer de termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonunun gerçekleştiği spesifik sıcaklık değerlerini göstermektedir. Örneğin, "ABHT1-100" kodlaması, 100°C'de NH_3BH_3 'ün 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarında gerçekleştirilen hidrotermoliz reaksiyonunda kullanılan NH_3BH_3 'ü ifade etmektedir.

Çizelge 5. 3 Hidrojen üretiminde kullanılan numunelerin içerik kodlamaları ve açıklamaları

NUMUNE	KODU	AÇIKLAMA
Saf NH_3BH_3	ABT-85 ABT-100 ABT-115 ABT-130	NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki termoliz reaksiyonu
	ABHT1-85 ABHT1-100 ABHT1-115 ABHT1-130	NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu
	ABHT2-85 ABHT2-100 ABHT2-115 ABHT2-130	NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu
$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ Kompozitleri	BAT-115	Ağ. %50 H_3BO_3 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C'deki termoliz reaksiyonu
	BAHT1-115	Ağ. %50 H_3BO_3 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu
	BAHT2-115	Ağ. %50 B_2O_3 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu
$\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Kompozitleri	BOT-115	Ağ. %50 B_2O_3 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C'deki termoliz reaksiyonu
	BOHT1-115	Ağ. %50 B_2O_3 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu
	BOHT2-115	Ağ. %50 B_2O_3 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu

Termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları Çizelge 5.3'de verilen numuneler kullanılarak Şekil 5.2'de gösterilen hidrojen üretim düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonucu üretilen H_2 hacim verileri zamana karşı grafiğe geçirilerek H_2 üretim profilleri oluşturulmuştur. Bölüm 6 Şekil 6.14, Şekil 6.17 ve Şekil 6.20'de verildiği gibi etkileşme süreleri karşılaştırmalı olarak anlatılmıştır.



Şekil 5. 2 Hidrojen üretim düzeneği

Şekil 5.2.'de şematik olarak gösterilen H_2 üretim düzeneğinde 500 ml iç hacimli yağ banyosu ısıtıcı üzerine yerleştirilerek istenen reaksiyon sıcaklığına gelene kadar ısıtılmış ve ısıltıçift yardımıyla sıcaklık değeri sürekli olarak kontrol edilmiştir. Yağ banyosu sabit sıcaklığa ulaşıldığında 3 boyunlu sızdırmaz cam reaktör daldırılarak 10 dakika boyunca bekletilmiş ve ısı dengesi sağlanmıştır. Isı dengesine erişme süresi boyunca, saf NH_3BH_3 ve kompozitleri reaktöre aktarılmadan öncesi sistemden N_2 gazı geçirilerek inert atmosfer ortamı oluşturulmuştur.

C-şekilli numune kabına istenen miktarda yüklenen saf NH_3BH_3 veya kompozitlerin cam reaktöre alınmasıyla reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyonun başlamasıyla beraber kronometre de çalıştırılarak zaman kaydı alınmıştır. Reaksiyon sonucunda üretilen H_2 gazı çıkışı esnek boru sistemiyle önce su dolu erlenden geçirilerek H_2 yanında oluşabilecek yan ürünlerin suda absorplanması sağlanmıştır. Böylece toplama büretine yan ürünlerin kaçmasının önüne geçilmiştir. Bürette kullanılan soğutma ceketi yardımıyla su buharı tutulmuştur. Bu esnada yağ banyosunun da sıcaklık kontrolü ısıltıçift ile sağlanarak $\pm 2^\circ C$ tolerans aralığında değişimi kabul edilerek takip edilmiştir.

Üretilen H_2 miktarı, ideal gaz kanunu prensibi dikkate alınarak suyun kolon yüksekliğinin değişiminden kaynaklanan basınç değişimine göre hesaplanmış ve zamana karşı izlenerek kaydedilmiştir (Şekil 6.13, 6.16, 6.19, 6.22 ve 6.27).

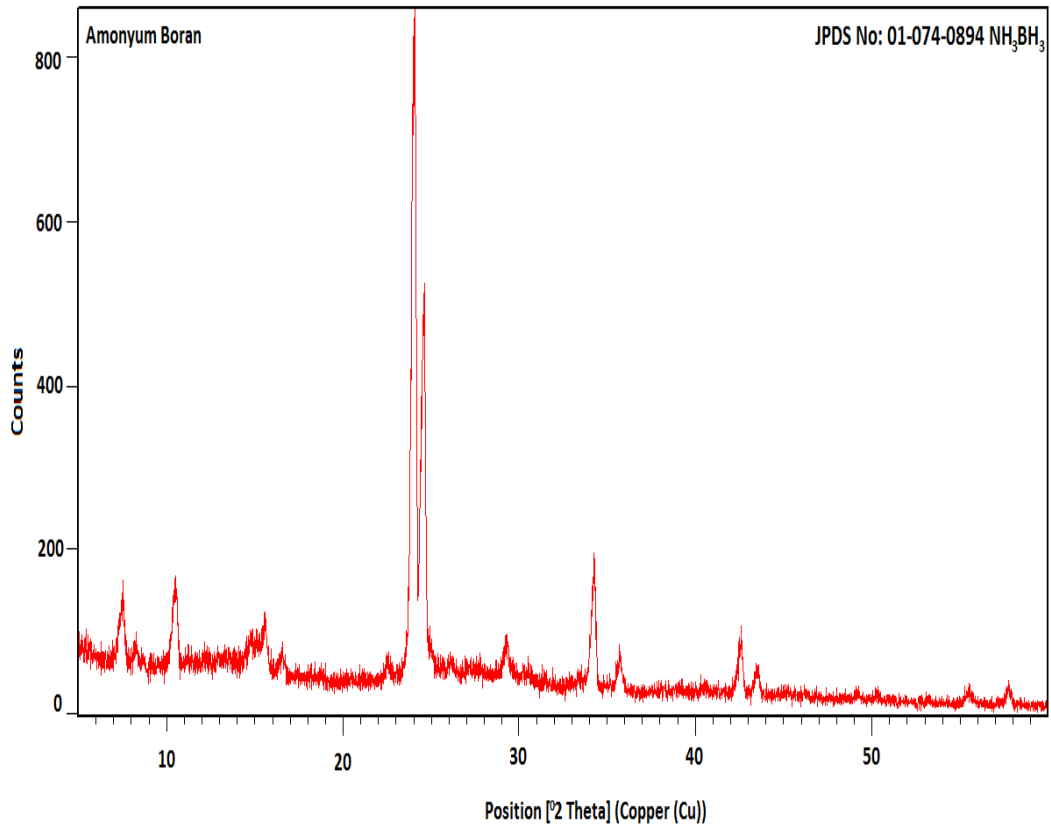
5.3.4 Termoliz ve hidrotermoliz sonrası elde edilen kalıntının karakterizasyonu

Saf NH_3BH_3 , $NH_3BH_3-H_3BO_3$ ve $NH_3BH_3-B_2O_3$ kompozitlerinden Çizelge 5.6'da belirtilen koşullarda ve Şekil 5.2.'de gösterilen H_2 üretim düzeneği kullanılarak gerçekleştirilen termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonrasında elde edilen kalıntılar toplanmıştır. Elde edilen bu kalıntıların karakteristik özelliklerinden kristal faz özelliklerinin belirlenmesi için XRD, kimyasal bağ yapısının belirlenmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere dair sonuçlar Bölüm 6 Şekil 6.32-Şekil 6.40 arasında ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Aynı zamanda ekler kısmında yer alan EK-B, B-1, B-2 ve B-3 başlıkları altında da faz tanımlı XRD diyagramları da verilmiştir.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

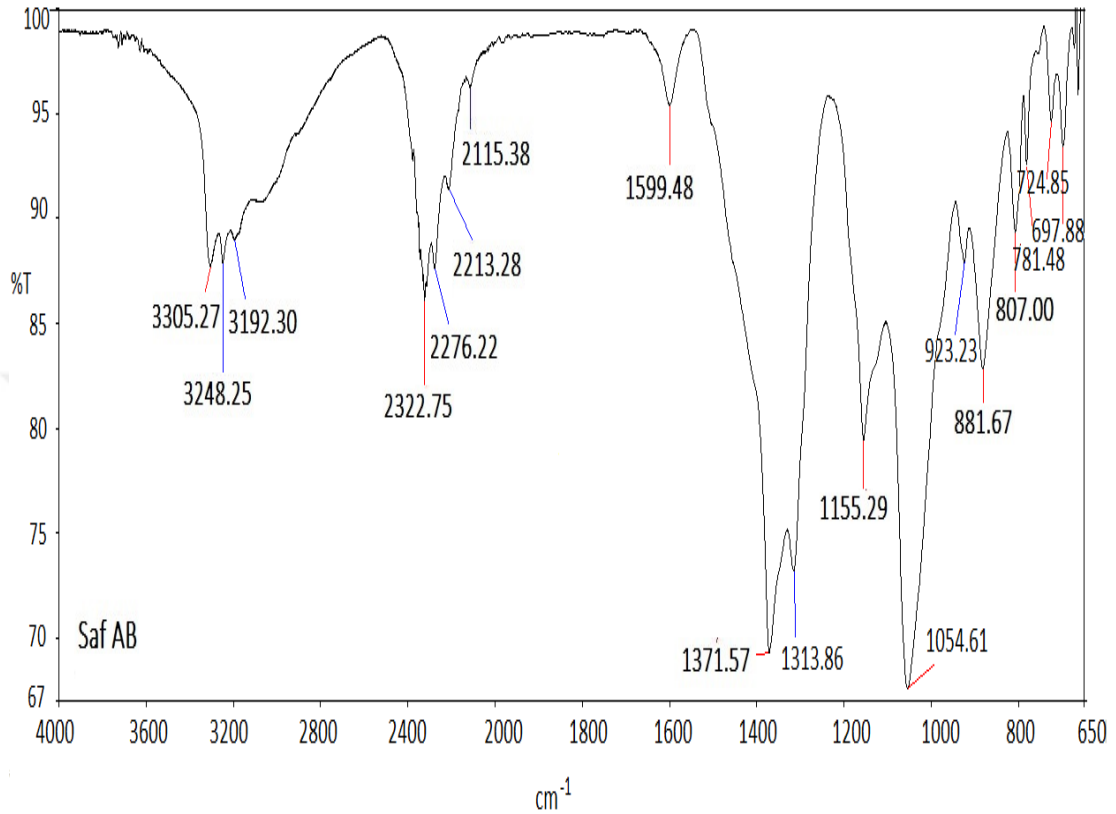
6.1 NH_3BH_3 'ün Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Deneysel çalışmalarda saf NH_3BH_3 'ün yapısal özellikleri XRD, FT-IR ve TGA teknikleri kullanılarak incelenmiştir. 0-60° arasında değişen diffraksiyon açılarında kaydedilmiş olan XRD diyagramı Şekil 6.1.'de verilmektedir.



Şekil 6. 1 Saf NH_3BH_3 'ün XRD patterni

XRD analiz sonucuna göre çalışmalarda kullanılmakta olan saf NH_3BH_3 'ün tetragonal yapıda (JPDS no: 01-074-0894), $I4mm$ uzay grubu ve 107 grup numarası ile karakteristik piklerin sırasıyla 24.0866° (%100), 23.9078° (%95.19) ve 24.5940° (%64.91) açılarında olduğu tespit edilmiştir.



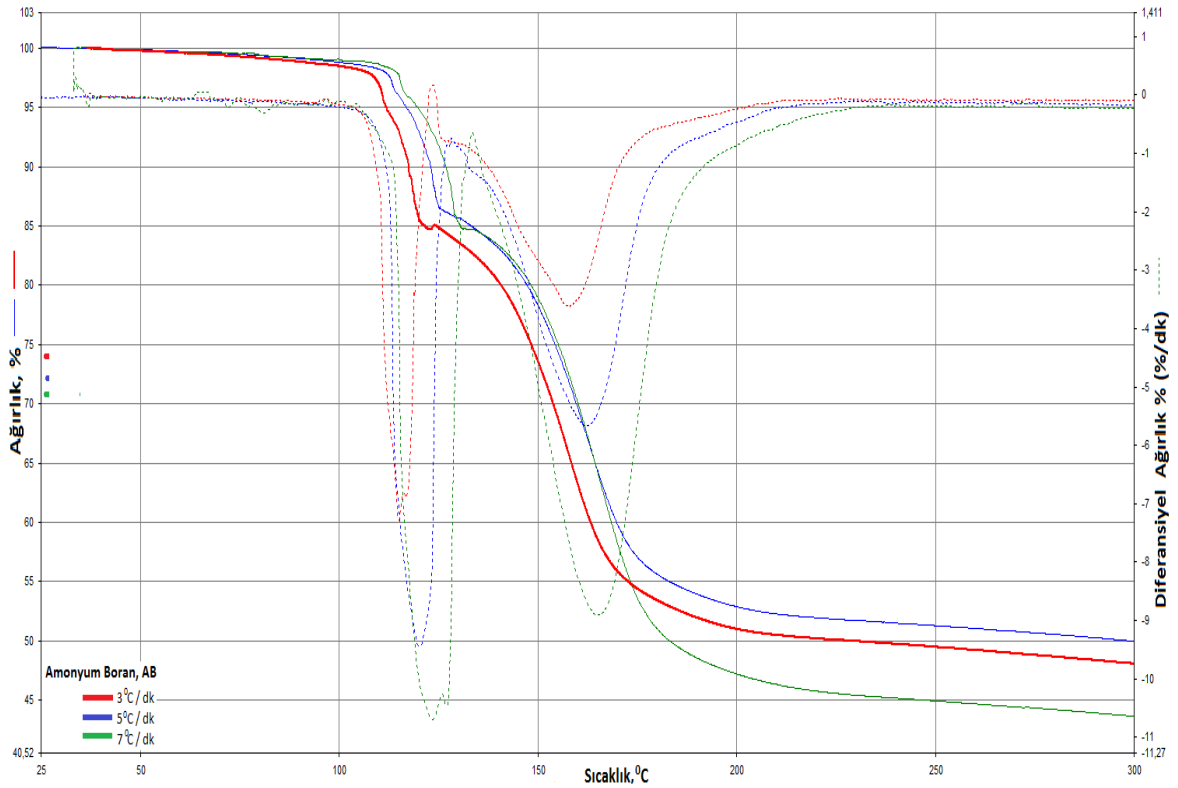
Şekil 6. 2 Saf NH_3BH_3 'e ait FT-IR spektrumu

Şekil 6.2'de verilen FT-IR analiz sonucunda saf NH_3BH_3 'ün N-H, B-H ve B-N bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri belirlenmiştir. 3305.27 cm^{-1} N-H gerilme bandı, $2322.75\text{--}2115.38\text{ cm}^{-1}$ B-H gerilme bandı, 1599.48 cm^{-1} N-H eğilme bandı, 1371.57 cm^{-1} N-H bükülme bandı, $1155.29\text{--}1054.61\text{ cm}^{-1}$ B-H eğilme bandı, $924.19\text{--}881.67\text{ cm}^{-1}$ B-N düzlem dışı bandı bu bölgeleri oluşturmaktadır. Belirlenen bant bölgelerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [59].

Şekil 6.3'de saf NH_3BH_3 'ün 3, 5 ve 7°C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında TG ve DTG eğrileri verilmiştir. TG eğrisi, NH_3BH_3 'ün 300°C 'ye kadar ısıtılan termoliz reaksiyonunun iki adımda oluştuğunu göstermekte ve DTG'si ile de desteklenmektedir.

TG eğrisi ile karakterize edilen toplam ağırlık kayıpları 3°C/dk 'lık ısıtma hızı için ağırlık kaybı $\%10.72 \pm 1.40$ aralığında $1.43\text{--}1.86$ eşdeğerlikli H_2 ; 5°C/dk 'lık ısıtma hızı için ağırlık kaybı $\%14.91 \pm 0.81$ aralığında $2.17\text{--}2.42$ eşdeğerlikli H_2 ; 7°C/dk 'lık ısıtma hızı için ağırlık kaybı $\%11.71 \pm 1.35$

aralığında 1.59-2.01 eşdeğerlikli H_2 'dir. Yapılan çalışmalarda hesaplanan ağırlık kayıpları literatür ile kıyaslandığında uyum içindedir [102, 117].



Şekil 6. 3 Saf NH_3BH_3 'e ait TG/DTG eğrileri

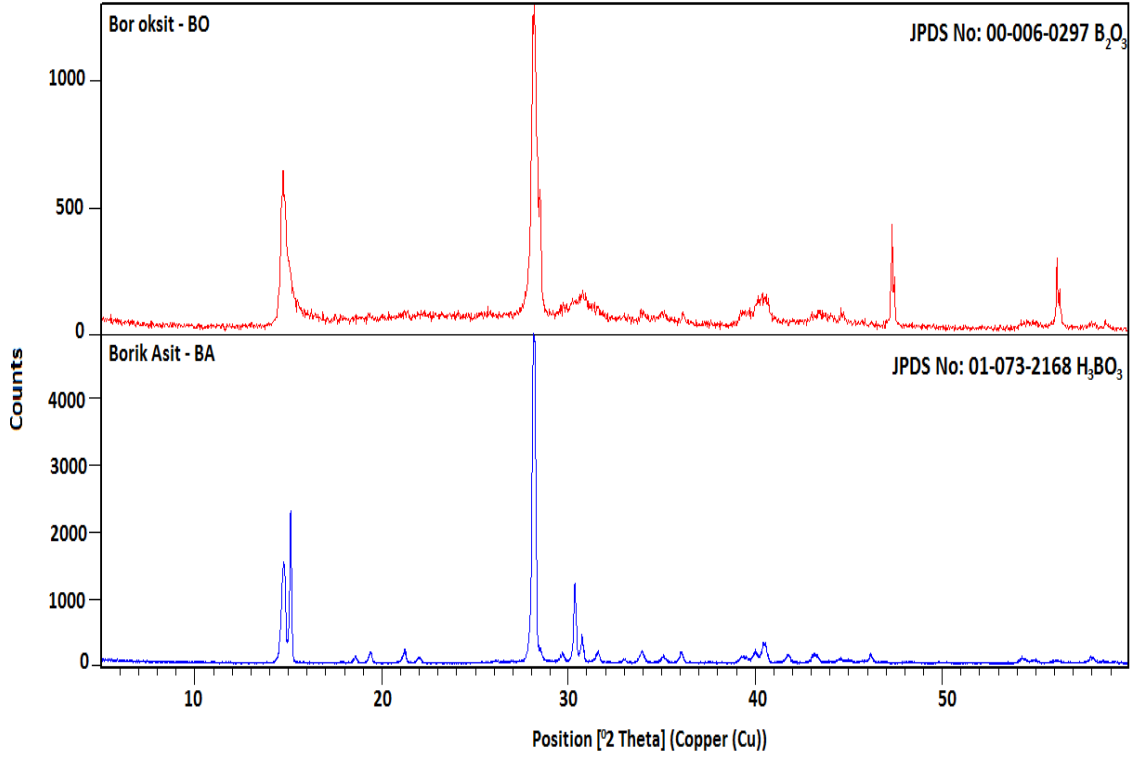
6.2 H_3BO_3 ve B_2O_3 Katkılarının Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Aynı şekilde kompozit hazırlamada kullanılan H_3BO_3 ve B_2O_3 katkılarının yapısal özellikleri de XRD ve FT-IR teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Şekil 6.4'de verilen XRD analiz sonucuna göre çalışmalarda kullanılmakta olan B_2O_3 'ün kübik yapıda ve JPDS no: 00-006-0297; H_3BO_3 'ün anortik yapıda da JPDS no: 01-073-2168 ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Karakteristik pikler ve kristal faz özellikleri Çizelge 6.1'de verildiği gibidir.

Çizelge 6. 1 H_3BO_3 ve B_2O_3 katkılarının X- ışını kırınımı analiz sonuçları

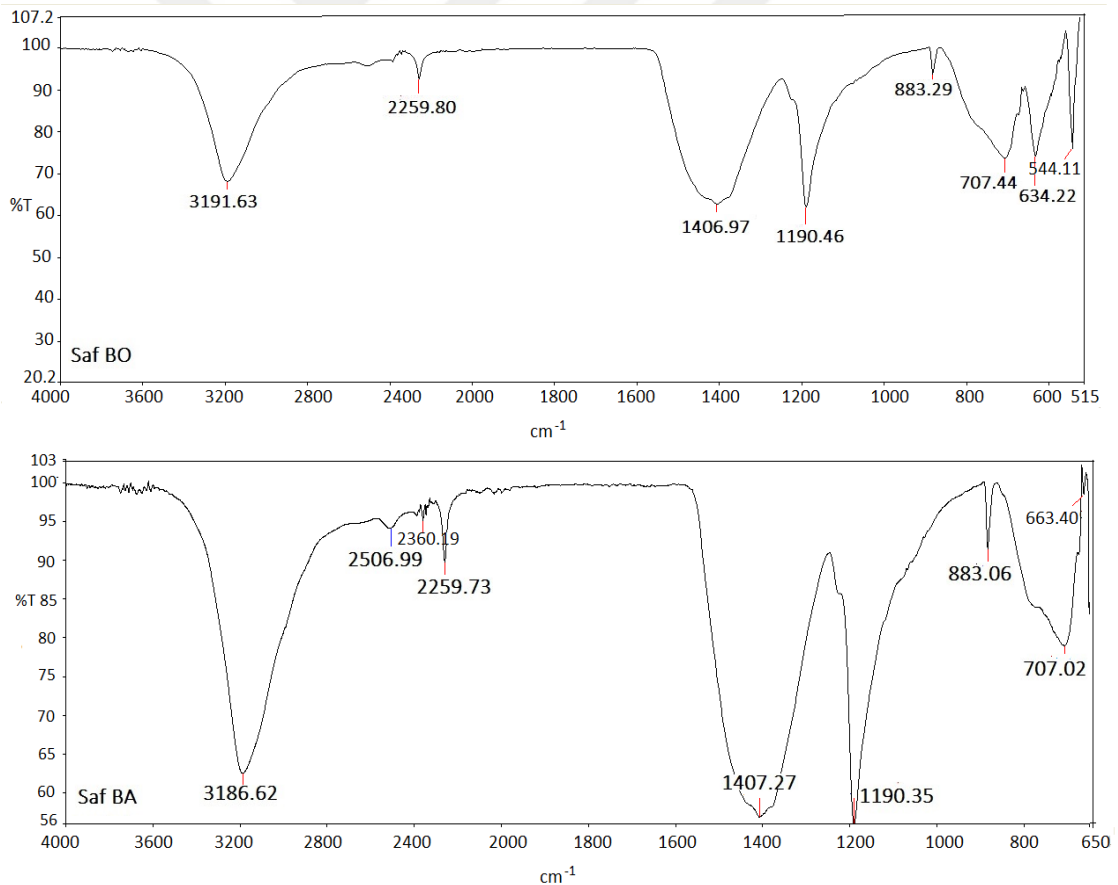
HAMMADELER				
NUMUNE	JPDS NO	KİMYASAL FORMÜLÜ	KRİSTAL PARAMETRELERİ	KARAKTERİSTİK PİKLER
Borik Asit	01-073-2168	H_3BO_3	Kristal sistemi – anortik Uzay grubu – P1 Uzay grup no – P2	28.094° (%100) 15.1314° (%47.53) 14.8320° (%27.31)
Bor Oksit	00-006-0297	B_2O_3	Kristal sistemi – kübik Uzay grubu – P E	28.0728° (%100) 14.6896° (%42.17) 28.4824° (%34.73)



Şekil 6. 4 Saf bor oksit ve borik aside ait XRD diyagramı

Şekil 6.5 'deki B_2O_3 'e ait FT-IR analizi sonucunda ise B-O, O-B bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri belirlenmiştir. 3191.63 cm^{-1} 'deki geniş O-H bandı havadaki nemden kaynaklı olup yapısal bağlı su değildir. Yine aynı şekilde $2510.16\text{--}2259.80\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant nem kaynaklı farklı su formlarının gerilme titreşimini ifade etmektedir.

1406.97 cm^{-1} 'deki bant BO'nun yapısındaki B-O bağının asimetrik gerilmesi ile oluşmuştur. 883.29 cm^{-1} 'deki zayıf bant, B-O bağının simetrik gerilme titreşiminden, 634.22 cm^{-1} 'deki pik B-O bağındaki atomların deformasyon titreşiminden kaynaklanmaktadır [118]. H_3BO_3 'e ait FT-IR spektrumunda; 3186.62 cm^{-1} 'deki geniş bant sudaki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu bant, OH grupları formunda yapısal olarak bağlı suyu göstermektedir. Farklı su formlarının gerilme titreşimleri, 2360.19-2259.73 cm^{-1} 'deki bant aralığında görülmektedir. 1407.27 cm^{-1} 'deki bant H_3BO_3 'ün yapısındaki B-O bağının asimetrik gerilmesi ile oluşmuştur. 1190.35 cm^{-1} 'deki bant yapıda bükülen B-OH düzleminde atom titreşimlerinden [119], 883.06 cm^{-1} 'deki zayıf bant, B-O bağının simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 707.44 cm^{-1} 'deki geniş bant ise B-OH düzlem dışı bükülmeyi işaret etmektedir. 663.40 cm^{-1} 'deki pik B-O bağındaki atomların deformasyon titreşimine aittir [120].



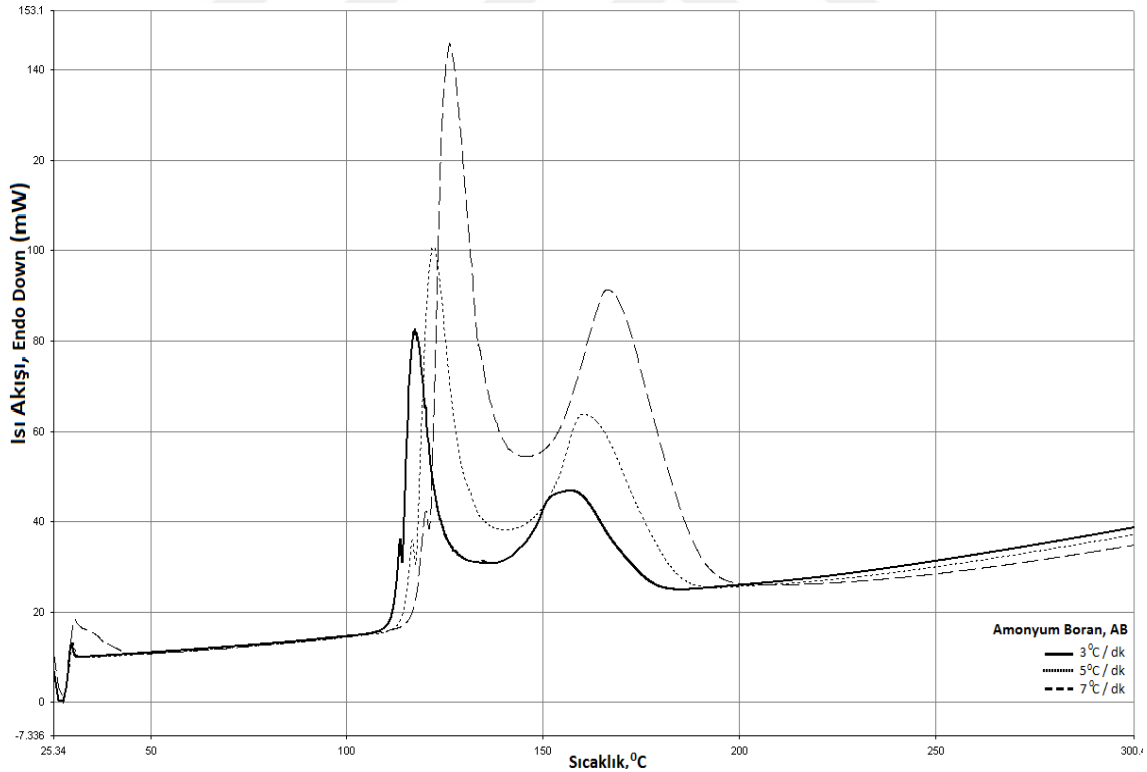
Şekil 6. 5 Saf B_2O_3 'e (BO) ve saf H_3BO_3 'e (BA) ait FT-IR spektrumları

6.3 NH₃BH₃ ve Kompozitlerinin Termoliz Özelliklerinin Kalorimetrik Metotla İncelenmesi

Saf NH₃BH₃ ve ağırlık %20, %50 ve %80 olmak üzere farklı oranlarda H₃BO₃ ve B₂O₃ içerikli kompozitlerin termoliz özellikleri kalorimetrik bir metod olan DSC tekniği kullanılarak incelenmiştir. Azot (N₂) atmosferinde 300°C'ye kadar Al krozede ve 3, 5 ve 7°C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında analizler gerçekleştirilmiştir.

6.3.1 NH₃BH₃'ün termoliz özelliklerinin kalorimetrik metodla incelenmesi

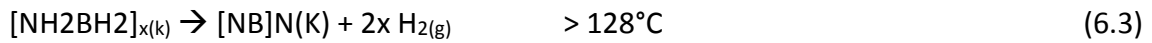
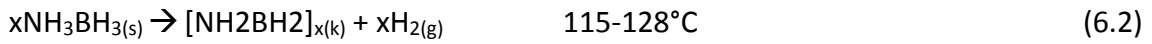
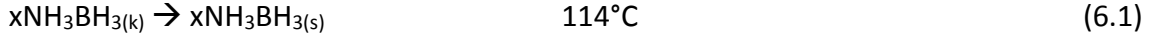
Şekil 6.6'da verilmekte olan DSC eğrileri incelendiğinde 3°C/dk ısıtma hızına ait saf NH₃BH₃'ün 114°C tepeli endotermik pikin olduğu belirlenmiştir. Erimeyi temsil eden bu endotermik reaksiyonun hemen sonrasında tespit edilen ısı akışı değişimi hidrojen salınımının başladığını göstermektedir. Birinci reaksiyon adımı 115-128°C aralığında gerçekleşmektedir. İkinci hidrojen salınımı, ekzotermik reaksiyon olup 128-179°C aralığında gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonrasında 300°C'ye kadar herhangi ısı akışı değişimi tespit edilmemiştir.



Şekil 6. 6 Saf NH₃BH₃'ün farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7 °C/dk) DSC eğrileri

Diğer ısıtma hızlarına ait erime sıcaklığı ve reaksiyona ait karakteristik sıcaklıklar Çizelge 6.2’de detaylı olarak verilmiştir. Isıtma hızı artışıyla DSC eğrilerinden belirlenen hidrojen salınım sıcaklıklarında beklenen sağa doğru kayma ve sıcaklık artışları belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, saf NH_3BH_3 ’ün termoliz reaksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilmiştir ve literatür sonuçları ile uyum içerisinde [88].



Çizelge 6. 2 NH_3BH_3 ’ün termolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik sıcaklık değerleri

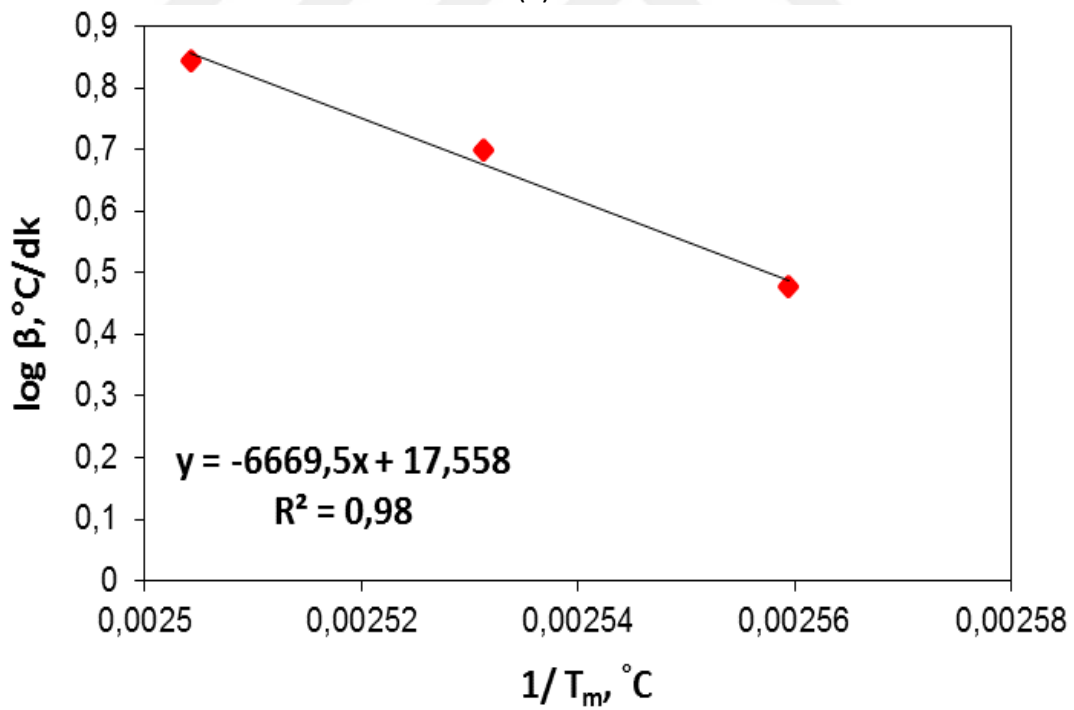
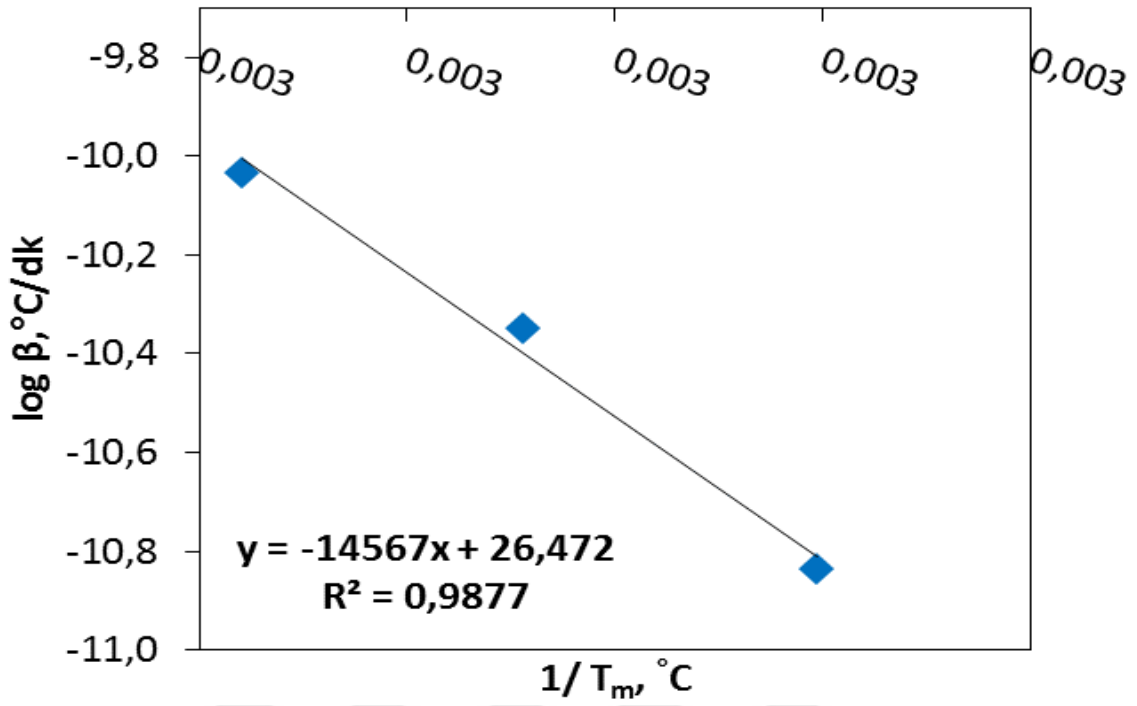
Isıtma Hızı (β , $^\circ\text{C} / \text{dk}$)	Adım	$T_i (^\circ\text{C})$	$T_m (^\circ\text{C})$	$T_s (^\circ\text{C})$	$T_{\text{erime}} (^\circ\text{C})$
3	I	115	118	128	114
	II	128	159	179	
5	I	117	122	141	116
	II	141	161	190	
7	I	121	126	146	118
	II	146	167	200	

Çizelge 6.2.’de verilmekte olan saf NH_3BH_3 ’ün H_2 salınımı temsil eden ilk reaksiyonun maksimum sıcaklık değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi, Kissinger, OWF, ASTM I ve II olmak üzere dört farklı kinetik model kullanılarak hesaplanmıştır.

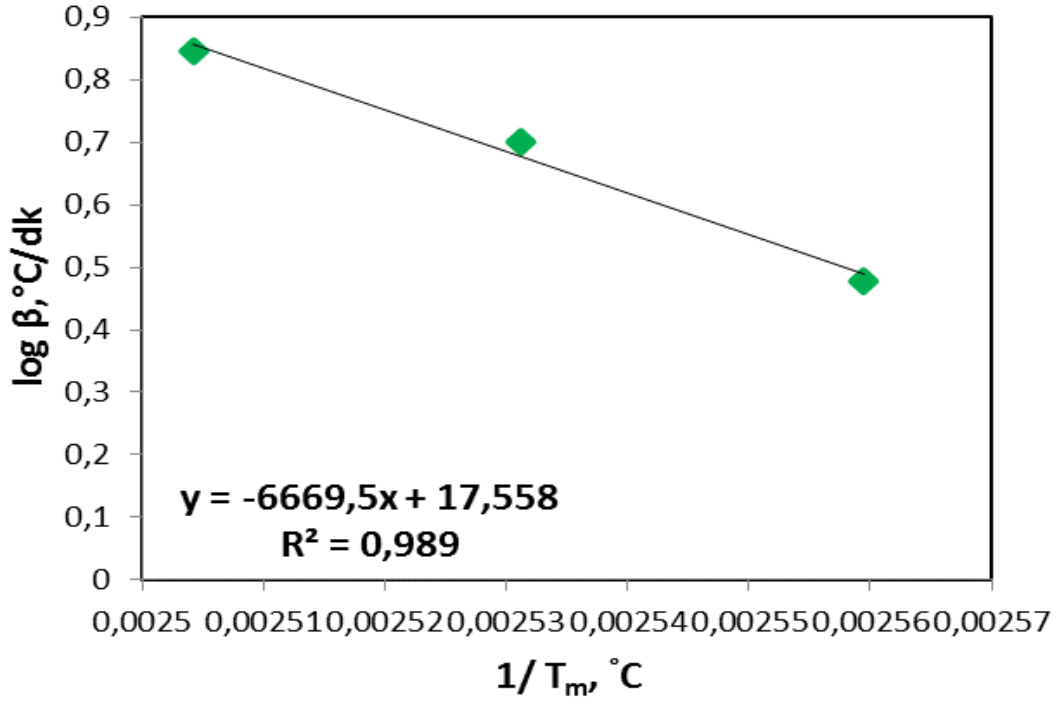
Saf NH_3BH_3 için Eşitlik 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’de verilen non-izotermal kinetik modelleri olan Kissinger, OWF, ASTM I temel alınarak çizilmiş model grafikleri sırasıyla Şekil 6.7’de verilmektedir. ASTM II için ASTM I’de oluşturulan aynı grafik kullanılarak standartta yer alan D değerini içeren tablo değeri ile aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Kissinger, OWF, ASTM I ve II modellerinden elde edilen kinetik doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri saf NH_3BH_3 için sırasıyla 121, 121, 121 ve 122 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde ettiğimiz aktivasyon enerjisi değerleri, Çizelge 4.1’de özetlemiş olan

literatür verileri ile kıyaslandığında birbirine yakın ve tutarlı olduğu görülmektedir [99, 103].



Şekil 6. 7 Saf NH_3BH_3 'ün farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri



(c)

Şekil 6. 7 Saf NH_3BH_3 'ün farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri (Devamı)

6.3.2 NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi

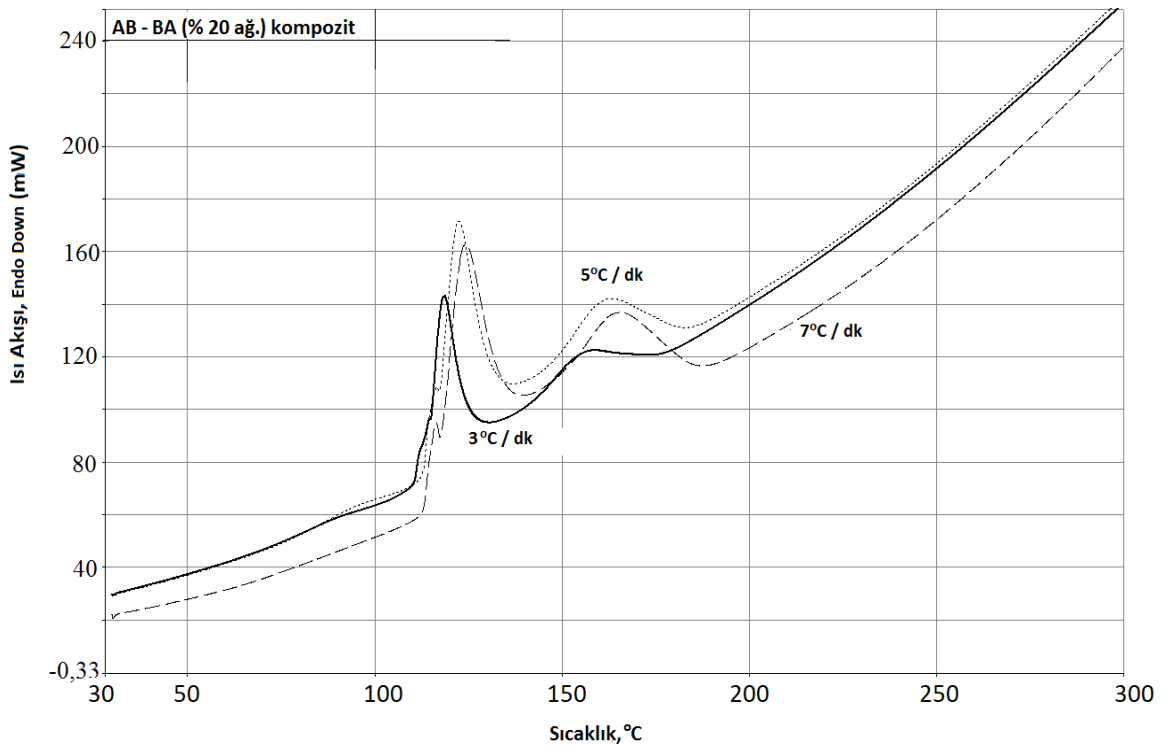
Ağırlıkça %20, %50 ve %80 H_3BO_3 katkısı içeren NH_3BH_3 - H_3BO_3 (AB-BA) kompozitlerinin termoliz özelliklerinin saf NH_3BH_3 ile karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla aynı koşullarda ve saf NH_3BH_3 'de kullanılan farklı ısıtma hızlarında (3, 5 ve 7°C/dk) DSC tekniğiyle analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.8 (a)'da verilmekte olan DSC eğrileri incelendiğinde 3°C/dk ısıtma hızına ait ağ. %20 H_3BO_3 içeren kompozitin endotermik erime pikinin oluştuğu ve saf NH_3BH_3 'deki endotermik pike nazaran katkı etkisiyle daha az keskin olduğu görülmüştür. Erimeyi temsil eden bu endotermik reaksiyonun ardından gözlemlenen ısı akışı değişimi ile birinci hidrojen salınımının başladığı gözlemlenmiştir.

Birinci hidrojen salınımını temsil eden ekzotermik reaksiyon adımı 110 - 130°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. İkinci hidrojen salınımının reaksiyonu ise 130 - 176°C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup bu reaksiyon sonrasında 300°C 'ye kadar saf NH_3BH_3 'de olduğu gibi herhangi bir pik tespit edilmemiştir.

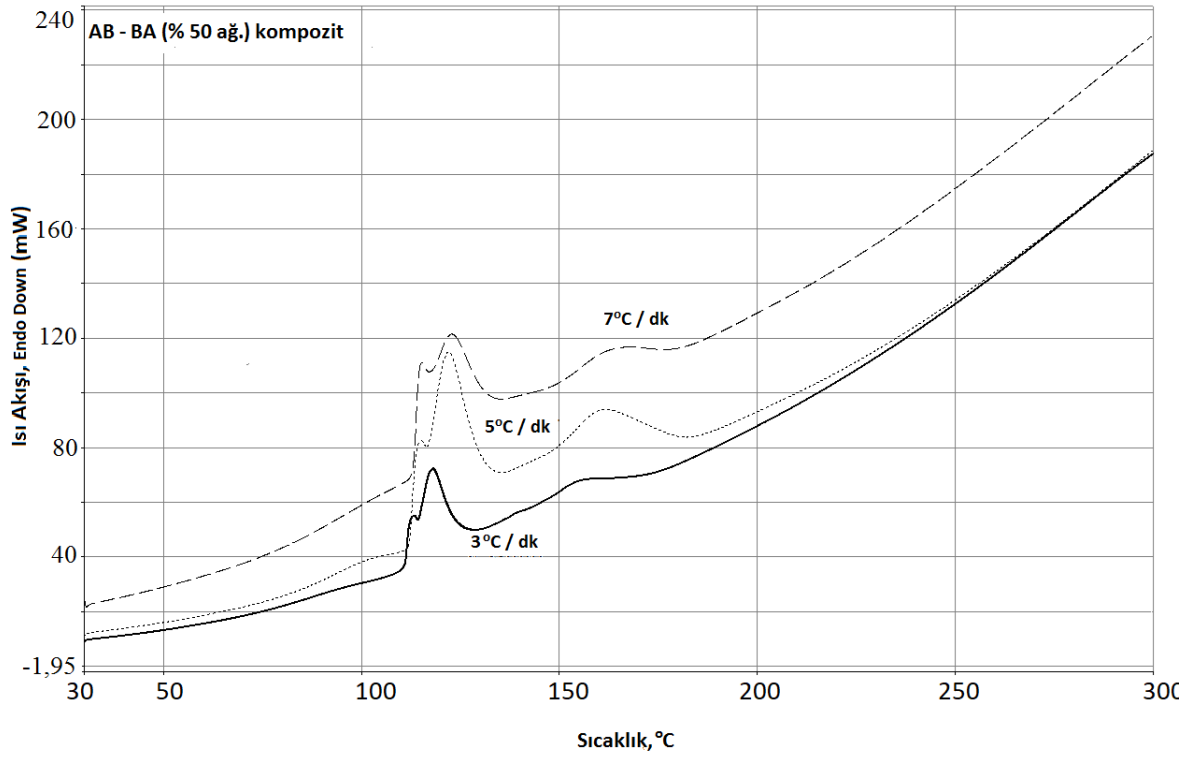
Isıtma hızı artışıyla DSC eğrilerinden belirlenen hidrojen salınım sıcaklıklarında beklenen sağa doğru kayma ve sıcaklık artışları saf NH_3BH_3 'de olduğu gibi $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ (AB-BA) kompozitlerinde de belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Ayrıca kompozitlerde kullanılan ağ. % katkı oranındaki artışın yüksek sıcaklık değerlerine çıktıkça daha belirgin etkisi olduğu ve NH_3BH_3 özelliklerinin kaybolduğu DSC eğrisindeki ikinci ekzotermik hidrojen salınımı pikinin keskinliğinin giderek azalması ve en sonunda tamamen yok olmasıyla açıklanmaktadır.

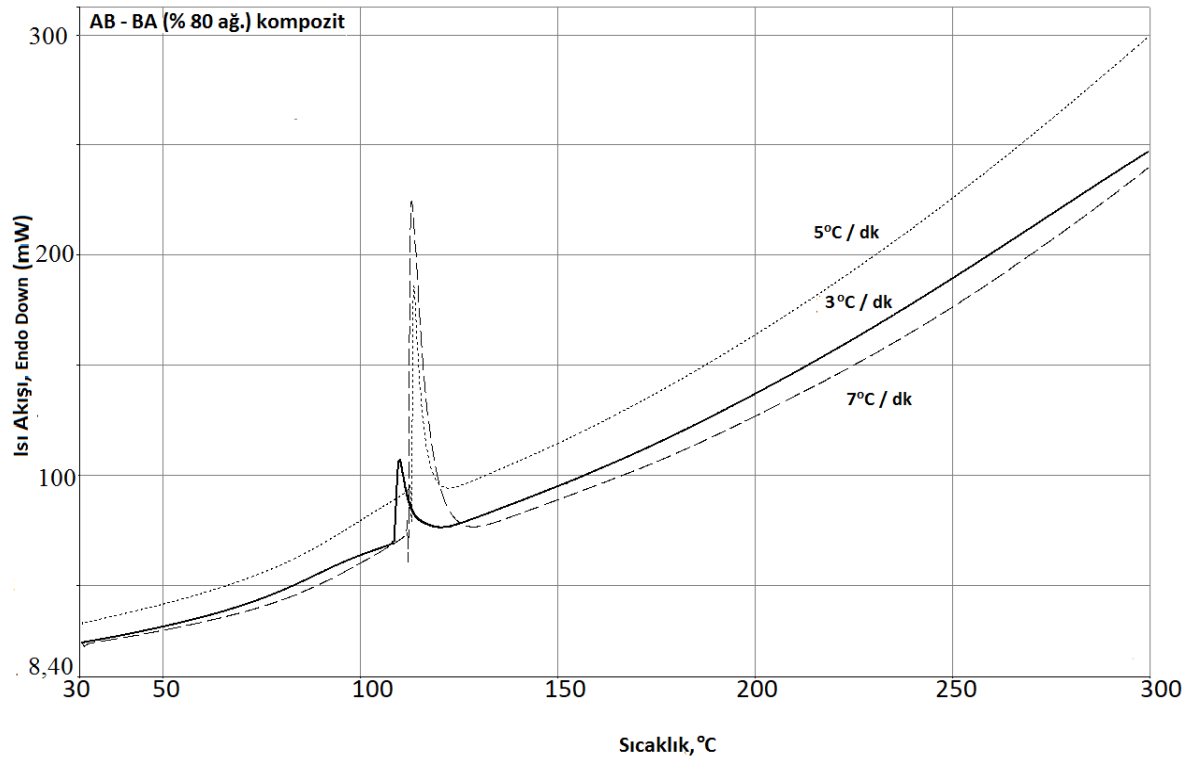


(a)

Şekil 6. 8 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ (AB-BA) kompozitinin farklı oranlardaki (ağ. (a) %20, (b) %50, (c) %80) ve farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7 °C/dk) termolizinin DSC eğrisi



(b)



(c)

Şekil 6. 8 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ (AB-BA) kompozitinin farklı oranlardaki (ağ. (a) %20, (b) %50, (c) %80) ve farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7 °C/dk) termolizinin DSC eğrisi (Devamı)

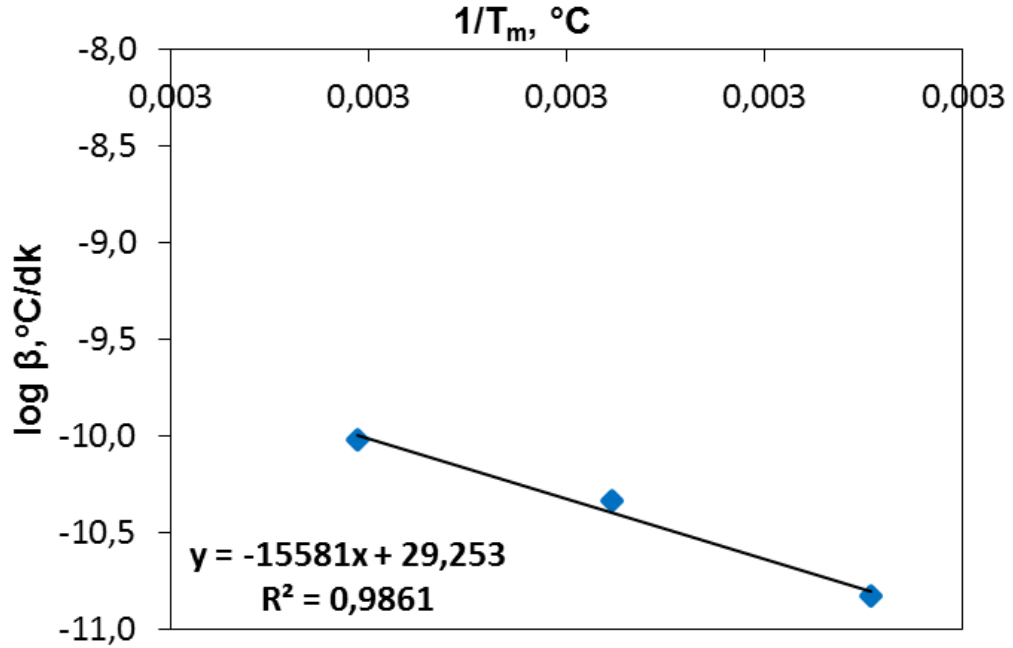
Diğer ısıtma hızlarına ve ağırlık katkısı oranlarına ait kompozitlerin karakteristik sıcaklıkları Çizelge 6.3’de detaylı olarak verilmiştir. Katkı oranları arttıkça ekzotermik reaksiyon sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. En düşük birinci hidrojen salınım sıcaklığı ağırlık %80 katkı oranındaki kompozitte görülmesine rağmen ekzotermik ikinci hidrojen salınımı pikinin ve endotermik erime pikinin kaybolması NH_3BH_3 ’ün özelliklerinin kaybolduğunu gösterdiğinden optimum katkı oranının ağırlık %50 H_3BO_3 olarak belirlenmesi uygun bulunmuştur. Bu sebeple ağırlık %50 H_3BO_3 katkı oranı kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kinetik hesaplamaları ile devam edilmiştir.

Çizelge 6.3 Farklı oranlardaki (ağırlık %20, %50 ve % 80) NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitlerinin farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7 °C/dk) termolizinin karakteristik sıcaklık değerleri

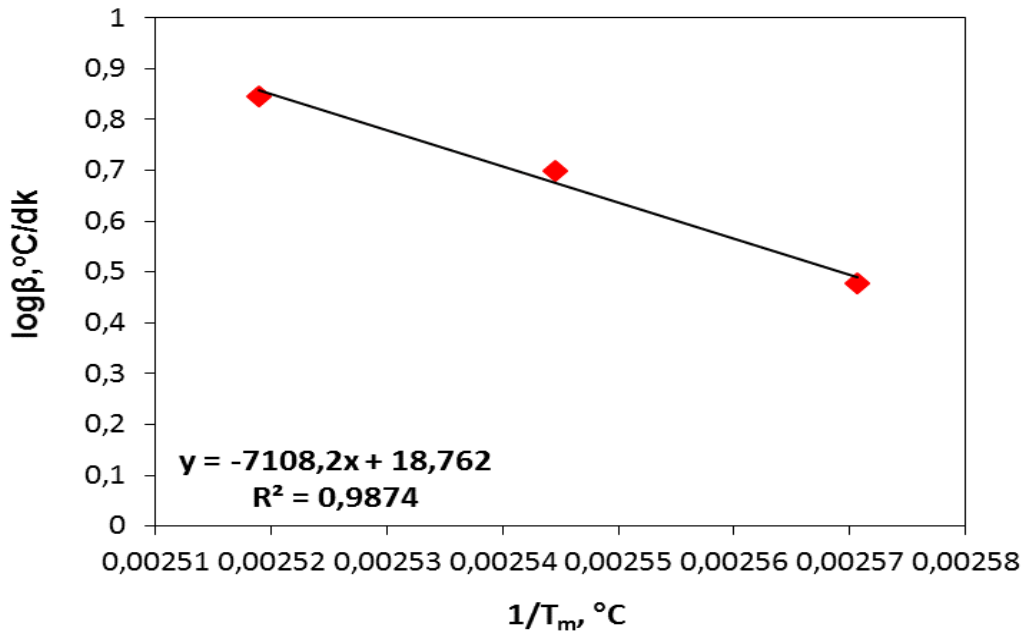
Isıtma Hızı (β , °C / dk)	Katkı Oranı (%)	Reaksiyon Adımı	T_i (°C)	T_m (°C)	T_s (°C)
3	20	I	110	117	130
		II	130	156	176
	50	I	109	116	128
		II	128	153	172
	80	I	108	110	121
		II	Pik yok	Pik yok	Pik yok
5	20	I	116	121	138
		II	138	163	184
	50	I	115	120	137
		II	137	161	182
	80	I	112	113	123
		II	Pik yok	Pik yok	Pik yok
7	20	I	118	124	140
		II	140	166	187
	50	I	117	124	135
		II	135	164	182
	80	I	112	113	128
		II	Pik yok	Pik yok	Pik yok

Eşitlik 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’de verilen non-izotermal kinetik modelleri temel alınarak ağırlık %50 H_3BO_3 katkı oranının optimum olarak belirlendiği kompozit için çizilmiş model grafikleri Şekil 6.9’da verilmektedir. Farklı kinetik modelleri kullanılarak hesaplanan

aktivasyon enerjileri birbirine yakın değerde olup elde edilen sonuçlar saf NH_3BH_3 'ün aktivasyon enerjileri ile kıyaslandığında spesifik sıcaklık değerlerindeki azalma ile paralel olarak aktivasyon enerjilerinde de azalma olduğu görülmüştür. Böylece NH_3BH_3 'ün termolizindeki hidrojen salınımı için gerekli olan enerji ihtiyacı katkılandırma ile azaltılarak hidrojen salınım kinetiğinin iyileşmesi sağlanmıştır.

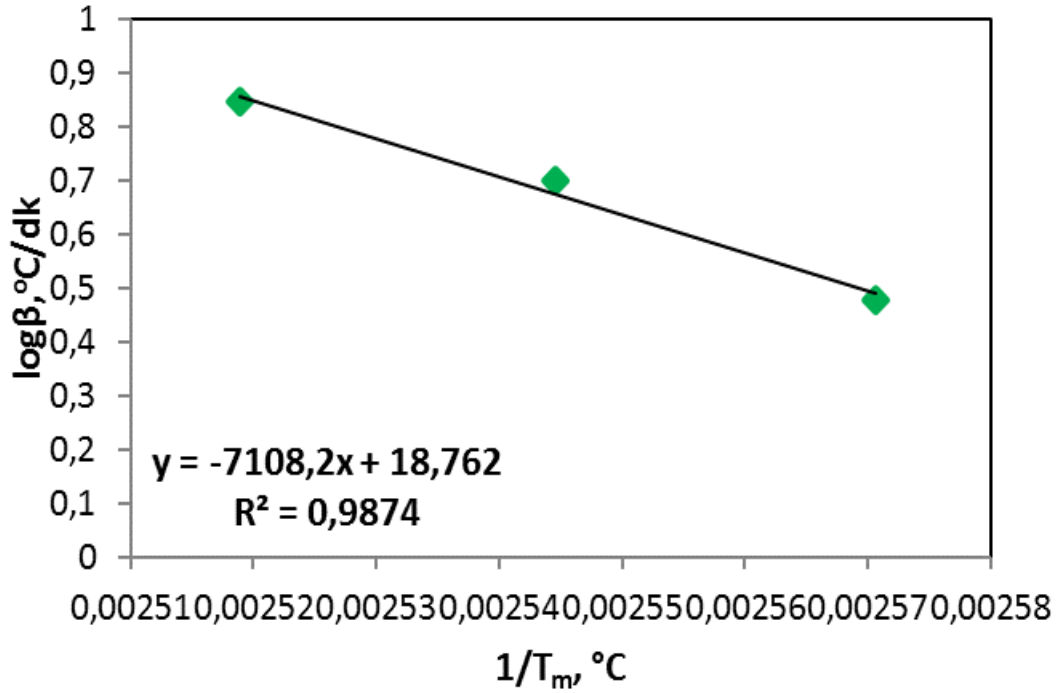


(a)



(b)

Şekil 6. 9 Ağ. %50 katkılı NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitinin farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri



(c)

Şekil 6. 9 Ağ. %50 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissinger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri (Devamı)

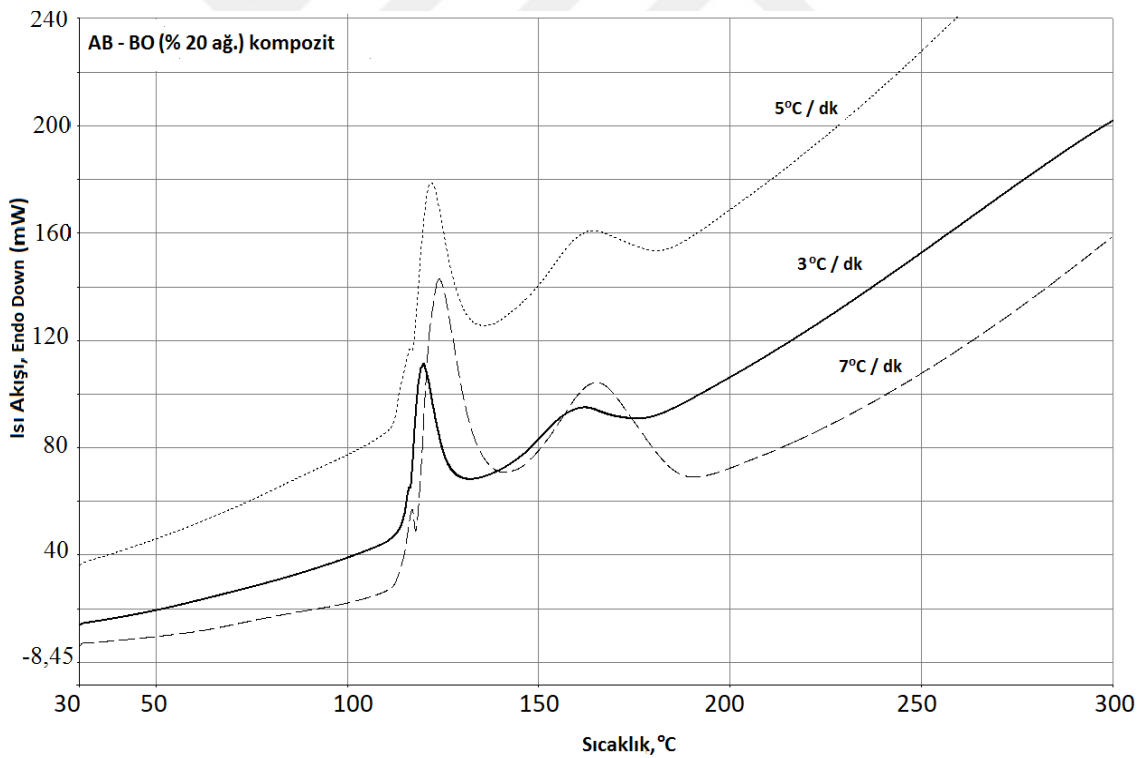
Ağırlıkça % 50 H_3BO_3 katkısı ile hazırlanan $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin birinci hidrojen salınımını temsil eden ekzotermik reaksiyonu için Kissinger, OWF, ASTM I ve II modellerinden elde edilen kinetik doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri sırasıyla 102, 103, 103 ve 98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. H_3BO_3 katkısının etkisiyle H_2 salınımı için gereken enerji miktarını düşürmek amaçlandığından katkının pozitif etkisi açık bir şekilde görülmektedir [99].

6.3.3 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin termoliz özelliklerinin kalorimetrik metotla incelenmesi

Ağırlıkça %20, %50 ve %80 B_2O_3 katkısı içeren $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (AB-BO) kompozitlerinin termoliz özelliklerinin saf NH_3BH_3 ile karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla aynı koşullarda ve farklı ısıtma hızlarında (3, 5 ve $7^\circ\text{C}/\text{dk}$) DSC tekniğiyle analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.10 (a)'da verilmekte olan DSC eğrisi incelendiğinde $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızına ait ağ. %20 B_2O_3 içeren kompozitin endotermik erime pikinin olduğu ve saf NH_3BH_3 'deki endotermik pike nazaran katkı etkisiyle daha az keskin olduğu görülmüştür. Erimeyi

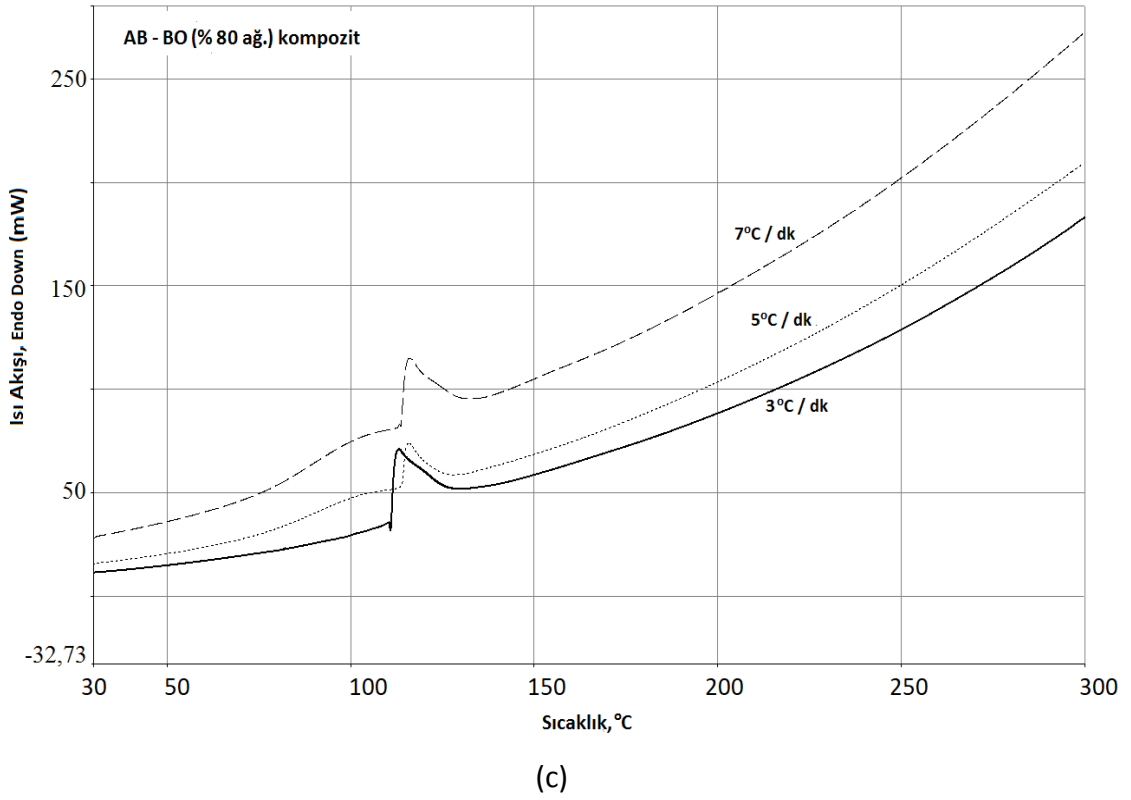
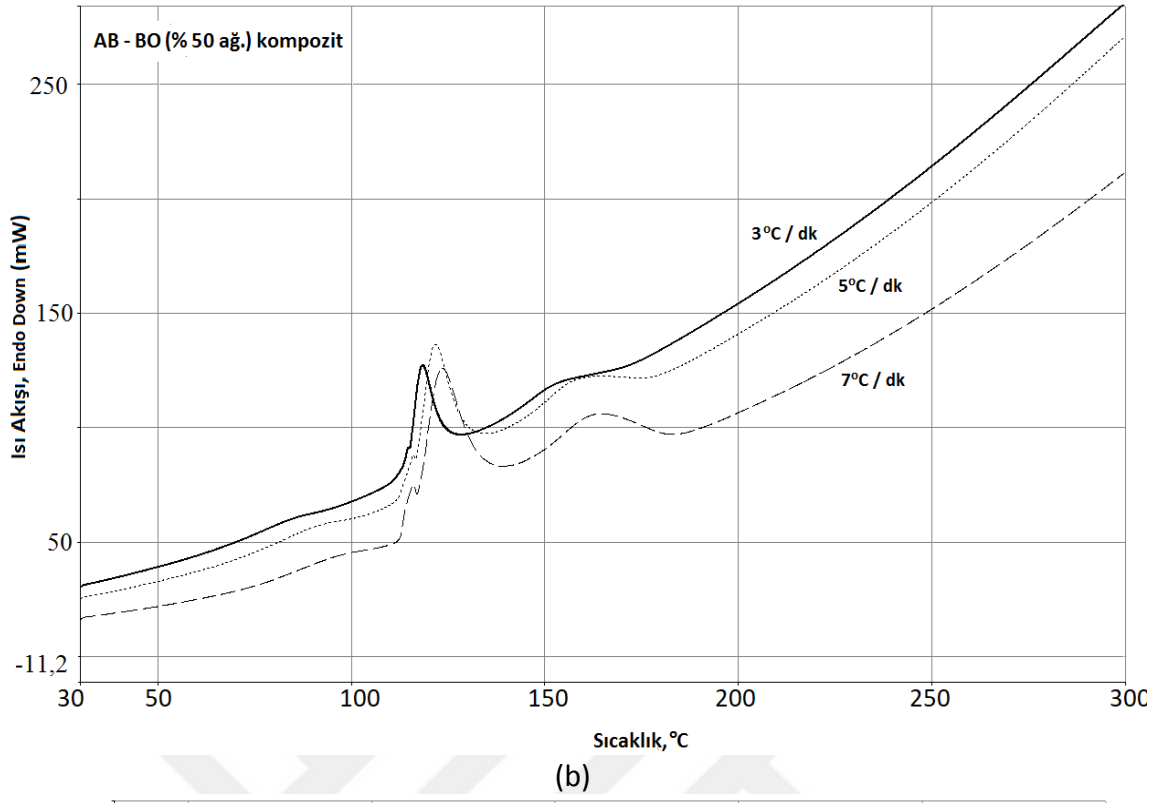
temsil eden bu endotermik reaksiyonun ardından gözlemlenen ısı akışı değişimi ile birinci hidrojen salınımının başladığı gözlemlenmiştir. Birinci hidrojen salınımını temsil eden ekzotermik reaksiyon adımı 112-132°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. İkinci hidrojen salınımının reaksiyonu ise 132-178°C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup bu reaksiyon sonrasında 300°C'ye kadar saf NH_3BH_3 'de olduğu gibi herhangi bir pik tespit edilmemiştir.

Isıtma hızı artışıyla DSC eğrisinden belirlenen hidrojen salınım sıcaklıklarında beklenen sağa doğru kayma ve sıcaklık artışları saf NH_3BH_3 'de olduğu gibi $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (AB-BO) kompozitlerinde de belirgin olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozitlerde kullanılan katkı miktarındaki artışın yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldıkça daha belirgin etkisi olduğu ve NH_3BH_3 özelliklerinin kaybolduğu DSC eğrilerindeki ikinci ekzotermik hidrojen salınımı pikinin keskinliğinin giderek azalması ve en sonunda tamamen yok olmasıyla açıklanabilir.



(a)

Şekil 6. 10 Farklı oranlardaki $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin (ağ. (a) %20, (b) %50, (c) %80) farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7 °C/dk) termolizinin DSC eğrisi



Şekil 6. 10 Farklı oranlardaki $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin (ağırlık). (a) %20, (b) %50, (c) %80) farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7 °C/dk) termolizinin DSC eğrisi (Devamı)

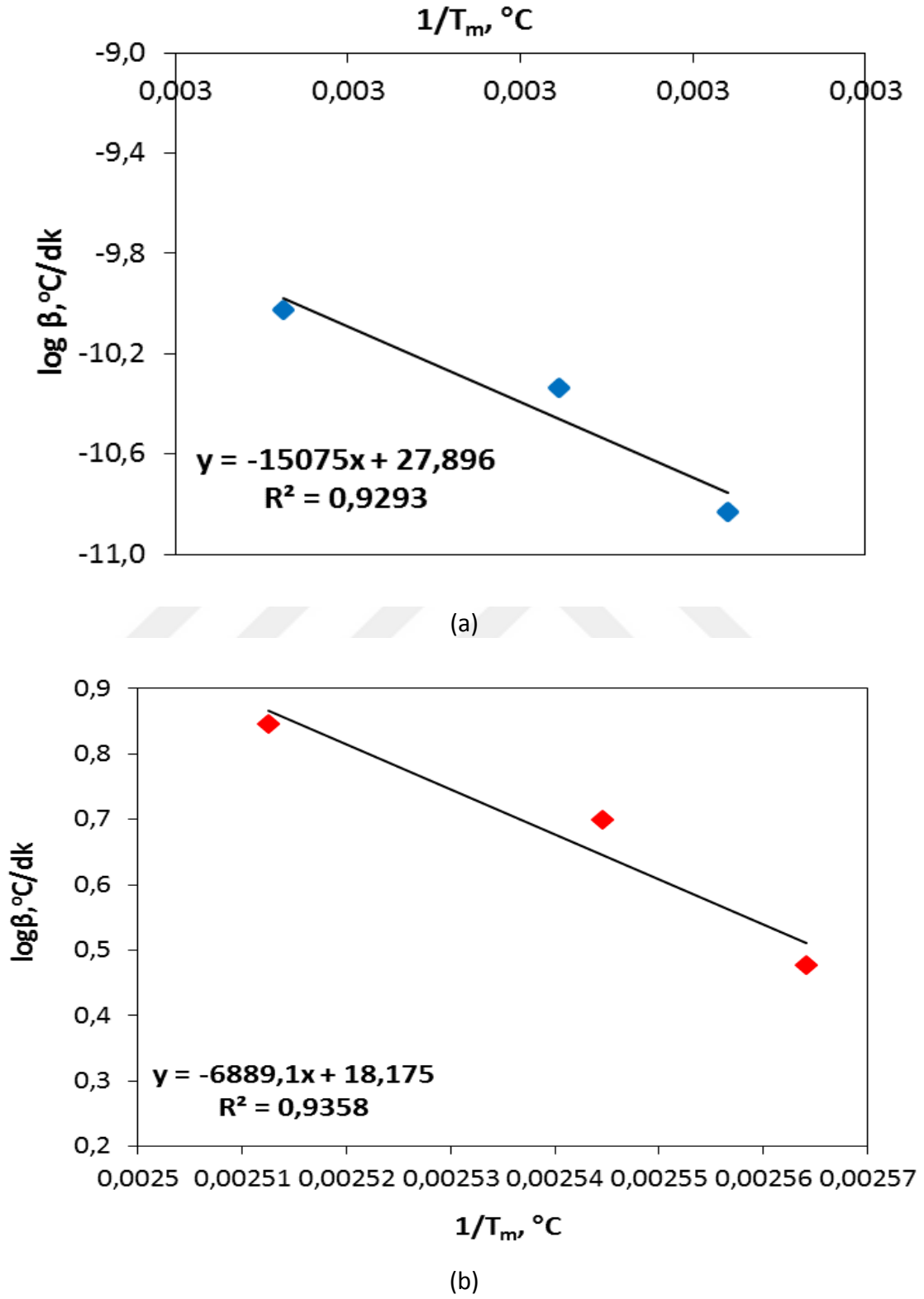
Diğer ısıtma hızlarına ve ağırlık katkı oranlarına ait kompozitlerin karakteristik sıcaklıkları Çizelge 6.4’de detaylı olarak verilmiştir. Katkı oranları arttıkça ekzotermik reaksiyon sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. En düşük birinci hidrojen salınım sıcaklığı ağırlık %80 katkı oranındaki kompozitte görülmesine rağmen ekzotermik ikinci hidrojen salınımı pikinin ve endotermik erime pikinin kaybolması NH_3BH_3 özelliklerinin kaybolduğunu gösterdiğinden optimum katkı oranının ağırlık %50 B_2O_3 olarak belirlenmesi uygun bulunmuştur. Bu sebeple ağırlık %50 B_2O_3 katkı oranı kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kinetik hesaplamaları ile devam edilmiştir.

Çizelge 6.4 Farklı oranlardaki NH_3BH_3 - B_2O_3 kompozitlerinin karakteristik sıcaklık değerleri

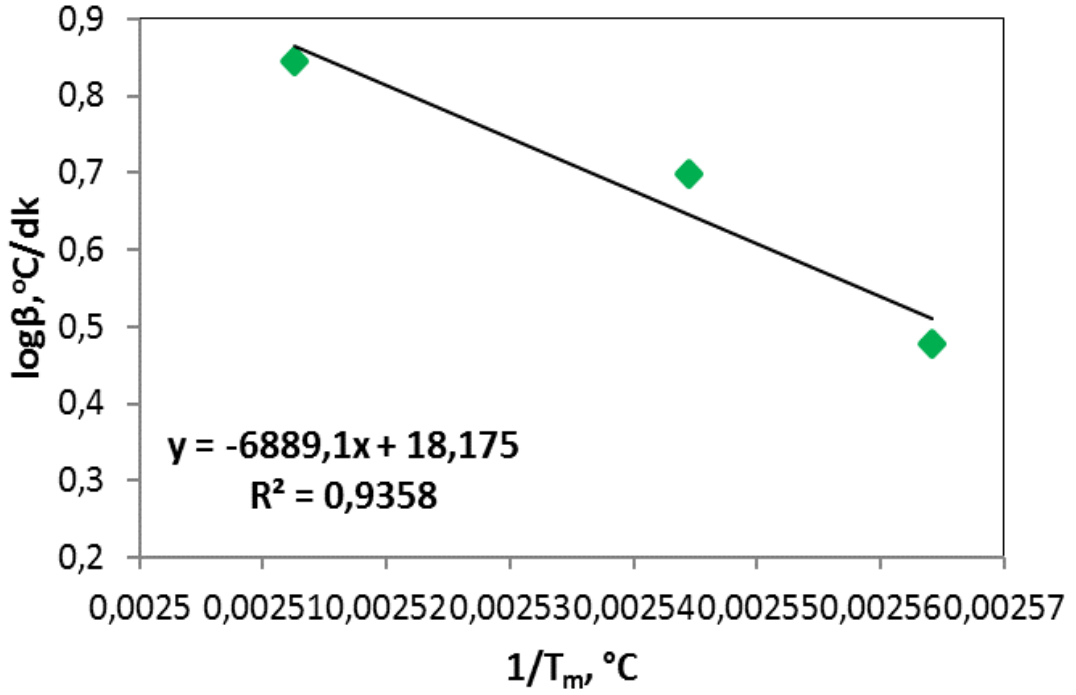
Isıtma Hızı (β , $^{\circ}\text{C} / \text{dk}$)	Katkı Oranı (%)	Reaksiyon Adım	$T_i (^{\circ}\text{C})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$T_s (^{\circ}\text{C})$
3	20	I	112	120	132
		II	132	157	178
	50	I	111	117	129
		II	129	158	173
	80	I	110	113	130
		II	Pik yok	Pik yok	Pik yok
5	20	I	117	122	138
		II	138	159	182
	50	I	117	119	135
		II	135	160	179
	80	I	114	115	129
		II	Pik yok	Pik yok	Pik yok
7	20	I	118	124	141
		II	141	164	189
	50	I	117	125	139
		II	139	164	183
	80	I	113	116	134
		II	Pik yok	Pik yok	Pik yok

Eşitlik 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’de verilen non-izotermal kinetik modelleri temel alınarak ağırlık %50 B_2O_3 katkı oranının optimum olarak belirlendiği kompozit için çizilmiş model grafikleri Şekil 6.11’de verilmektedir. Farklı kinetik modelleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri birbirine yakın değerlerde olup elde edilen sonuçlar saf NH_3BH_3 ’ün aktivasyon enerjileri ile kıyaslandığında spesifik sıcaklık değerlerindeki azalma ile paralel olarak aktivasyon enerjilerin de azaldığı görülmüştür. Böylece NH_3BH_3 termolizindeki

hidrojen salınımı için gerekli olan enerji ihtiyacı katkılandırma ile azaltılarak hidrojen salınım kinetiğinin iyileşmesi sağlanmıştır.



Şekil 6. 11 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri



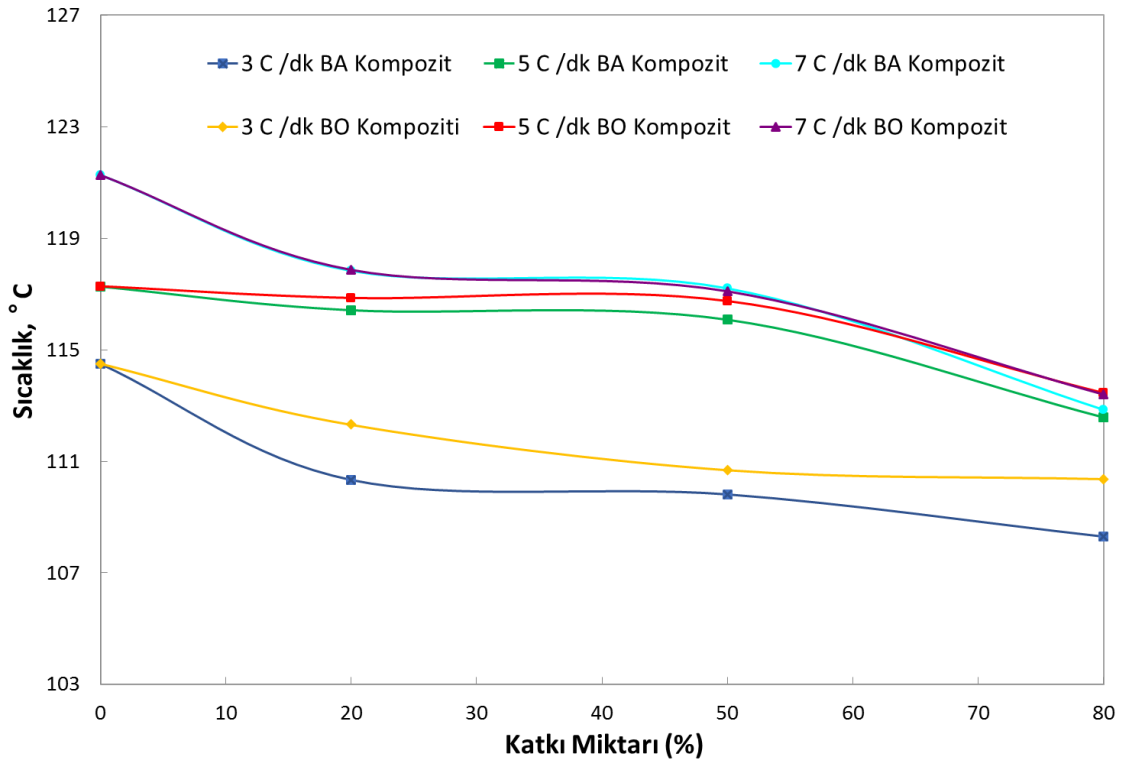
(c)

Şekil 6. 11 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin farklı non-izotermal kinetik modelleri olan (a) Kissenger, (b) Ozawa-Flynn-Wall, (c) ASTM I ve ASTM II'e ait model grafikleri (Devamı)

Ağırlıkça % 50 B_2O_3 katkısı ile hazırlanan $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin birinci hidrojen salınımını temsil eden ekzotermik reaksiyonun için Kissinger, OWF, ASTM I ve II modellerinden elde edilen kinetik doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri sırasıyla 100 101, 101 ve 96 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. B_2O_3 katkısının etkisiyle H_2 salınımı için gereken enerji miktarını düşürmek amaçlandığından literatür ile kıyaslandığında da katkının pozitif etkisi açık bir şekilde görülmektedir [99].

Şekil 6.12'de karşılaştırmalı olarak verilen ağ. farklı oranlarda (%20, %50 ve %80) katkı ile hazırlanan $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin farklı ısıtma hızlarındaki (3, 5 ve 7°C/dk) H_2 çıkış sıcaklığına katkı miktarlarının ve ısıtma hızının etkisi incelendiğinde en belirgin sıcaklık düşüşünün ağ. %50 katkılı bölgede olduğu görülmüştür. Katkıların etkisi incelendiğinde düşük ısıtma hızlarında H_3BO_3 'ün daha etkin olduğu bununla beraber ısıtma hızı artışı ile katkı türünün H_2 salınım sıcaklığına belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. En yüksek orandaki H_2 çıkış sıcaklığındaki azalma %4.10 olarak 3°C/dk 'lık ısıtma hızında olması sebebiyle pratik uygulamalarda non-

izotermal çalışma koşulları altında düşük ısıtma hızlarında H₂ üretimin gerçekleştirilmesi uygundur.

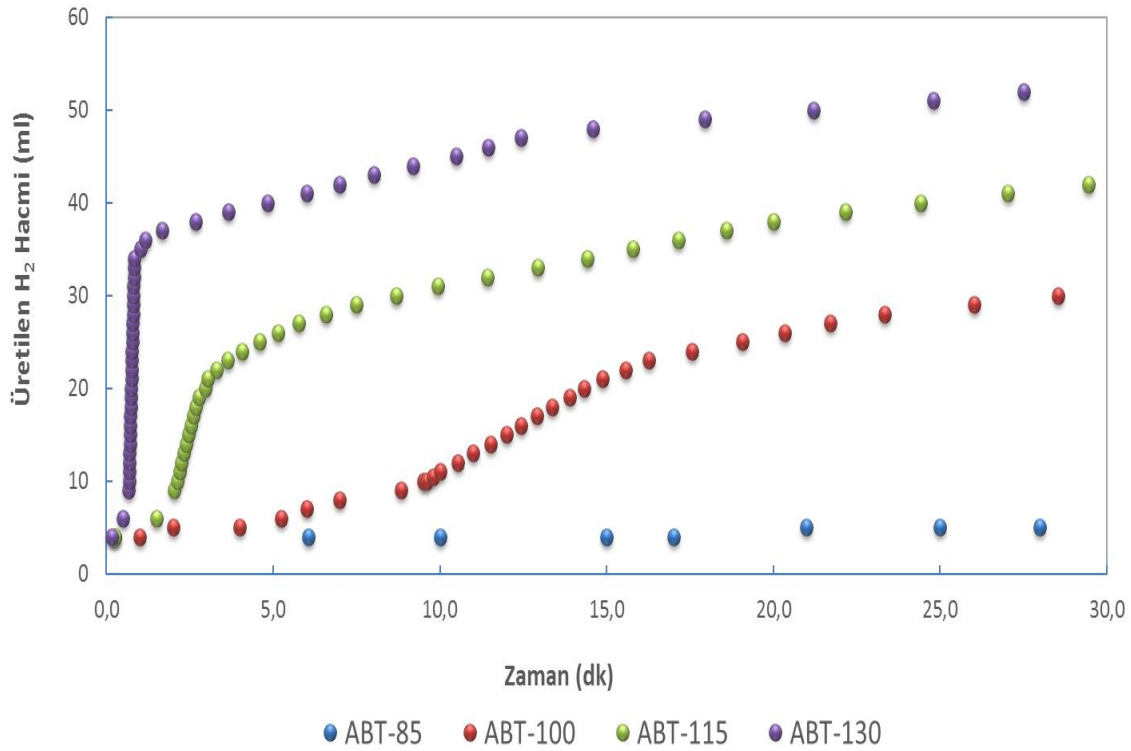


Şekil 6. 12 NH₃BH₃-H₃BO₃ ve NH₃BH₃-B₂O₃ kompozitlerinin farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termoliz reaksiyonlarında H₂ çıkış sıcaklığına katkı miktarlarının etkisi

6.4 Hidrojen Üretimi Amacıyla, Saf NH₃BH₃'ün Termoliz ve Hidrotermoliz Özelliklerinin İncelenmesi

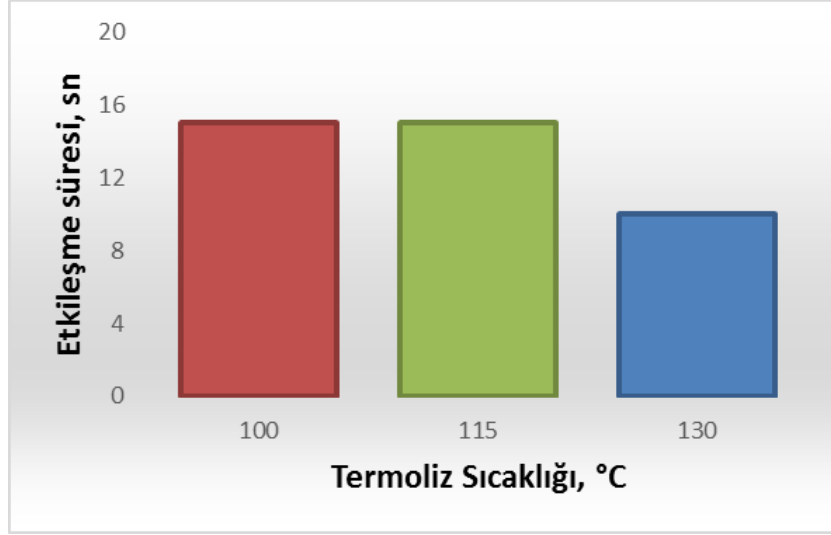
Farklı ısıtma hızlarında (3, 5 ve 7°C/dk) non-izotermal koşullarda gerçekleştirilen saf NH₃BH₃'ün DSC analizleri sonucunda, ilk H₂ salınımının başladığı sıcaklık aralığı 115-121°C ve reaksiyonun maksimum hıza ulaştığı sıcaklık değeri 118-126°C olarak belirlenmiştir. Laboratuvar ölçekli çalışmalar non-izotermal reaksiyon koşullarına göre pilot ölçekli uygulaması daha pratik olan izotermal reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen bu sıcaklık değerleri temel alınarak gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli izotermal hidrojen üretimi çalışmalarının termoliz özelliklerinin incelenmesi amacıyla reaksiyon sıcaklık aralığı 85-130°C olacak şekilde geniş tutulmuş olup reaksiyonlar 85, 100, 115 ve 130°C'lerde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.13’de Saf NH_3BH_3 ’ün belirlenen dört farklı sıcaklıkta termoliz reaksiyonları ile üretilen hacimsel hidrojen gazı miktarlarının zamana karşı çizilen grafiği verilmektedir. 85°C sıcaklıkta termoliz reaksiyonunun başlaması için gereken sıcaklık değerinin altında kalınması sebebiyle herhangi hidrojen gazı üretiminin gerçekleşmediği görülmüştür.



Şekil 6. 13 Saf NH_3BH_3 ’ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde termolizi sonrasında üretilen H_2 Hacmi

Hidrojen gazı üretim verileri kullanılarak, etkileşme süresi Şekil 6.14’te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 85°C’de herhangi bir H_2 üretimi olmadığından etkileşme süresi yoktur. 100°C’de elde edilen veriler incelendiğinde, 15 saniyelik etkileşim sonrası hidrojen gazı salınımının başladığı 30 dakikalık reaksiyon sonunda 1.07 mol hidrojen gazı üretildiği görülmektedir. Termoliz sıcaklığı 15°C arttırıldığında elde edilen hidrojen gazının hacmi %27.91 oranında artmış olup hidrojen gazı miktarı 1.48 mol olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber, 130°C sıcaklıkta ikinci adım reaksiyon başlamış olup elde edilmesi beklenen 2 mol teorik hidrojen gazı miktarının 1.82 mol’ü elde edilmiş olup reaksiyon devam etmektedir.



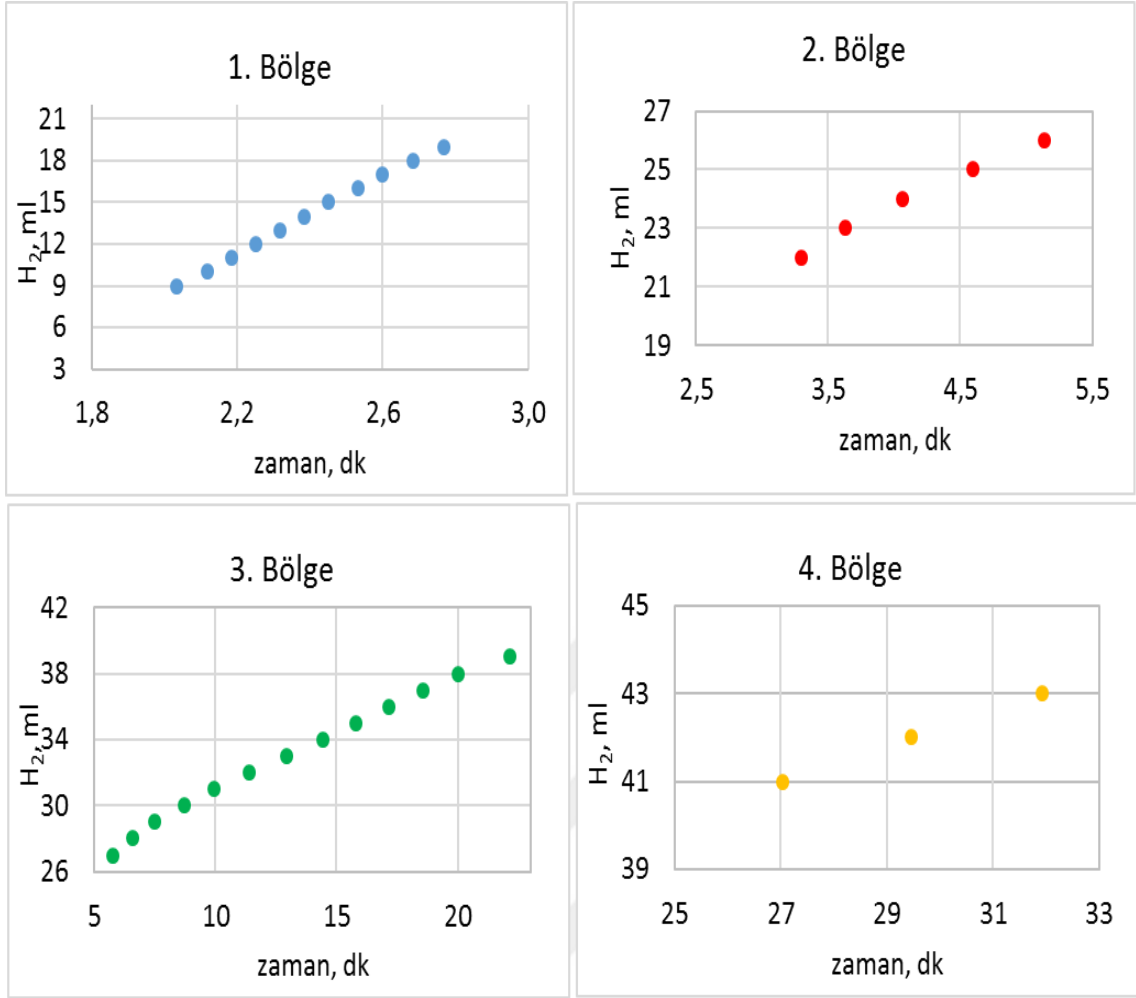
Şekil 6. 14 Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki termolizinin etkileşme süresi

Şekil 6.14'te saf NH_3BH_3 'ün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen termoliz reaksiyonunun etkileşme süresini veren grafik incelendiğinde, termoliz sıcaklığının 100°C 'den 115°C 'ye arttırılmasının etkileşim süresinde herhangi bir değişikliğine neden olmadığı görülmektedir.

Ancak sıcaklık 130°C 'ye çıkartıldığında etkileşim süresinde %33'lük bir azalma meydana gelmektedir. Sıcaklık artışı ile beraber saf NH_3BH_3 'ün yapısında bulunan B-H bağlarında meydana gelen zayıflama ile etkileşim süresinin azalarak termoliz reaksiyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

100 , 115 ve 130°C 'de termoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojen üretim hız bölgeleri grafikleri ayrıntılı olarak incelendiğinde etkileşim süresi sonrası hidrojen gazı salınımının farklı hızlarda gerçekleşmekte olduğu dikkat çekmektedir. 1 eşdeğer mol H_2 üretiminin gerçekleştiği ilk salınım reaksiyonu 115°C 'de meydana gelmektedir.

Bu sebeple, ayrıntılı üretim hız bölgeleri 115°C sıcaklık değerinde incelenmiş olup Şekil 6.15'te verildiği gibidir. Diğer sıcaklıklara ait hız bölgeleri EK-A, A-1'de ayrıntılı olarak verilmektedir.



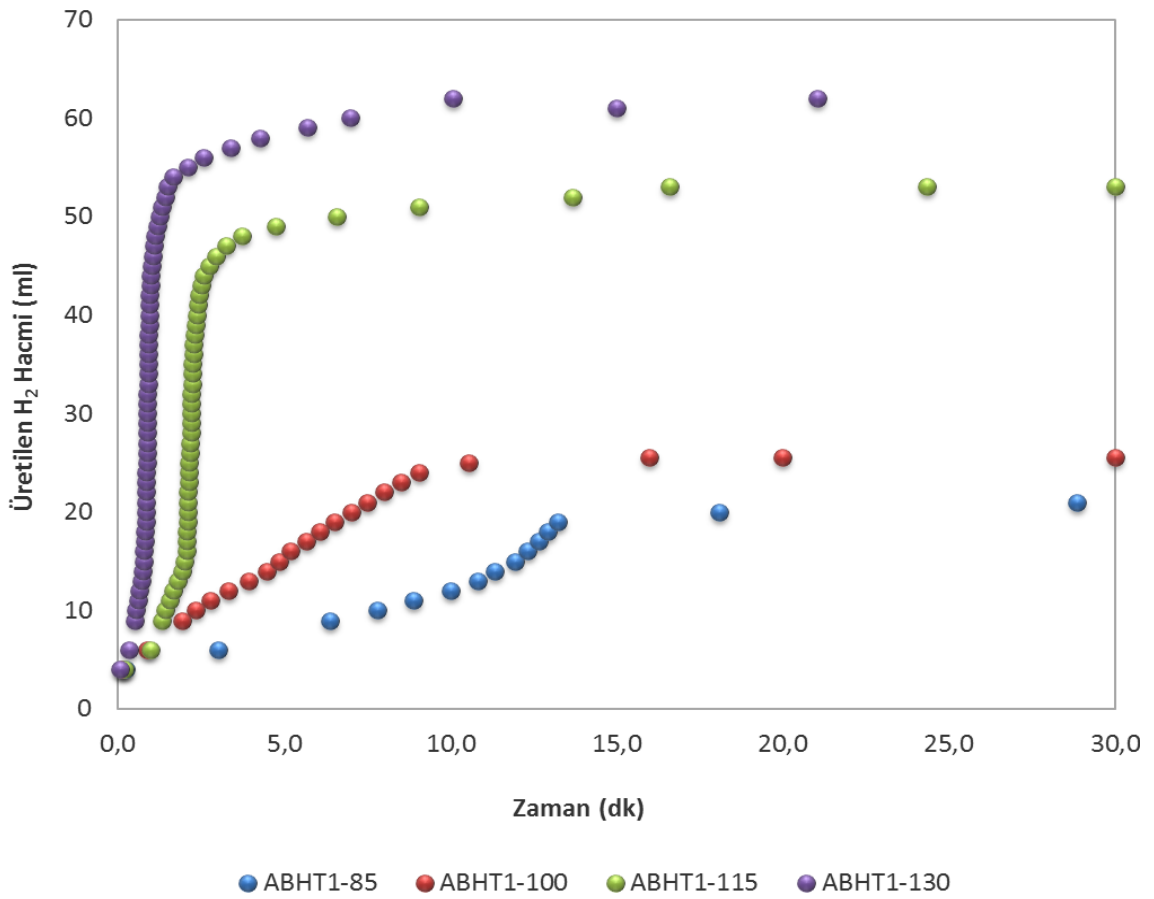
Şekil 6. 15 Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri

115°C 'deki üretim hız bölgeleri incelendiğinde dört farklı hız bölgesinde üretim gerçekleştiği belirlenmiştir. 15 saniye olarak belirlenen ilk etkileşim süresinin ardından birinci bölge olarak belirlenen ilk 3 dakikada hidrojen üretimi $367 \text{ ml H}_2/\text{g NH}_3\text{BH}_3.\text{dk}$ olarak maksimum hızda başlamıştır. İkinci bölge olarak belirlenen 3-5 dakikaları arasında hız $56 \text{ ml H}_2/\text{g NH}_3\text{BH}_3.\text{dk}$ 'ya yavaşlama göstermiştir. Ardından hidrojen üretimi kademeli olarak yavaşlayarak hız değerleri 6-22 dakikaları arasında $19 \text{ ml H}_2/\text{g NH}_3\text{BH}_3.\text{dk}$, 24-30 dakikaları arasında ise iyice yavaşlayarak $11 \text{ ml H}_2/\text{g NH}_3\text{BH}_3.\text{dk}$ hız ile devam etmektedir.

100, 115 ve 130°C 'deki hız bölgeleri incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte reaksiyonun daha kısa sürede hız kazandığı ve daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. 130°C sıcaklıkta bölgeler arası hız değişiminin 100°C 'dekine benzer şekilde olduğu ancak asıl termoliz reaksiyonun gerçekleşmeye başladığı 115°C sıcaklık için reaksiyonun birinci bölgeden

başlayarak maksimum hıza ulaştığı ve daha sonra yavaşlayarak devam ettiği görülmüştür. 130°C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonun ikinci hız bölgesinde gözlemlenen hız artışının sebebi ikinci eşdeğer H_2 çıkışının başlamasıdır.

Laboratuvar ölçekli izotermal hidrojen üretimi çalışmalarının 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun özelliklerinin incelenmesi amacıyla reaksiyon sıcaklıkları 85, 100, 115 ve 130°C'lerde olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.16'da Saf NH_3BH_3 'ün belirlenen dört farklı sıcaklıkta 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları ile üretilen hacimsel hidrojen gazı miktarlarının zamana karşı çizilen grafiği verilmektedir. 85°C sıcaklıkta termoliz reaksiyonunda hidrojen gazı üretimi olmazken 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda suyun etkisiyle az miktarda da olsa H_2 çıkışı başladığı görülmüştür.



Şekil 6. 16 Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında üretilen H_2 Hacmi

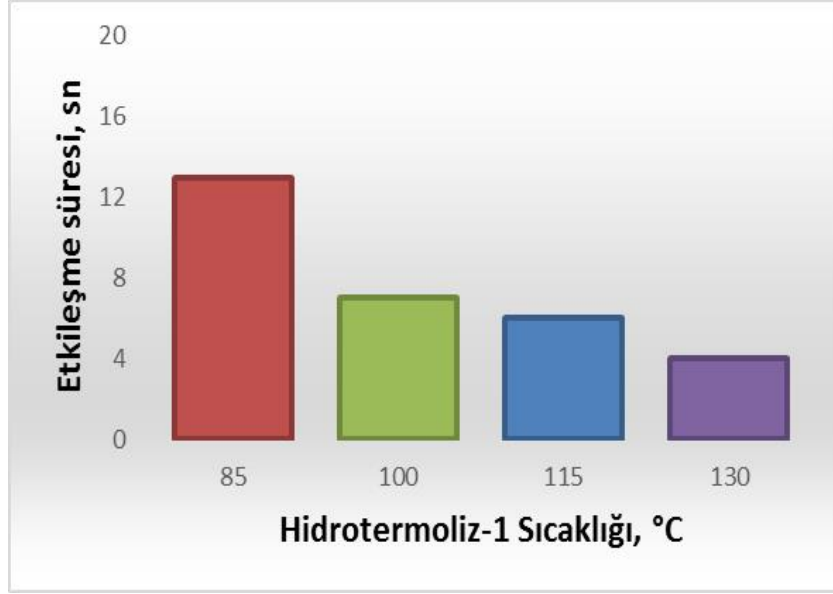
Hidrojen gazı üretim verileri kullanılarak, etkileşme süresi Şekil 6.17’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 85°C’de elde edilen veriler incelendiğinde, 13 saniyelik etkileşim sonrasında hidrojen gazı salınımının başladığı ve 30 dakikalık reaksiyon sonunda 0.72 mol hidrojen gazı üretildiği görülmektedir. 100°C’de elde edilen veriler incelendiğinde, 7 saniyelik etkileşim süresi sonrası hidrojen gazı salınımının başladığı 30 dakikalık reaksiyon sonunda 0.88 mol hidrojen gazı üretildiği görülmektedir. 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sıcaklığı 15°C arttırıldığında ikinci adım reaksiyon başlamış olup elde edilen hidrojen gazının hacmi 2.07 kat artarak hidrojen gazı miktarı 1.82 mol olarak hesaplanmıştır.

130°C sıcaklıkta ikinci adım reaksiyon adımı tamamlanıp üçüncü adıma başlanmış olup elde edilmesi beklenen 3 mol teorik hidrojen gazı miktarının 2.13 mol’ü elde edilmiş ve reaksiyon devam etmektedir. Teorik olarak belirlenen 3 mol hidrojenin üretilmesi için ya daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir.

Şekil 6.17’de Saf NH_3BH_3 ’ün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun etkileşme süresini veren grafik incelendiğinde, 85°C’de 13 saniye, 100°C’de 7 saniye etkileşme süresi olurken, sıcaklık artışıyla birlikte 115 ve 130°C’de etkileşme süreleri sırasıyla 6 ve 4 saniyeye düştüğü görülmüştür.

Sıcaklık artışı ile beraber NH_3BH_3 ’ün yapısında bulunan B-H bağlarında meydana gelen zayıflama ile etkileşim süresinin azalarak 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun termoliz reaksiyonunda olduğu gibi daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür [30].

0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda aynı zamanda yüzeyin ıslatılmasıyla NH_3BH_3 parçacıklarının yüzey tabakasının kısmen çözünmesiyle birlikte polar su molekülleri B-H ve H-N bağlarının da zayıflatma meydana getirdiğinden etkileşim süresi termoliz reaksiyonu ile kıyaslandığında daha kısa sürmüştür. Elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [85].

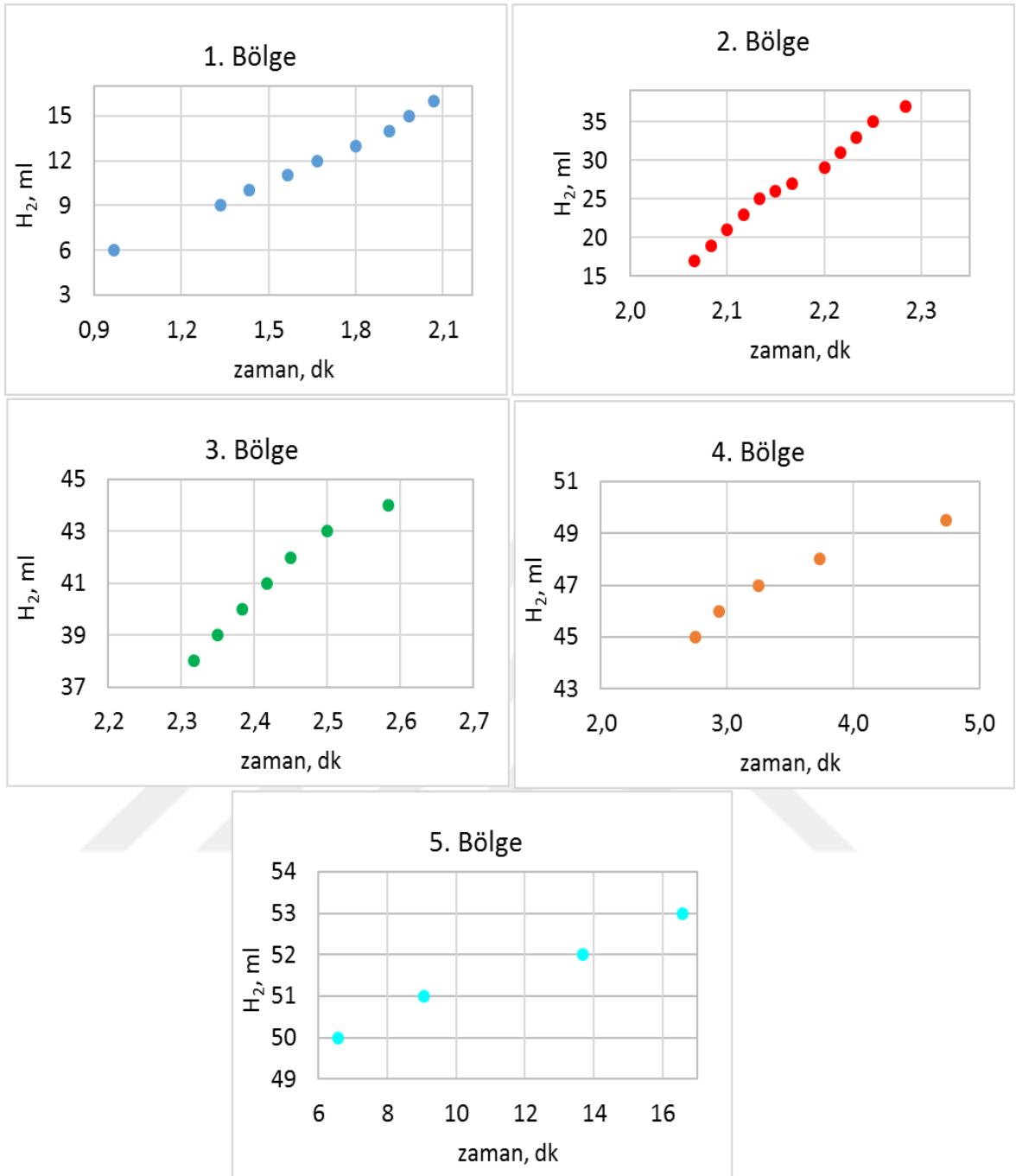


Şekil 6. 17 Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizinin etkileşme süresi

85, 100, 115 ve 130°C'de ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojen üretim hız bölgeleri grafikleri ayrıntılı olarak incelendiğinde etkileşim süresi sonrası hidrojen gazı salınımının farklı hızlarda gerçekleşmekte olduğu dikkat çekmektedir.

85°C'de H_2 üretimi termolizde gerçekleşmezken 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizde başlamış olup reaksiyon asıl olarak 115°C'de hız kazandığı üretim hız bölgeleri incelendiğinde altı farklı hız bölgesinde üretim gerçekleştiği belirlenmiştir. 1 eşdeğer mol H_2 üretiminin gerçekleştiği ilk salınım reaksiyonu 115°C'de meydana gelmektedir.

Bu sebeple, ayrıntılı üretim hız bölgeleri 115°C sıcaklık değerinde incelenmiş olup Şekil 6.18'de hız bölgeleri grafiksel olarak gösterilmektedir. Diğer sıcaklıklara ait hız bölgeleri EK-A, A-2'de ayrıntılı olarak verilmektedir.



Şekil 6. 8 Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki ve $0.038 \text{ g NH}_3\text{BH}_3/0.05 \text{ ml su}$ koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki ve $0.038 \text{ g NH}_3\text{BH}_3/0.05 \text{ ml su}$ koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu beş hız bölgesinden oluşmaktadır. 115°C 'nin birinci bölge olarak belirlenen ilk 2 dakikada hidrojen üretimi başlamış olup hız değeri $234 \text{ ml H}_2/\text{g NH}_3\text{BH}_3.\text{dk}$ olarak hesaplanmıştır.

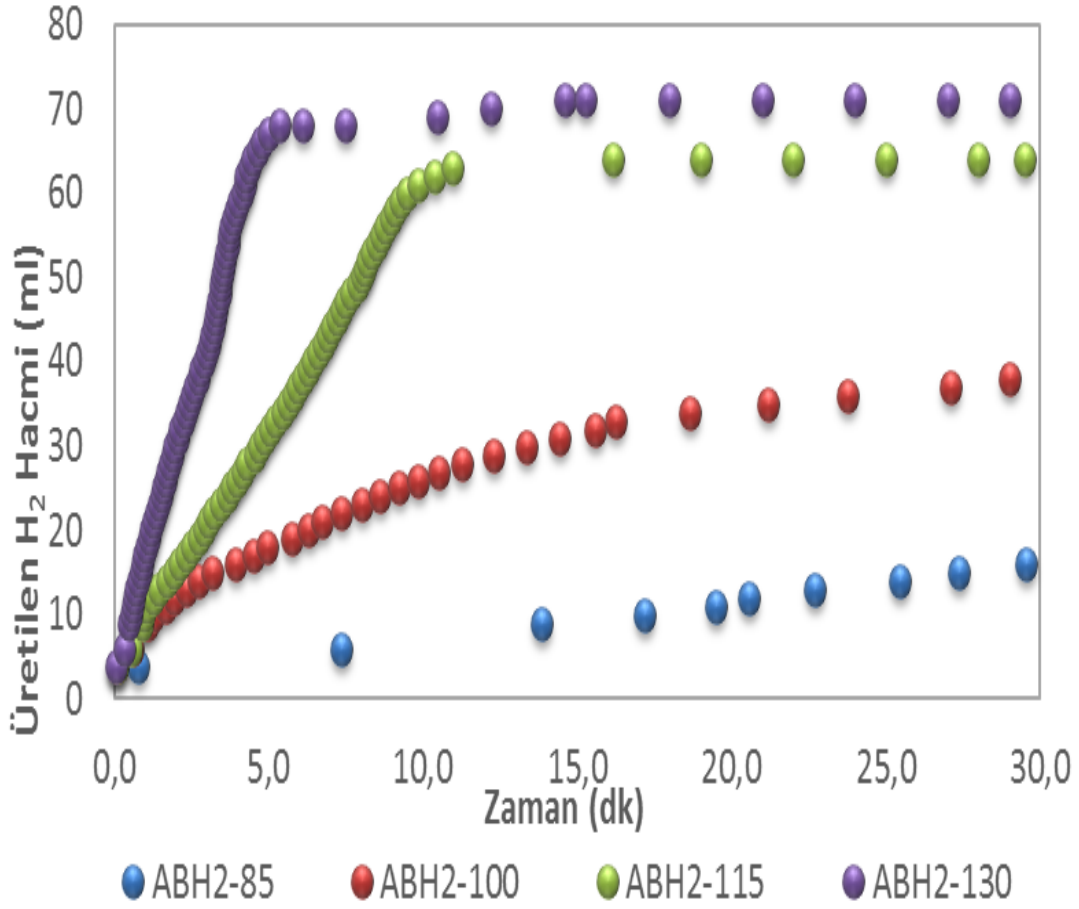
İkinci bölge olarak belirlenen 2-2.5 dakikaları arasında hız 2368 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak maksimum değerdedir. Ardından hidrojen üretimi 2.5-3 dakikaları arasında bir miktar yavaşlayarak 609 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya ulaşmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte reaksiyonun daha kısa sürede ve daha hızlı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki 85 ve 100°C'de gerçekleştirilen hidrotermoliz reaksiyonları 30 dakika sürerken; 115 ve 130°C'de gerçekleştirilen hidrotermoliz reaksiyonlarında 30 dakikaya ulaşmadan H₂ çıkışının bu sıcaklık değerleri için tamamlanmıştır.

85°C'de hidrojen üretiminin başladığı ancak sıcaklığın düşük olması sebebiyle 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu hız ortalamasına bakıldığı zaman oldukça yavaş olduğu görülmüştür.

130°C sıcaklıkta bölgeler arası hız profili değişiminin 100°C'dekine benzer şekilde üçüncü bölge için maksimum hızda olduğu görülmüştür. 115°C sıcaklıktaki termoliz reaksiyonunda üretilen H₂ miktarı ile 115°C sıcaklıktaki ve 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml saf su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda üretilen H₂ miktarı kıyaslandığında %22.97 oranında bir artış olduğu görülmüştür. 130°C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonun üçüncü hız bölgesinde ciddi bir artış olduğu bunun sebebinin de üçüncü eşdeğer H₂ çıkışının başlaması olduğu görülmüştür.

Laboratuvar ölçekli izotermal hidrojen üretimi çalışmalarının 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizin özelliklerinin incelenmesi amacıyla reaksiyon sıcaklıkları 85, 100, 115 ve 130°C'lerde olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

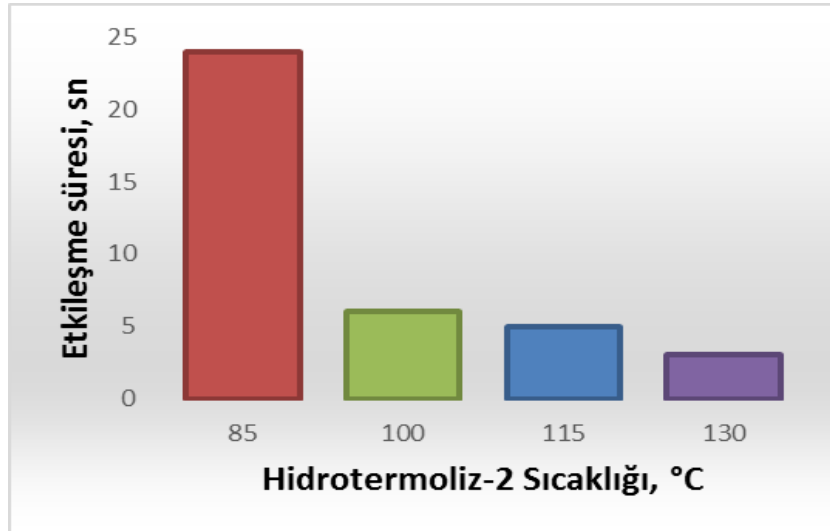
Şekil 6.19'da Saf NH₃BH₃'ün belirlenen dört farklı sıcaklıkta ve 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları ile üretilen hacimsel hidrojen gazı miktarları zamana karşı verilmektedir. 85°C sıcaklıkta termoliz reaksiyonunda hidrojen gazı üretimi olmazken 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda da 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizde olduğu gibi suyun etkisiyle az miktarda da olsa H₂ çıkışı başladığı görülmüştür.



Şekil 6. 19 Saf NH_3BH_3 'ün farklı spesifik sıcaklık değerlerinde ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında üretilen H_2 Hacmi

Hidrojen gazı üretim verileri kullanılarak, etkileşme süresi Şekil 6.20'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 85°C'de elde edilen veriler incelendiğinde, 24 saniyelik etkileşim sonrasında hidrojen gazı salınımının başladığı ve 30 dakikalık reaksiyon sonunda 0.58 mol hidrojen gazı üretildiği görülmektedir. 100°C'de elde edilen veriler incelendiğinde, etkileşim süresinin %75 oranında azalması sonrası hidrojen gazı salınımının başladığı 30 dakikalık reaksiyon sonunda ikinci adım reaksiyonunun da başlayarak 1.31 mol hidrojen gazı üretildiği görülmektedir. 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sıcaklığı 15°C arttırıldığında ikinci adım reaksiyonun tamamlandığı ve üçüncü adım reaksiyona başlandığı görülmüş olup elde edilen hidrojen gazının hacmi %67.94 oranında artarak hidrojen gazı miktarı 2.20 mol olarak hesaplanmıştır. 130°C sıcaklıkta ise yine üçüncü adım reaksiyona devam edilmekte olup elde edilmesi beklenen 3 mol teorik hidrojen gazı miktarının 2.44 mol'ü elde edilmiştir.

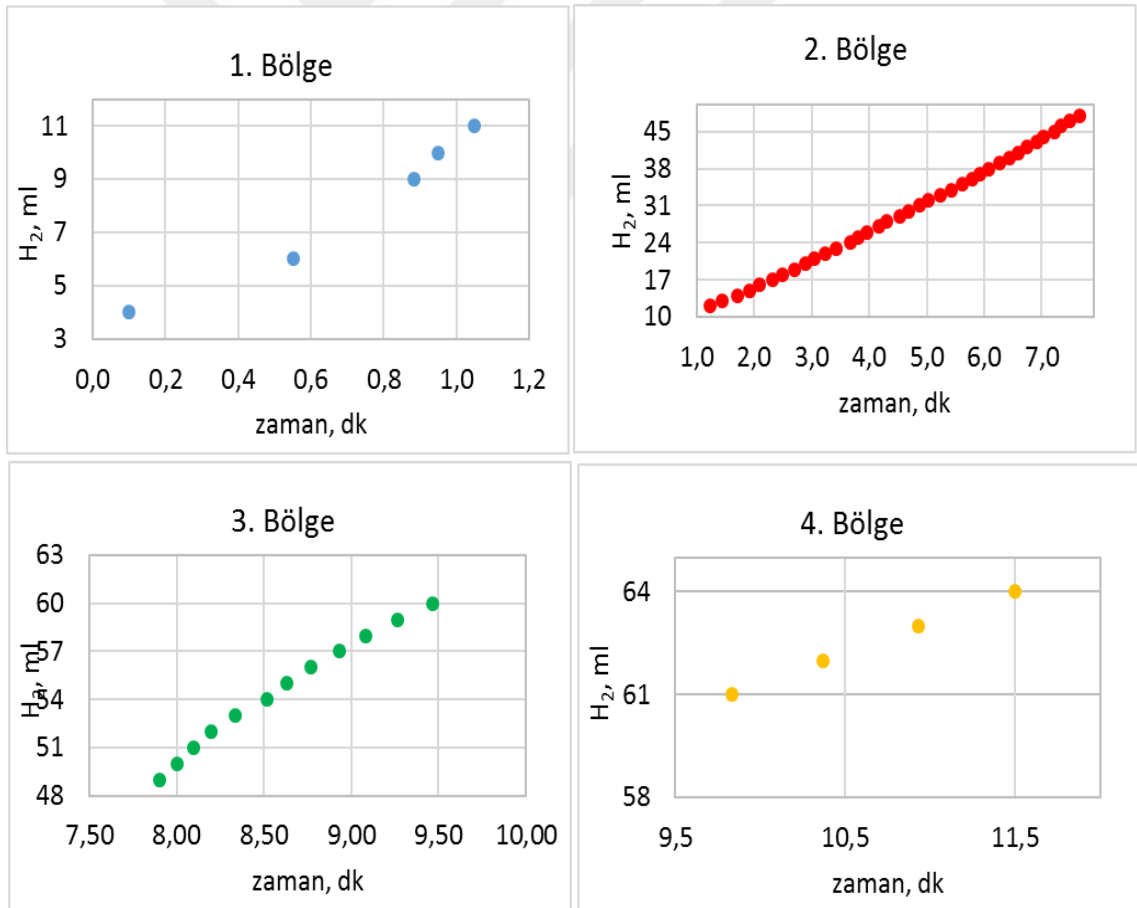
Şekil 6.20’de Saf NH_3BH_3 ’ün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun etkileşme süresini veren grafik incelendiğinde, 85°C’de 24 saniyelik, 100°C’de 6 saniyelik etkileşme süresi olurken, sıcaklık artışıyla birlikte 115 ve 130°C’de etkileşme süresinde giderek azalma görülerek sırasıyla 5 ve 3 saniye olarak ölçülmüştür. Sıcaklık artışı ile beraber NH_3BH_3 ’ün yapısında bulunan B-H bağlarında meydana gelen zayıflama ile etkileşim süresinin azalarak 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun, termoliz ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda olduğu gibi daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür [30]. 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda aynı zamanda yüzeyin ıslatılmasıyla NH_3BH_3 parçacıklarının yüzey tabakasının kısmen çözünmesiyle birlikte polar su molekülleri B-H ve H-N bağlarında da zayıflatma meydana getirdiğinden etkileşim süresi termoliz reaksiyonu ile kıyaslandığında daha kısa sürmüştür. 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile kıyaslandığında etkileşim süreleri benzer olarak meydana gelirken, üretilen H_2 gazı miktarında artış olması da yine ıslanan yüzey tabakasıyla polar su molekülleri ile B-H ve H-N bağlarında zayıflama olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [85].



Şekil 6. 20 Saf NH_3BH_3 ’ün farklı spesifik sıcaklık değerlerindeki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizinin etkileşme süresi

85, 100, 115 ve 130°C'de 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojen üretim hız bölgeleri ayrıntılı olarak incelendiğinde etkileşim süresi sonrası hidrojen gazı salınımının farklı hızlarda gerçekleşmekte olduğu dikkat çekmektedir. 85°C'de H_2 üretimi termolizde gerçekleşmezken 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizde başlamış olup 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolize göre daha yavaş ve %19.44 daha az H_2 üretimi gerçekleştiği görülmüştür. Hidrotermoliz reaksiyonunda kullanılan su miktarının artışı, 85°C'de reaksiyon hızına ve H_2 üretim verimine olumsuz etki yarattığı görülmüştür.

Şekil 6.21'de 115°C'ye ait ayrıntılı hız bölgeleri grafiksel olarak gösterilmektedir. 115°C'deki üretim profili incelendiğinde dört farklı hız bölgesinde üretim gerçekleştiği belirlenmiştir. Diğer sıcaklıklara ait hız bölgeleri EK-A, A-3'de ayrıntılı olarak verilmektedir.



Şekil 6. 21 Saf NH_3BH_3 'ün 115°C'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

115°C'nin birinci bölge olarak belirlenen ilk 1 dakikalık bölgede hidrojen üretim hızı 194 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak maksimum değerdedir. İkinci bölge olarak belirlenen 1-8 dakikaları arasında yavaşlamaya başlamış olup 148 ml H₂/g NH₃BH₃.dk'ya düşmüştür. Ardından hidrojen üretimi üçüncü bölgede 8-10 dakikaları arasında tekrar bir miktar hızlanmış olup hız değeri 184 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak hesaplanmıştır. Son bölge olan dördüncü bölgeyi ifade eden 10-12 dakikaları arasında ise hız değeri 47 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak en yavaş değerdedir.

0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizde yüzeyi nemlendirmek için kullanılan su miktarının 2 katına çıkarılması 85°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda H₂ üretim verimi açısından %19.45 oranında azalmaya neden olmuştur. Bu durum farklı hız bölgelerine ayrılarak incelenen üretim hız bölgelerinde de açık bir şekilde görülmektedir. 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonlarında tüm sıcaklıklar için H₂ üretim hızı, 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonlarına göre daha hızlı meydana gelmiştir.

115 ve 130°C'de gerçekleştirilen 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz ve 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları için 30 dakikaya ulaşmadan H₂ çıkışının bu sıcaklık değerleri için tamamlandığı ve reaksiyona süre olarak devam edilmesine rağmen üretimin gerçekleşmediği görülmüş olup 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda su miktarının arttırılmasının etkisiyle daha fazla miktarda H₂ üretimi gerçekleşmiştir. 85°C'de hidrojen üretiminin başladığı ancak sıcaklığın düşük olması sebebiyle 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu hız ortalamasına bakıldığı zaman 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolize kıyasla daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. 100 °C sıcaklıkta ve 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizde bölgeler arası hız değerlerini karşılaştırdığımızda önce hızlı başlayıp giderek yavaşladığı ancak 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolize kıyasla oldukça yavaş olduğu görülmüştür. Termoliz ve 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz için reaksiyonun ilk eşdeğer H₂ üretiminin gerçekleşmeye başladığı 115°C sıcaklık, 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu için de 100°C'ye doğru kaydığı ancak 0.038 g NH₃BH₃/0.05 ml su koşullarındaki ve 115°C'deki hidrotermolize kıyasla %28.02 oranında daha az H₂ üretildiği görülmüştür. 115°C sıcaklıkta ve 0.038 g NH₃BH₃/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda ise üçüncü eşdeğer H₂

üretiminin başladığı 130°C sıcaklıkta da devam ettiği görülmüştür. 115 ve 130°C 'de gerçekleşen reaksiyonların 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolize göre daha yavaş gerçekleşmesinin su miktarının 2 katına çıkmasının neden olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.5 Saf NH_3BH_3 'ün farklı reaksiyon koşullarında ve farklı sıcaklıklarda üretilen H_2 mol miktarları

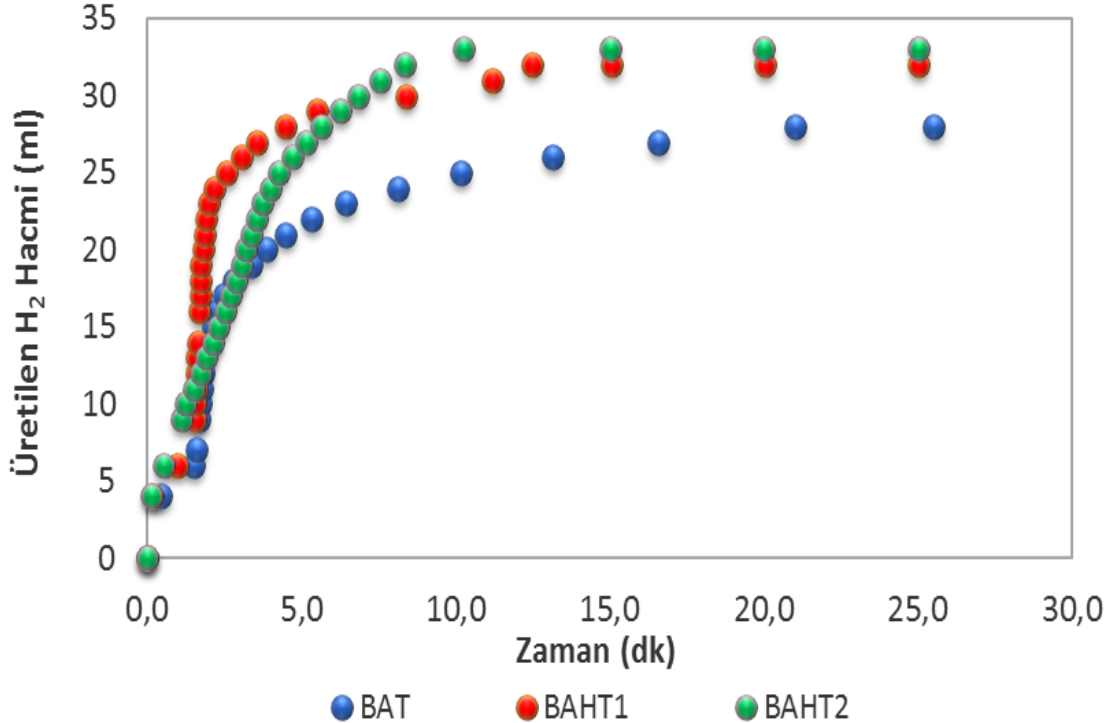
Saf NH_3BH_3 Reaksiyon Koşulları	Reaksiyon Sıcaklıkları, °C / Üretilen H_2 , mol			
	85	100	115	130
Termoliz	-	1.07	1.48	1.82
Hidrotermoliz (0.038 NH_3BH_3 /0.05ml su)	0.72	1.44	1.82	2.13
Hidrotermoliz (0.038 NH_3BH_3 /0.1ml su)	0.58	1.31	2.20	2.44

Sonuç olarak gerçekleştirmiş olduğumuz termoliz ve iki farklı su oranındaki hidrotermoliz laboratuvar ölçekli çalışmalarında elde edilen H_2 mol miktarları Çizelge 6.5'de özetlenmektedir. 85°C'de gerçekleştirilen termoliz reaksiyonunda H_2 üretimi başlamazken iki farklı su oranında gerçekleştirilen hidrotermoliz reaksiyonlarında H_2 üretimi başlamıştır. Termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarını ortamda bulunan su miktarı ve sıcaklık değeri etkilemektedir. Suyun buharlaşma sıcaklığını aşan reaksiyon sıcaklıklarında H_2 üretim miktarı artış göstermektedir. 100°C'yi aşan sıcaklık değerlerinde NH_3BH_3 içinde bulunan 1 mol eşdeğerlikli H_2 gazının tamamı serbest hale geçmiş olup 2 mol eşdeğerlikli H_2 gazının üretimi başlamıştır. 130°C'deki reaksiyon koşullarında ise su miktarının artmasıyla üretilen H_2 gazı miktarı da artış göstererek 2 mol eşdeğerlikli H_2 üretimi tamamlanmış ve 3 mol eşdeğerlikli H_2 üretimi başlamıştır. 3 mol eşdeğerlikli H_2 gazının tamamının serbest kalabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir.

İlk H₂ salınımının başladığı sıcaklık olarak belirlenen 115°C’de gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı koşuldaki hidrotermoliz reaksiyonlarını kıyasladığımızda, aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için reaksiyon ortamında bulunan su miktarı arttıkça üretilen H₂ gazı miktarının da sırasıyla %22.97 ve %48.65 oranında arttığı görülmüştür.

6.5 Hidrojen Üretimi Amacıyla, NH₃BH₃-H₃BO₃ Kompozitinin Termoliz ve Hidrotermoliz Özelliklerinin İncelenmesi

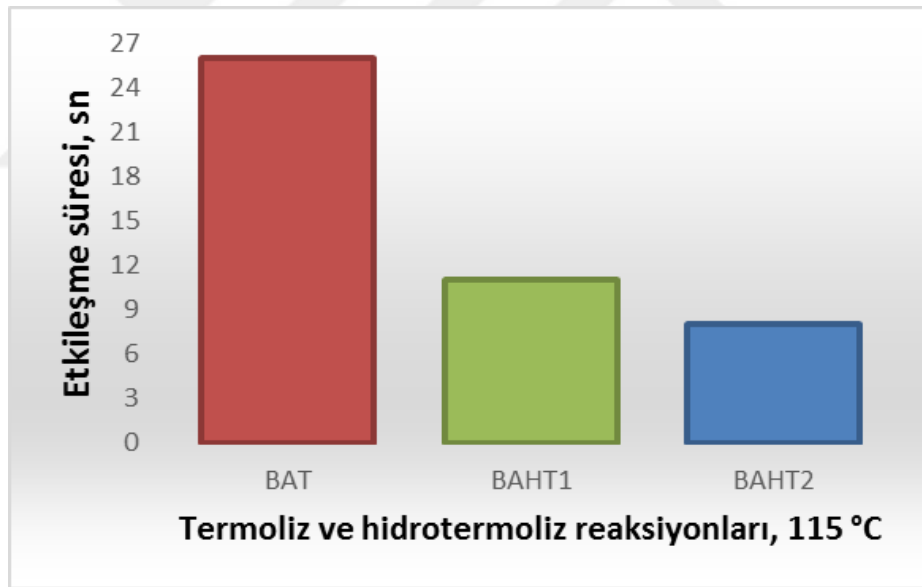
Saf NH₃BH₃ için 85, 100, 115 ve 130°C olmak üzere farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda optimum sıcaklık olarak belirlenen 115°C sıcaklık değeri temel alınarak daha önce kalorimetrik metodla ağ. %50 olarak belirlenmiş katkı oranı ile hazırlanmış NH₃BH₃-H₃BO₃ (AB-BA) kompozitiyle laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.22’de 115°C gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı koşuldaki (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su) hidrotermoliz reaksiyonlarıyla üretilen H₂’nin zamana karşı hacimsel değişim grafiği verilmektedir.



Şekil 6. 22 NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinin 115°C’deki termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonrasında üretilen H₂ hacmi

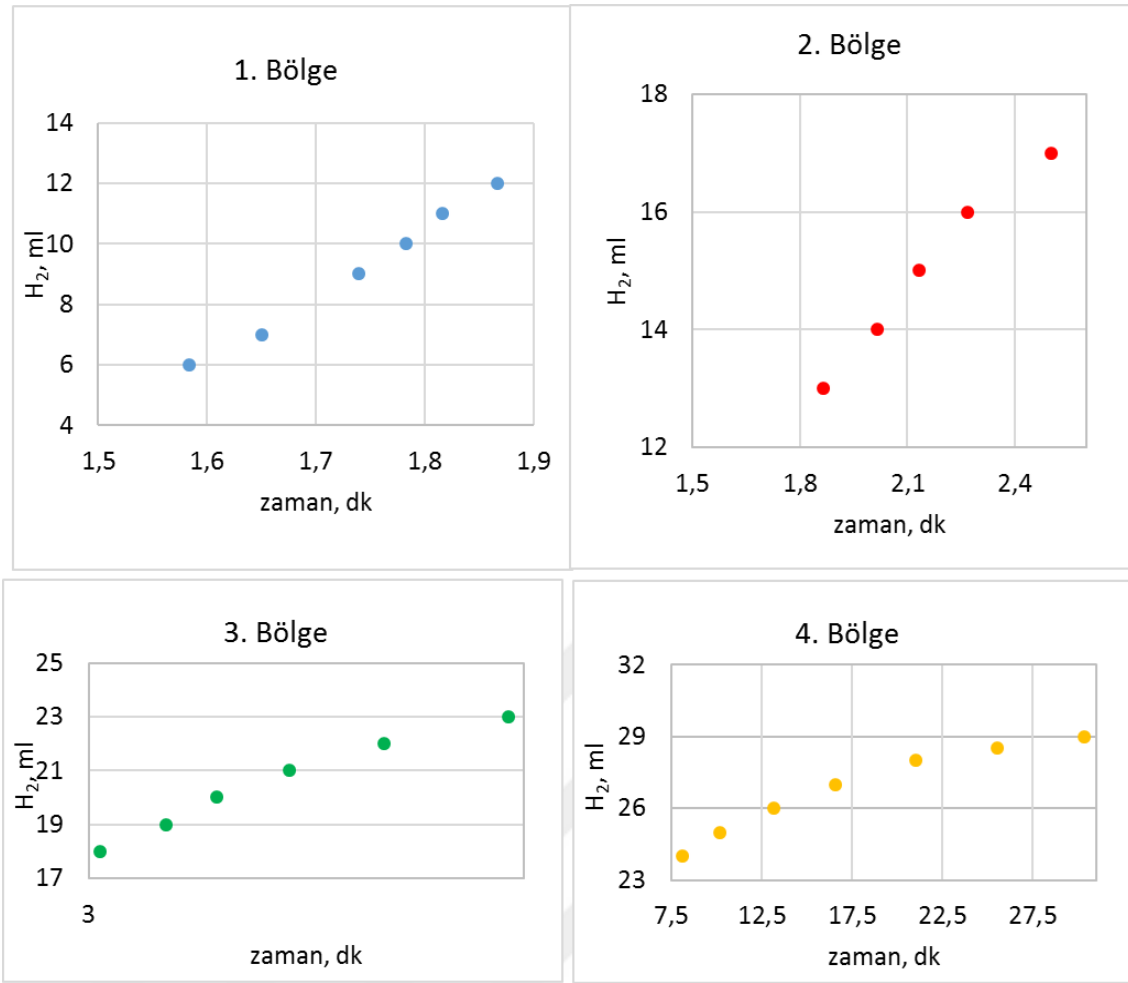
115°C'deki termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarıyla üretilen hacimsel H₂ miktarları 29-33 ml aralığında değişmekle birlikte birbirlerine oldukça yakın değerlerdedir. Kullanılan su miktarı iki katına çıktığında üretilen H₂ hacim miktarında 1 ml'lik bir değişiklik olurken reaksiyon süresi %17.76 oranında kısalmıştır.

115°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı koşuldaki hidrotermoliz reaksiyonlarının hız trendleri benzer özellikte olup birinci bölgede maksimum hızda başlayıp giderek yavaşlamaktadır. Aynı sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda B-H ve H-N bağlarının zayıflamasına suyun etkisi net olarak görülebilmektedir. Reaksiyonlarda kullanılan su miktarı arttıkça etkileşim süresinin azaldığı Şekil 6.23'de görülmüştür. NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinin termoliz reaksiyonunda etkileşim süresi 26 saniye iken 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda %21.74 oranında azalmıştır. 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda ise 8 saniyeye düşmüştür.



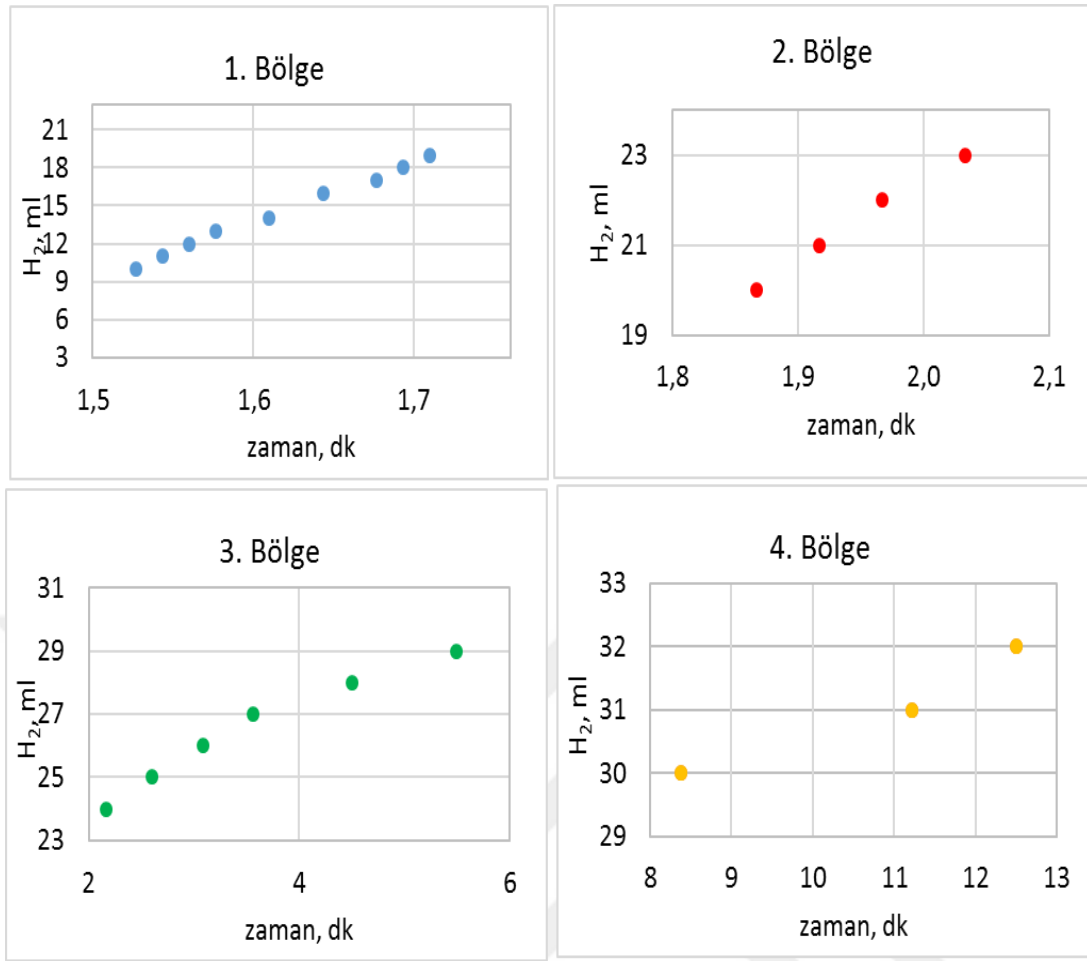
Şekil 6. 23 NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitlerinin 115°C'deki termoliz ve hidrotermolizinin (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) etkileşme süreleri

Bunun sonucunda 115°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarından elde edilen veriler ile NH₃BH₃-H₃BO₃ (AB-BA) kompozitinin termoliz ve hidrotermoliz özellikleri incelendiğinde etkileşim süresi sonrası hidrojen gazı üretiminin farklı hızlarda gerçekleşmekte olduğu görülmüştür. Bu sebeple, H₂ üretimi farklı hız bölgelerine ayrılarak detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 6. 24 NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinin 115°C'deki termoliz reaksiyonunun hız bölgeleri

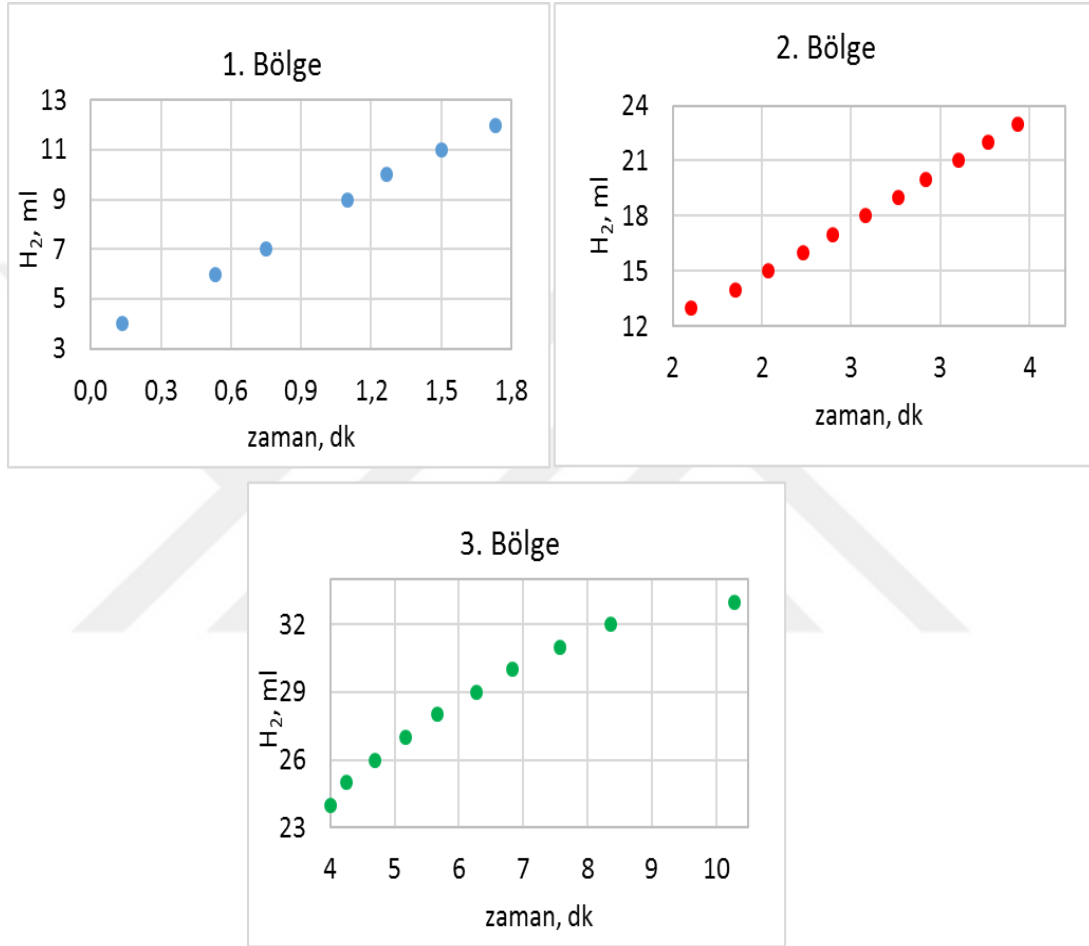
Şekil 6.24'de NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinin 115°C'de gerçekleştirilen termoliz reaksiyonuna ait dört farklı bölgeden oluşan ayrıntılı hız bölgeleri grafiksel olarak gösterilmektedir. 115°C'de gerçekleştirilen termoliz reaksiyonu için birinci bölge olarak belirlenen ilk 2 dakikada hidrojen üretim hızı 1144 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak maksimum değerdedir. İkinci bölge olarak belirlenen 2-4 dakikaları arasında hız yavaşlamaya başlamış olup 341 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya ulaşmıştır. Ardından hidrojen üretimi 5-19 dakikaları arasında daha da yavaşlayarak hız değeri 72 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya düşmüştür. 24-30 dakikaları arasındaki son bölge olan dördüncü bölgede ise hız minimum değer olan 12 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak hesaplanmıştır. Bu farklı hız bölgelerinden de anlaşılacağı gibi 115°C'de termoliz reaksiyonu ile H₂ üretimi hızlı bir şekilde başlayıp yavaşlayarak devam etmiştir.



Şekil 6. 25 NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun hız bölgeleri

Şekil 6.25'de 115°C'de ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonuna ait dört, Şekil 6.26'da 115°C'de ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonuna ait üç farklı hız bölgelerinin grafiksel olarak ayrıntıları gösterilmektedir. Şekil 6.25'de grafiksel olarak gösterilen 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu birinci bölgeden başlayarak maksimum hıza ulaşmış olup giderek yavaşlayarak H₂ üretimi devam etmiştir. 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu için birinci bölge olarak belirlenen ilk 1.75 dakikada hidrojen üretim hızı 2467 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak maksimum değerdedir. İkinci bölge olarak belirlenen 1.82-2 dakikalrı arasında hız azalmaya başlamış olup ani bir yavaşlama 952 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya ulaşmıştır. Ardından hidrojen üretimi 2-6 dakikalrı arasında daha da yavaşlayarak hız değeri 78 ml H₂/g NH₃BH₃.dk'ya düşmüştür. 8-13 dakikalrı arasındaki son bölge olan

dördüncü bölgede ise hız minimum değer olan 24 ml H_2/g $NH_3BH_3.dk$ olarak hesaplanmıştır. Bu farklı hız bölgelerinden de anlaşılacağı gibi $115^\circ C$ 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml saf su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile H_2 üretimi hızlı bir şekilde başlayıp yavaşlayarak devam etmiştir. Termoliz reaksiyonunda, 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonuna göre hız %43.42 oranında daha yavaş gerçekleşmiştir.



Şekil 6. 26 $NH_3BH_3-H_3BO_3$ kompozitinin $115^\circ C$ 'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunun hız bölgeleri

Şekil 6.26'da grafiksel olarak gösterilen $115^\circ C$ 'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu, termoliz ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidortermolize göre daha kısa sürede tamamlanmış olup 30 dakika süreyle reaksiyona devam edilmesine rağmen H_2 üretiminin devam etmediği görülmüştür. $115^\circ C$ 'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu için birinci bölge olarak belirlenen ilk 1.73 dakikada hidrojen üretim hızı 269 ml H_2/g $NH_3BH_3.dk$ olarak maksimum değerdedir. İkinci bölge olarak belirlenen 1.90-

3.73 dakikaları arasında hız bir miktar daha artmış olup 292 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya ulaşmıştır. Ardından son bölge olarak belirlenen üçüncü bölgede ise hızda ani bir yavaşlama gerçekleşerek 78 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak hesaplanmıştır.

Termoliz ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları benzer hız akışına sahip olarak daha hızlı gerçekleşirken, su miktarının 2 kat artmasıyla 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu 6 kat daha yavaş gerçekleşmiştir. Böylece H₃BO₃ katkısının termoliz reaksiyonları için daha uygun olması sebebiyle ıslanan yüzey tabakasıyla polar su molekülleri ile B-H ve H-N bağlarında zayıflama oluşturmaya rağmen kullanılan su miktarı iki katına çıkarıldığında negatif etki yaratmakta olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.6 NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinin 115°C'deki ve farklı reaksiyon koşullarında üretilen H₂ mol miktarları

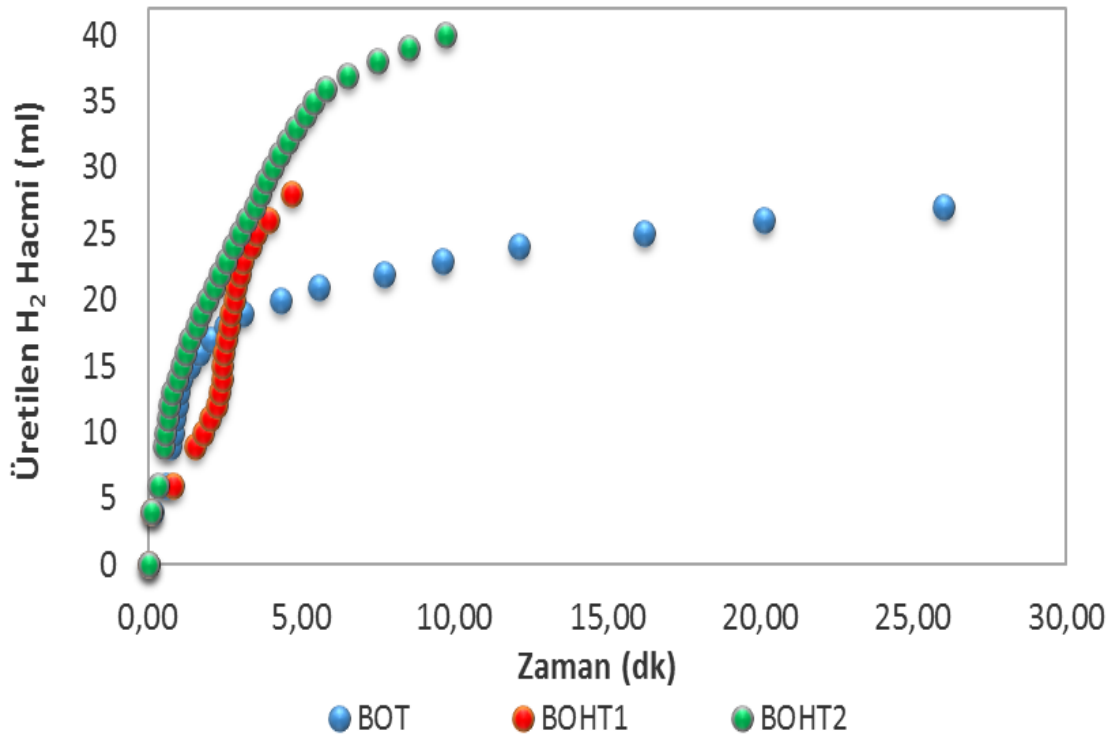
NH ₃ BH ₃ - H ₃ BO ₃ Kompoziti Reaksiyon Koşulları	115°C'deki Üretilen H ₂ , mol
Termoliz	2.00
Hidrotermoliz (0.038 kompozit/0.05ml su)	2.20
Hidrotermoliz (0.038 kompozit/0.1ml su)	2.27

Sonuç olarak 115°C'de NH₃BH₃-H₃BO₃ kompoziti ile laboratuvar ölçekli izotermal olarak gerçekleştirdiğimiz termoliz ve iki farklı su oranındaki hidrotermoliz çalışmalarında elde edilen H₂ mol miktarları Çizelge 6.6'da özetlenmektedir. Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı su oranındaki hidrotermoliz reaksiyonlarında H₂ üretimi ortamda bulunan su miktarından pozitif olarak etkilenecek artmaktadır. Suyun buharlaşma sıcaklığını aşan reaksiyon sıcaklıklarında H₂ üretim miktarı artış göstermektedir. 115°C'de gerçekleşen termoliz reaksiyonu ile 2 mol eşdeğerlikli H₂ gazı serbest kalırken, ortama su eklendiğinden kompozit içinde bulunan 2 mol eşdeğerlikli H₂ gazının tamamı serbest hale geçmiş olup 3 mol eşdeğerlikli H₂ gazının üretimine başlanmıştır. Reaksiyon ortamında kullanılan su miktarının 2 katına çıkarılması ile H₂ üretim veriminde %3'lük bir artış sağlanırken reaksiyon hızının 6 kat yavaşlaması sebebiyle en uygun reaksiyon koşulu

olarak 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu belirlenmiştir.

6.6 Hidrojen Üretimi Amacıyla, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Kompozitinin Termoliz ve Hidrotermoliz Özelliklerinin İncelenmesi

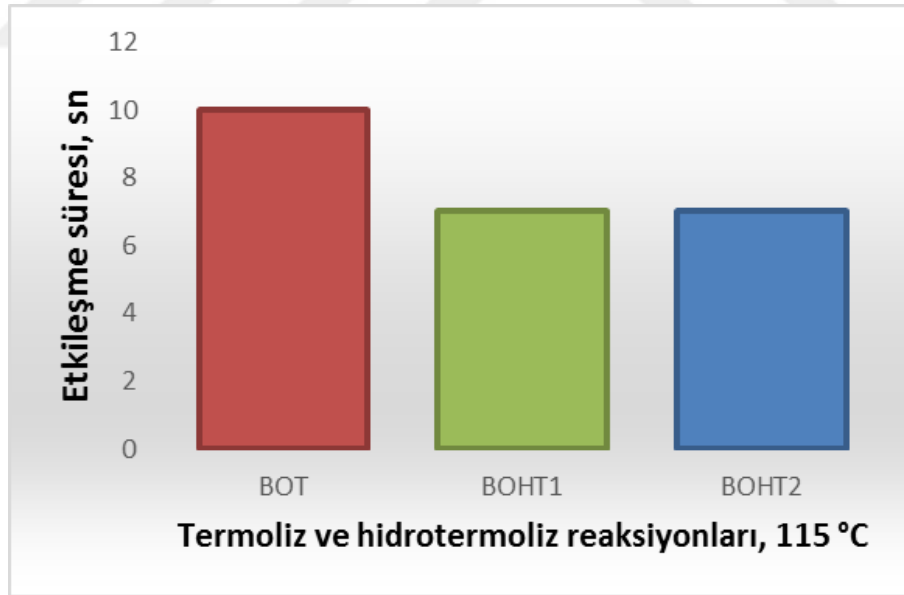
Saf NH_3BH_3 için 85, 100, 115 ve 130°C olmak üzere farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda optimum sıcaklık olarak belirlenen 115°C sıcaklık değeri temel alınarak daha önce kalorimetrik metodla ağ. %50 olarak belirlenmiş katkı oranı ile hazırlanmış $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (AB-BO) kompozitiyle laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.27’de 115°C gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı koşuldaki (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su) hidrotermoliz reaksiyonlarıyla üretilen H_2 ’nin zamana karşı hacimsel değişim grafiği verilmektedir.



Şekil 6. 27 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C’deki termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonrasında üretilen H_2 hacmi

Termoliz, hidrotermoliz reaksiyonları ile üretilen hacimsel H₂ miktarları 27.5-40 ml aralığında değişmektedir. Kullanılan su miktarı arttıkça hacim miktarında termoliz ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları karşılaştırıldığında 0.5 ml'lik bir artış olurken, termoliz ile 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu karşılaştırıldığında %45.45'lık bir hacimsel artış görülmüştür.

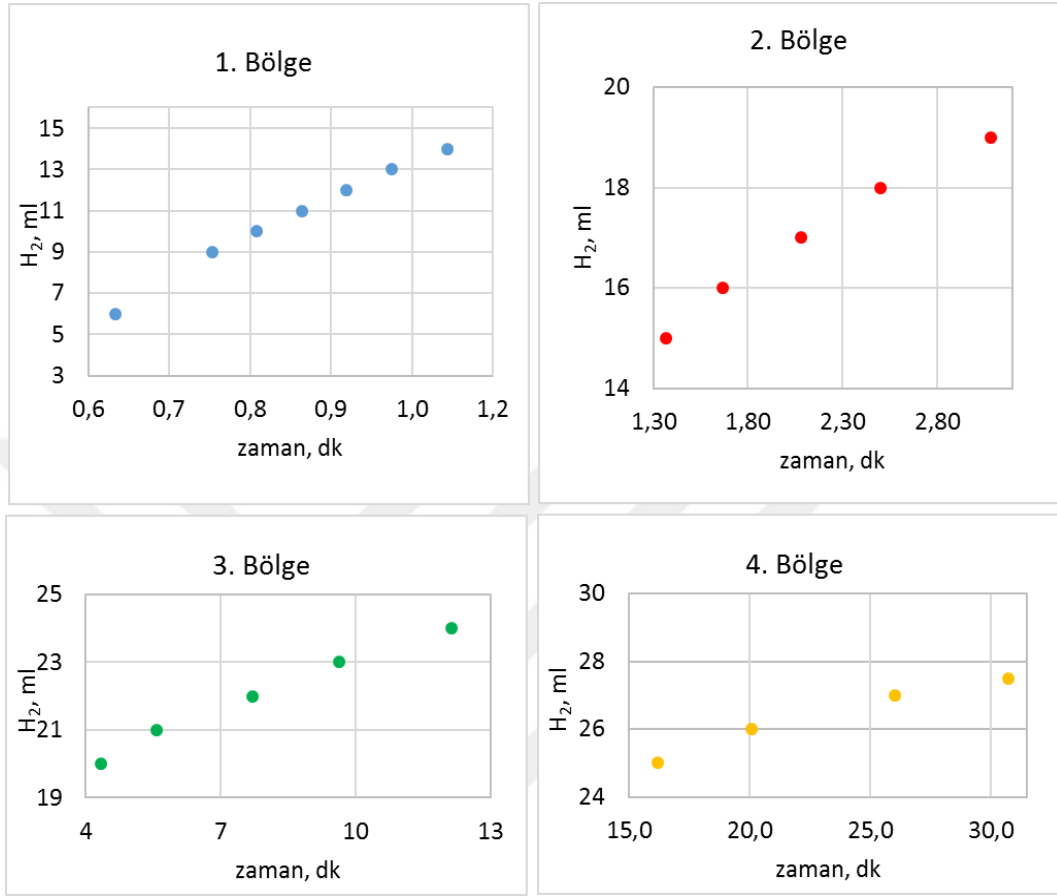
115°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı koşuldaki hidrotermoliz reaksiyonlarının hız trendleri benzer özellikte olup ilk iki bölgede maksimum hızda başlayıp giderek yavaşlamaktadır. Aynı sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda B-H ve H-N bağlarının zayıflamasına suyun etkisi net olarak görülebilmektedir. Reaksiyonlarda kullanılan su miktarı arttıkça etkileşim süresinin azaldığı Şekil 6.28'de görülmüştür. NH₃BH₃-B₂O₃ kompozitinin termoliz reaksiyonunda etkileşim süresi 10 saniye iken 0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonlarında %29.41 oranında azalmıştır. 0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonlarında su miktarının artmasının etkileşim süresine herhangi bir etkisi olmamıştır.



Şekil 6. 28 NH₃BH₃-B₂O₃ kompozitlerinin 115°C'deki termoliz ve hidrotermolizinin (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) etkileşme süreleri

Bunun sonucunda 115°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarından elde edilen veriler ile NH₃BH₃-B₂O₃ (AB-BO) kompozitinin termoliz ve hidrotermoliz özellikleri incelendiğinde

etkileşim süresi sonrası hidrojen gazı üretiminin farklı hızlarda gerçekleşmekte olduğu görülmüştür. Bu sebeple, H_2 üretimi farklı hız bölgelerine ayrılarak detaylı olarak incelenmiştir.



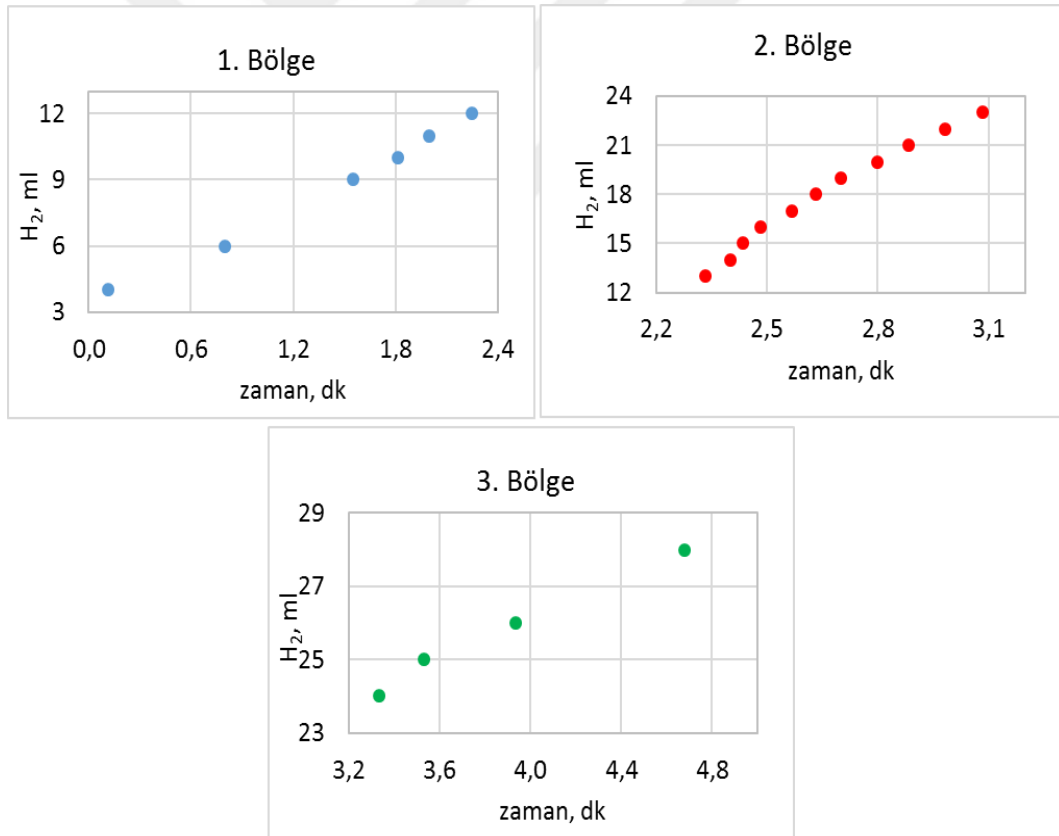
Şekil 6. 29 $NH_3BH_3-B_2O_3$ kompozitinin $115^\circ C$ 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri

Şekil 6.29'da $115^\circ C$ 'de $NH_3BH_3-B_2O_3$ kompoziti için gerçekleşen termoliz reaksiyonuna ait dört farklı bölgeden oluşan ayrıntılı hız bölgeleri grafiksel olarak gösterilmektedir. $115^\circ C$ 'de gerçekleştirilen termoliz reaksiyonu için birinci bölge olarak belirlenen ilk 1 dakikada hidrojen üretim hızı $843 \text{ ml } H_2/g \text{ } NH_3BH_3.dk$ olarak maksimum değerdedir. İkinci bölge olarak belirlenen 1-3 dakikalıkları arasında hız bir miktar yavaşlamaya başlamış olup $122 \text{ ml } H_2/g \text{ } NH_3BH_3.dk$ 'ya ulaşmıştır. Ardından hidrojen üretimi 4-12 dakikalıkları arasında daha da yavaşlayarak hız değeri $26 \text{ ml } H_2/g \text{ } NH_3BH_3.dk$ 'ya düşmüştür. 16-30 dakikalıkları arasındaki son bölge olarak belirlenen dördüncü bölgede ise hız minimum değer olan $9 \text{ ml } H_2/g \text{ } NH_3BH_3.dk$ olarak hesaplanmıştır. Bu hız bölgelerinden de

anlaşılabileceği gibi 115°C’de termoliz reaksiyonu ile H₂ üretimi hızlı bir şekilde başlayıp yavaşlayarak devam etmiştir.

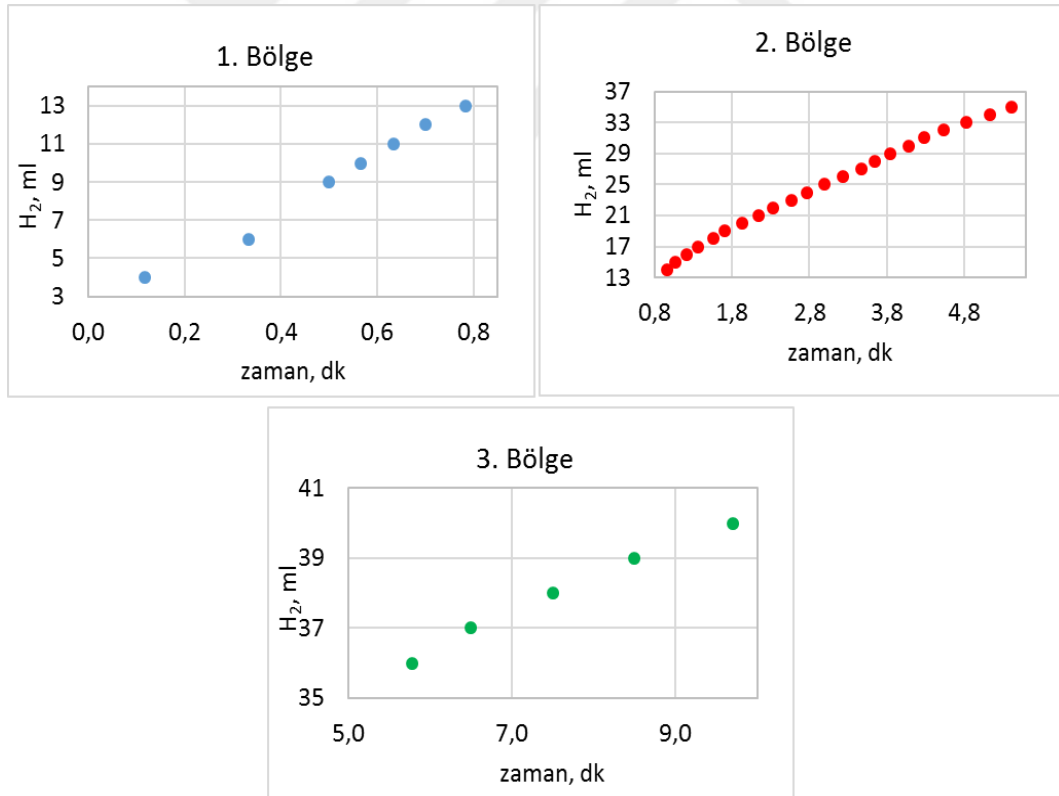
Şekil 6.30’da 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonuna ait, Şekil 6.31’de de 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonuna ait 115°C’de gerçekleşen üçer hız bölgesinden oluşan grafikler ayrıntıları gösterilmektedir.

115°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termoliz ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonlarının hız grafikleri benzer özellikte olup birinci bölgede hızlı başlayıp giderek azalan bir hız dağılımı sergilemektedirler. 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda ise önce 199 ml H₂/g NH₃BH₃.dk ile orta hızda başlayıp, hızlanıp daha sonra tekrar yavaşlama meydana gelmiştir. Aynı sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda B-H ve H-N bağlarının zayıflamasına suyun etkisi net olarak görülebilmektedir.



Şekil 6. 30 NH₃BH₃-B₂O₃ kompozitinin 115°C’deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

Şekil 6.30'da grafiksel olarak gösterilen 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu toplam üç bölgeden oluşmaktadır. H₂ üretiminin en hızlı gerçekleştiği ilk iki bölge temel alındığında 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda, termoliz reaksiyonuna göre hız %7.42 oranında daha yavaş devam etmesine rağmen NH₃BH₃-H₃BO₃ kompozitinde olduğu kadar hızlar arasında ciddi farklar görülmemiştir. 115°C'de ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu için birinci bölge olarak belirlenen ilk 2 dakikada hidrojen üretimi orta hızda başlamış olup hız değeri 199 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak hesaplanmıştır. İkinci bölge olarak belirlenen 2-3 dakikalığı arasında hız 3.49 kat artarak 695 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya ulaşmıştır. Ardından hidrojen üretimi 3-5 dakikalığı arasında tekrar yavaşlayarak hız değeri 150 ml H₂/g NH₃BH₃.dk 'ya düşmüştür. Bu hız bölgelerinden de anlaşılacağı gibi 115°C'de ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile H₂ üretimi orta hızda başlamış, hızlanmış ve tekrar yavaşlayarak devam etmiştir.



Şekil 6. 31 NH₃BH₃-B₂O₃ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

Şekil 6.31’de grafiksel olarak gösterilen 115°C’deki 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu, termoliz reaksiyonuna göre %67.67 oranında azalarak daha kısa sürmüş olup 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolize göre yaklaşık 2 kat daha uzun sürede tamamlanmıştır. 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermolizde 30 dakika süreyle reaksiyona devam edilmesine rağmen H₂ üretimlerinin devam etmediği görülmüştür. 115°C’deki ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu için birinci bölge olarak belirlenen ilk 1 dakikada hidrojen üretimi maksimum hızda olup hız değeri 743 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak hesaplanmıştır. İkinci bölge olarak belirlenen 1-5 dakikaları arasında hız bir miktar azalmış olup 246 ml H₂/g NH₃BH₃.dk ’ya ulaşmıştır. Ardından son bölge olarak belirlenen 5-10 dakikaları arasındaki üçüncü bölgede ise hızda ani bir yavaşlama gerçekleşerek 53 ml H₂/g NH₃BH₃.dk olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.7 NH₃BH₃-B₂O₃ kompozitinin 115°C’deki ve farklı reaksiyon koşullarında üretilen H₂ mol miktarları

NH ₃ BH ₃ - B ₂ O ₃ Kompoziti Reaksiyon Koşulları	115°C’deki Üretilen H ₂ , mol
Termoliz	1.89
Hidrotermoliz (0.038 kompozit/0.05ml su)	1.93
Hidrotermoliz (0.038 kompozit/0.1ml su)	2.75

Sonuç olarak 115°C’de NH₃BH₃-B₂O₃ kompoziti ile laboratuvar ölçekli izotermal olarak gerçekleştirdiğimiz termoliz ve iki farklı su oranındaki hidrotermoliz çalışmalarında elde edilen H₂ mol miktarları Çizelge 6.7’de özetlenmektedir. Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen termoliz ve iki farklı su oranındaki hidrotermoliz reaksiyonlarında H₂ üretimi ortamda bulunan su miktarından pozitif olarak etkilenecek artmaktadır. Suyun buharlaşma sıcaklığını aşan reaksiyon sıcaklıklarında H₂ üretim miktarı artış göstermektedir. 115°C’de gerçekleşen termoliz ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları ile 2 mol eşdeğerlikli H₂ gazının büyük bir kısmı serbest kalırken, ortama 2 kat su eklenerek 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki

hidrotermoliz reaksiyonu gerçekleştirilen kompozitte bulunan 2 mol eşdeğerlikli H_2 gazının tamamı serbest hale geçmiş olup 3 mol eşdeğerlikli H_2 gazının üretimine başlanmıştır. Reaksiyon ortamında kullanılan su miktarının 2 katına çıkarılması ile H_2 üretim hızları arasında büyük farklar olmamaktadır. Ancak aynı koşullar altında ağ. %50 H_3BO_3 katkısı ile hazırlanmış kompozitlerle gerçekleştirilen H_2 üretim verimine göre %12.27 daha az miktarda ve hızına göre %73.84 daha yavaş H_2 üretimi gerçekleştirildiğinden H_3BO_3 'ün katkı olarak kullanılması daha uygundur.

Çizelge 6.8 Saf NH_3BH_3 'ün ve kompozitlerinin $115^\circ C$ 'de ve farklı reaksiyon koşullarında en hızlı bölgelerinin hız değerleri

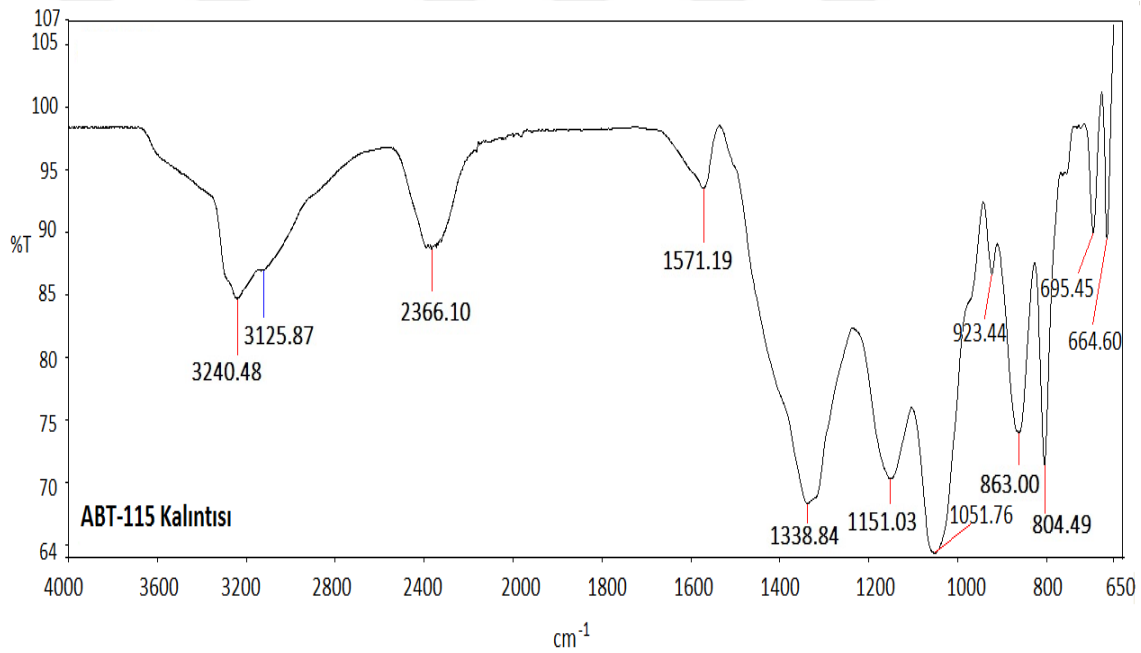
Reaksiyon Koşulları	Reaksiyon Hızı, (ml H_2 /g NH_3BH_3 .dk)		
	Saf NH_3BH_3	NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompoziti	NH_3BH_3 - B_2O_3 kompoziti
Termoliz	212	742	483
Hidrotermoliz (0.038 NH_3BH_3 /0.05ml su)	1489	1709	447
Hidrotermoliz (0.038 NH_3BH_3 /0.1ml su)	175	281	495

Çizelge 6.8 incelendiğinde, en hızlı H_2 gazı üretiminin ağ. %50 H_3BO_3 katkılı NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitinin 0.038 NH_3BH_3 /0.05ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonuyla gerçekleştiği görülmektedir. H_3BO_3 katkısı ile reaksiyon hızının B_2O_3 katkısına göre çok daha hızlı arttırdığı dikkat çekmektedir. B_2O_3 katkısı ile gerçekleştirilen termoliz ve farklı koşullardaki hidrotermoliz reaksiyonlarının en hızlı bölgelerinin hız değerleri birbirine oldukça yakındır. NH_3BH_3 - H_3BO_3 ve NH_3BH_3 - B_2O_3 kompozitleri genel olarak karşılaştırıldığında da en fazla üretimin NH_3BH_3 - B_2O_3 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile 2.75 mol olduğu gözlemlenmiştir. Ancak kullanılan Lewis asit özellikli her iki katkı da termoliz koşullarında daha etkin olması ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonunda kullanılan su miktarının fazla olmasından kaynaklı tercih edilmemiştir.

6.7 NH_3BH_3 , $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Kompozitlerinin Termolizi ve Hidrotermolizi Sonucu Oluşan Kalıntının Yapısal Karakterizasyonu

Saf NH_3BH_3 , $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin termoliz ve iki farklı koşuldaki hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda H_2 üretimi sonrasında elde edilen kalıntılar FT-IR ve XRD teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Karşılaştırma yapabilmek için saf NH_3BH_3 'ün de kompozitlerle aynı sıcaklık olan 115°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonlarının kalıntıları seçilmiştir. 0.038 g kompozit ve $\text{NH}_3\text{BH}_3/0.1$ ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen kalıntısı su içinde çözünmüş halde bulunmaktadır. Bu çözeltiden suyun uzaklaştırılmasıyla elde edilecek kalıntının kristal özellikleri değişeceği için bu tez çalışması kapsamında sadece katı halde elde edilen kalıntıların yapısal karakterizasyonu incelenmiştir.

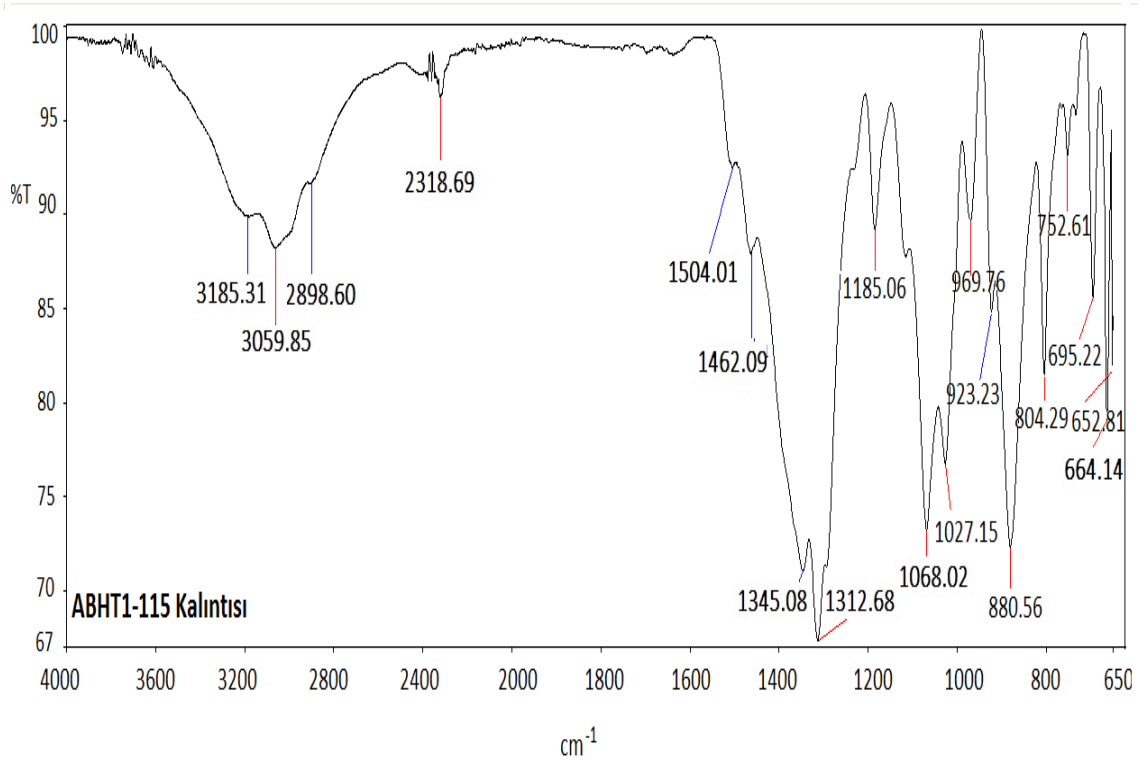


Şekil 6. 32 Saf NH_3BH_3 'ün termolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (ABT-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu

Şekil 6.32'de Saf NH_3BH_3 'ün termoliz reaksiyonu sonrasında elde edilen kalıntının (ABT-115 kalıntısı) FT-IR spektrumu verilmiştir. Saf NH_3BH_3 'ün N-H, B-H ve B-N bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri ile ABT-115 kalıntısının bant bölgeleri kıyaslandığında, benzer dalga sayısı aralığında karakteristik gerilme, bükülme ve eğilme bant bölgelerinin aynı olduğu tespit edilmiştir. $3240.48\text{-}3125.87\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin N-H gerilme bandını, 2366.10 cm^{-1} 'deki pikin B-H gerilme bandını, 1571.19 cm^{-1} 'deki pikin N-H eğilme bandını,

1338.84 cm^{-1} 'deki pikin N-H bükülme bandını, 1151.03-1051.76 cm^{-1} aralığındaki piklerin B-H eğilme bandını, 923.44-863.00 cm^{-1} aralığındaki pikler B-N düzlem dışı bandını oluşturmaktadır.

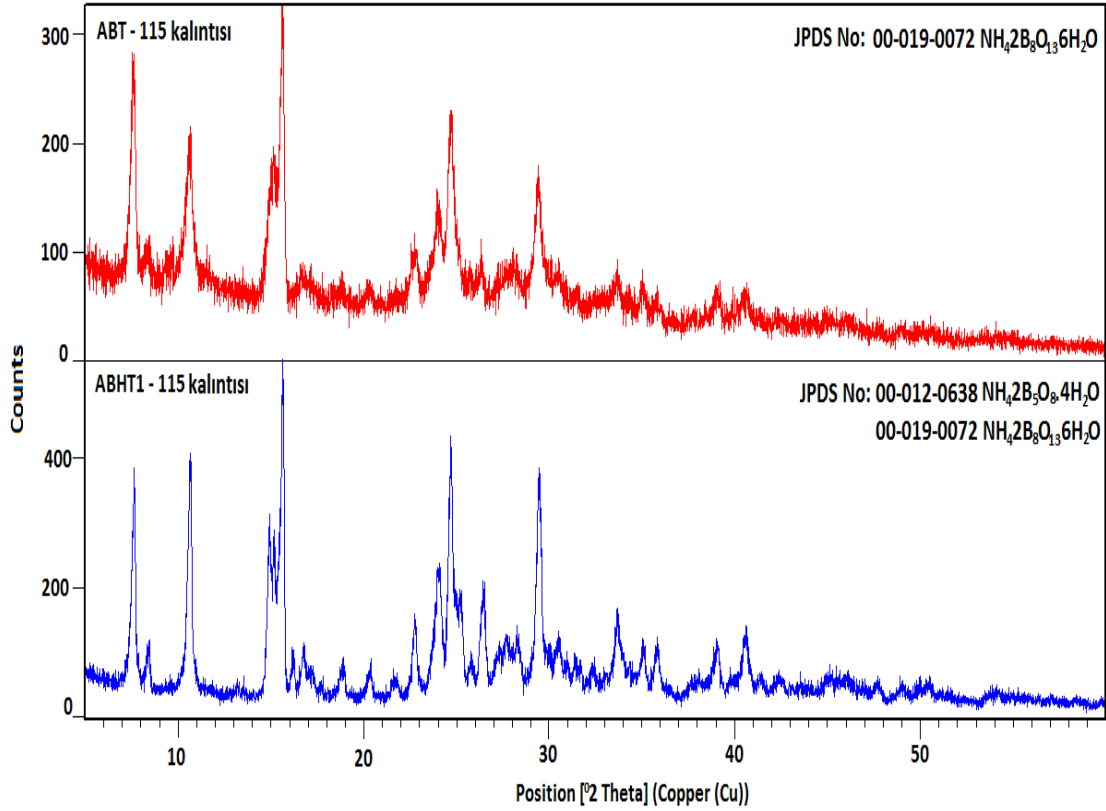
FT-IR spektrumundan da belirlendiği gibi saf NH_3BH_3 'ün 115°C'deki termoliz reaksiyonu ile H_2 üretiminin başladığı ancak ABT-115 kalıntısının hala bir miktar daha hidrojen içerdiği görülmektedir. FT-IR analizleri ile yapılan H_2 üretimi hacimsel ve mol hesaplamaları uyum içerisindedir.



Şekil 6. 33 Saf NH_3BH_3 'ün 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (ABHT1-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu

Şekil 6.33'de Saf NH_3BH_3 'ün 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntının (ABHT1-115 kalıntısı) FT-IR spektrumu verilmiştir. Saf NH_3BH_3 'ün N-H, B-H ve B-N bağlarını temsil eden kırmızı ötesi bant bölgeleri ile ABHT1-115 kalıntısının bant bölgeleri kıyaslandığında, benzer dalga sayısı aralığında karakteristik gerilme, bükülme ve eğilme bant bölgelerinin aynı olduğu tespit edilmiştir. 3185.31-2898.60 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilme bandını, 2318.69 cm^{-1} 'deki pikin B-H gerilme bandını, 1504.01 cm^{-1} 'deki pikin N-H eğilme bandını, 1345.08 cm^{-1} 'deki pikin N-H bükülme bandını, 1185.06-1068.02 cm^{-1} aralığındaki piklerin B-H eğilme bandını, 923.23-880.56 cm^{-1} aralığındaki pikler B-N düzlem dışı bandını oluşturmaktadır. FT-IR

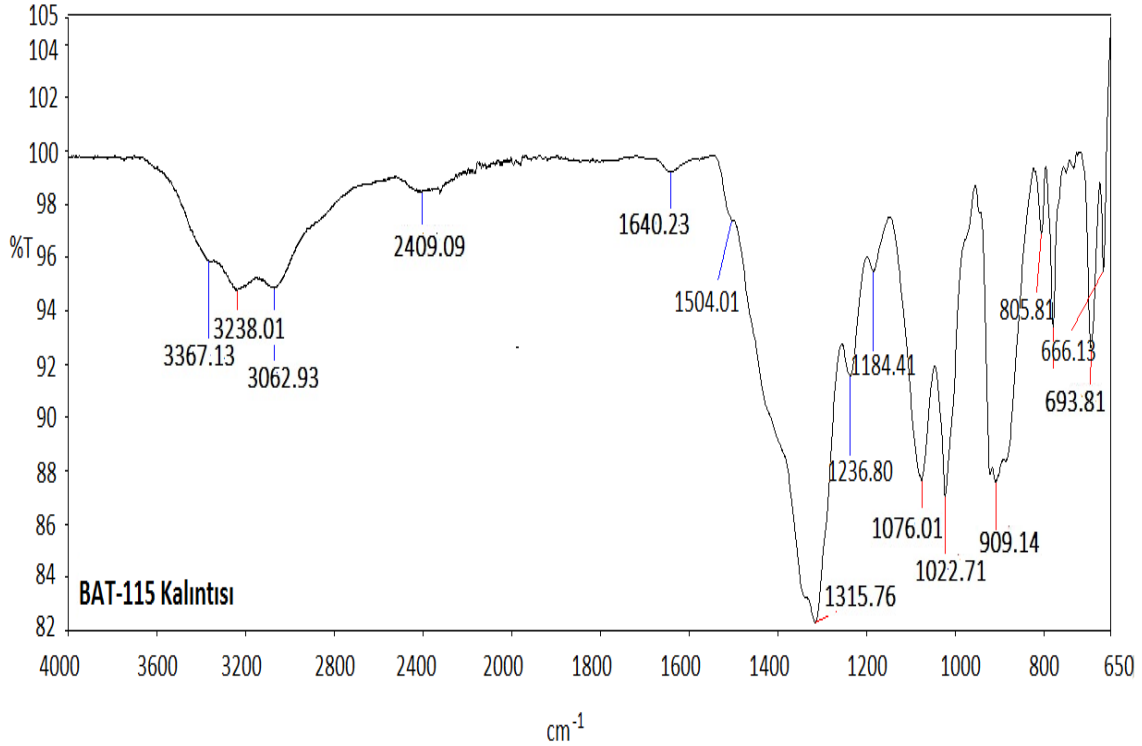
spektrumundan da anlaşıldığı gibi saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile H_2 üretiminin başladığı ancak ABHT1-115 kalıntısının hala bir miktar daha hidrojen içerdiği görülmektedir. FT-IR analizleri ile yapılan H_2 üretimi hacimsel ve mol hesaplamaları uyum içersindedir.



Şekil 6. 34 Saf NH_3BH_3 'ün termolizi ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntılara (ABT-115 ve ABHT1-115 kalıntıları) ait XRD diyagramı

$0-60^\circ$ arasında değişen diffraksiyon açılarında kaydedilmiş Şekil 6.34'de verilen XRD diyagramı incelendiğinde, saf NH_3BH_3 'ün termolizi sonucu elde edilen ABT-115 kalıntısının JPDS no:00-019-0072 ile uyum içersinde olan amonyum borat hidrata dönüştüğü görülmektedir. Şekil 6.34'de saf NH_3BH_3 'ün 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ABHT1-115 kalıntısının iki farklı kristale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu kristaller de JPDS no:00-012-0638 ve JPDS no:00-019-0072 ile uyum içersinde olan iki farklı kimyasal formüle sahip amonyum borat hidrata dönüşmüştür.

Her iki kristal de amonyum borat hidrat yapısında olmasına rağmen karakteristik pikleri ve kimyasal formülleri değişkenlik göstermektedir. Noktasal olarak faz tanımlarını içeren XRD diagramları EK-B B-1’de detaylı olarak verilmiştir.

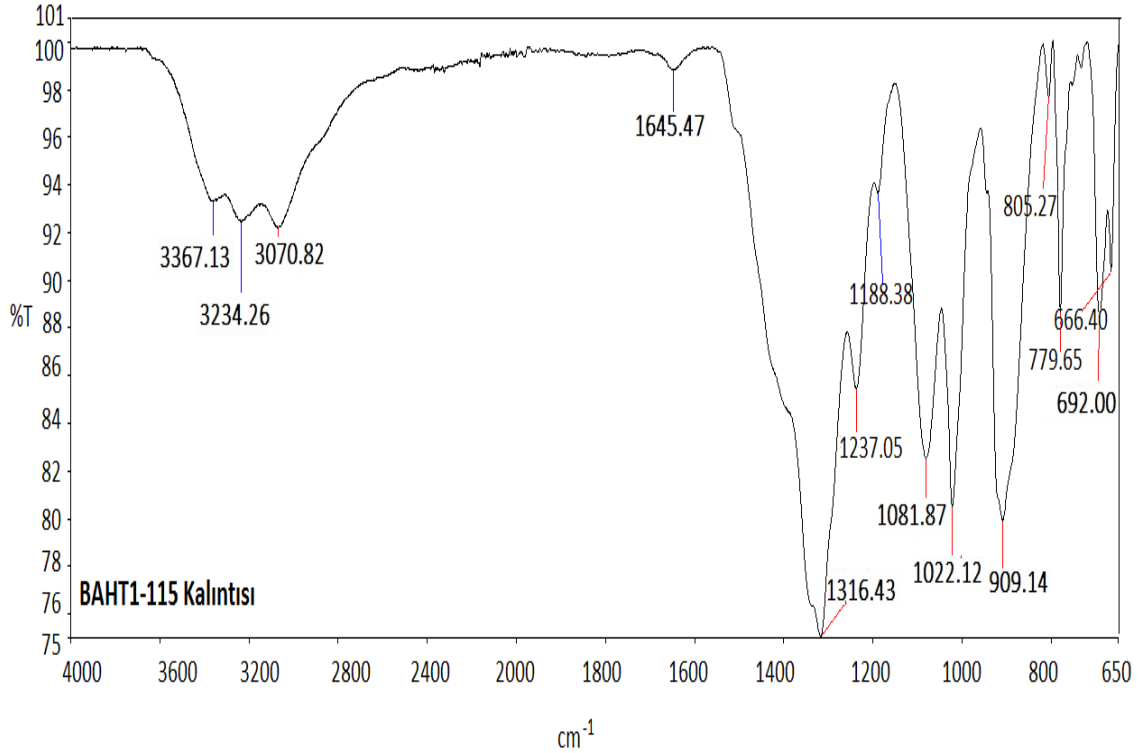


Şekil 6. 35 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BAT-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu

Şekil 6.35’de $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termoliz reaksiyonu sonrasında elde edilen kalıntının (BAT-115 kalıntısı) FT-IR spektrumu verilmiştir. Saf NH_3BH_3 ’ün N-H, B-H ve B-N ve saf H_3BO_3 ’ün O-H, B-O ve B-OH bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri ile BAT-115 kalıntısının bant bölgeleri kıyaslandığında, benzer dalga sayısı aralığında karakteristik gerilme, bükülme, eğilme, asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve düzlem dışı bükülme bant bölgelerinin aynı olduğu tespit edilmiştir.

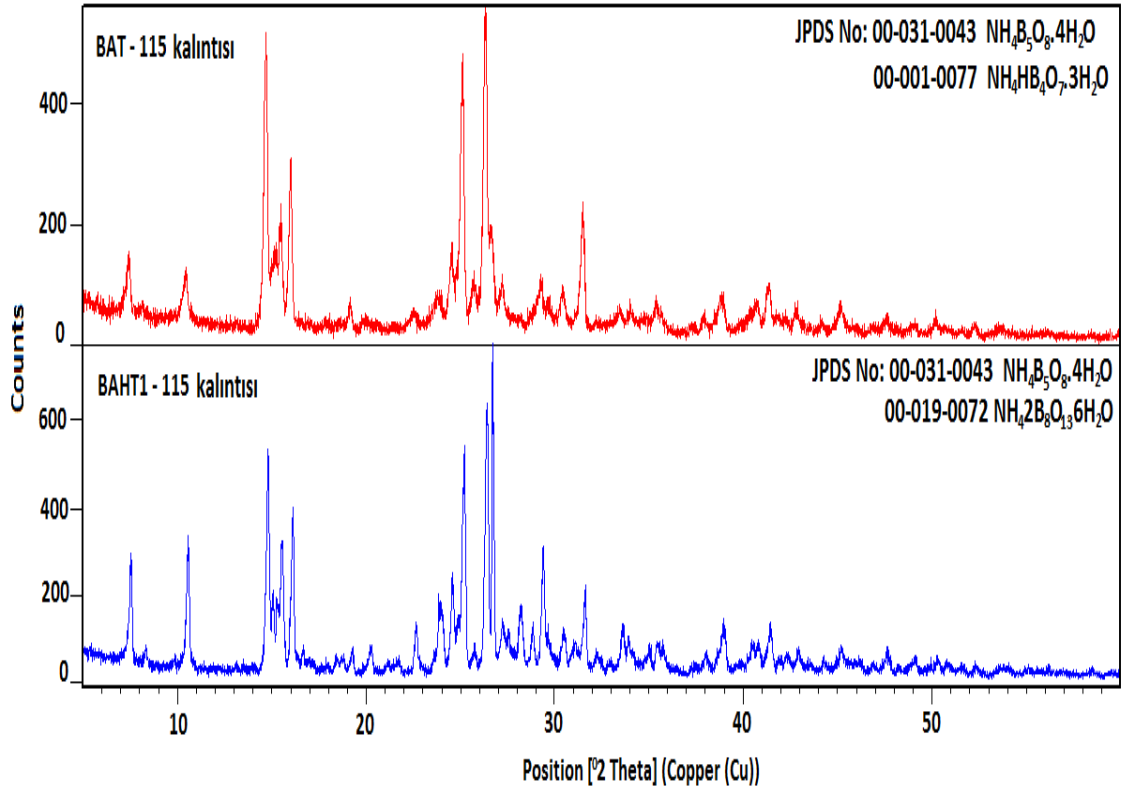
N-H gerilme bandını ve hidroksil gruplarını içeren piklerin $3367.13\text{-}3062.93\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde saf NH_3BH_3 ’de $2322.75\text{-}2115.38\text{ cm}^{-1}$ ’deki B-H gerilme bandını içeren piklerin, BAT-115 kalıntısında 2409.09 cm^{-1} ’de olduğu dikkat çekmektedir. BAT-115 kalıntısında 1640.23 cm^{-1} ’deki N-H eğilme bandının, 1315.76 cm^{-1} ’de N-H bükülme bandının, $1076.01\text{-}1022.71\text{ cm}^{-1}$ ’deki B-H eğilme bandının, $909.14\text{-}805.81\text{ cm}^{-1}$ ’de B-N düzlem dışı bant bölgesinin olduğu gözlemlenmiştir. Saf H_3BO_3 ’de 1190.35 cm^{-1} ’de görünen keskin B-OH düzlemindeki atom titreşimlerinin de BAT-115 kalıntısında kaybolduğu görülmüştür.

FT-IR spektrumundan da anlaşıldığı gibi $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonu ile H_2 üretiminin başladığı ancak BAT-115 kalıntısının hala bir miktar daha hidrojen içerdiği görülmektedir. FT-IR analizleri ile yapılan H_2 üretimi hacimsel ve mol hesaplamaları uyum içersindedir.



Şekil 6. 36 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BAHT1-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu

Şekil 6.36'da $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonrasında elde edilen kalıntının (BAHT1-115) FT-IR spektrumu verilmiştir. Saf NH_3BH_3 'ün N-H, B-H ve B-N ve saf H_3BO_3 'ün O-H, B-O ve B-OH bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri ile BAHT1-115 kalıntısının bant bölgeleri kıyaslandığında, N-H gerilme bandını ve hidroksil gruplarını içeren $3367.13\text{-}3070.82\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin kalıntıda da olduğu görülmüştür. Saf NH_3BH_3 'de $2322.75\text{-}2115.38\text{ cm}^{-1}$ 'deki B-H gerilme bandını içeren dört pikin ve farklı su formlarını içeren gerilme titreşim bantlarının da H_2 üretiminden kaynaklı olarak tümüyle kaybolması dikkat çekmektedir. BAHT1-115 kalıntısında N-H eğilme bandının 1645.47 cm^{-1} 'de olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra N-H bükülme bandını içeren piklerin 1316.43 cm^{-1} 'de, B-H eğilme bandını içeren piklerin $1081.87\text{-}1022.12\text{ cm}^{-1}$ aralığında, B-N düzlem dışı bant bölgesinin de $909.14\text{-}805.27\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmüştür.



Şekil 6. 37 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termolizi ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntılara (BAT-115 ve BAHT1-115 kalıntıları) ait XRD diyagramı

FT-IR spektrumundan da anlaşıldığı gibi $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml saf su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile H_2 üretiminin başladığı ancak BAHT1-115 kalıntısının hala bir miktar daha hidrojen içerdiği görülmektedir. FT-IR analizleri ile yapılan H_2 üretimi hacimsel ve mol hesaplamaları uyum içersindedir.

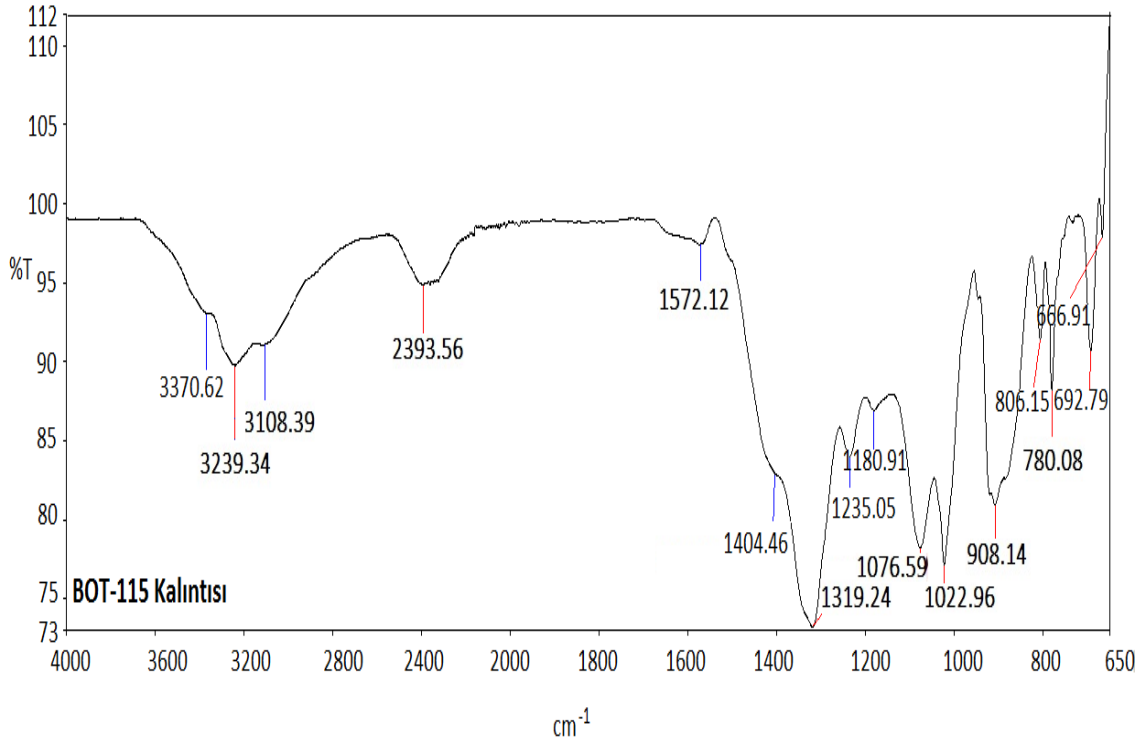
$0-60^\circ$ arasında değişen diffraksiyon açılarında kaydedilmiş Şekil 6.37'de verilen XRD diyagramı incelendiğinde, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termolizi sonucu elde edilen BAT-115 kalıntısının iki farklı kristale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu kristaller JPDS no:00-031-0043 ile uyum içerisinde olan amonyum borat hidrat ve JPDS no:00-001-0077 ile uyumlu amonyum borat hidrat oksite dönüşmüştür.

Şekil 6.37'de $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonucu elde edilen BAHT1-115 kalıntısının iki farklı kristale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu kristaller de JPDS no:00-031-0043 ve JPDS no:00-019-0072 ile uyum içerisinde olan iki farklı yapıdaki amonyum borat hidrata dönüşmüştür.

Saf NH_3BH_3 ile $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitlerinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen kalıntıların hepsi amonyum borat hidrat yapısında olmasına rağmen karakteristik pikleri ve kimyasal formülleri değişkenlik göstermektedir. $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termoliz reaksiyonu sonucunda oluşan BAT-115 kalıntısı ise farklı olarak oksit içerikli bir yapıdadır. Noktasal olarak faz tanımlarını içeren XRD diagramları EK-B B-2’de detaylı olarak verilmiştir.

Şekil 6.38’de $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termoliz reaksiyonu sonrasında elde edilen kalıntının (BOT-115 kalıntısı) FT-IR spektrumu verilmiştir. Saf NH_3BH_3 ’ün N-H, B-H ve B-N ve saf B_2O_3 ’ün O-B, B-O bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri ile BOT-115 kalıntısının bant bölgeleri kıyaslandığında, N-H gerilme bandını içeren $3370.62\text{-}3108.39\text{ cm}^{-1}$ ’deki piklerinin benzer bölgede oluştuğu görülmüştür.

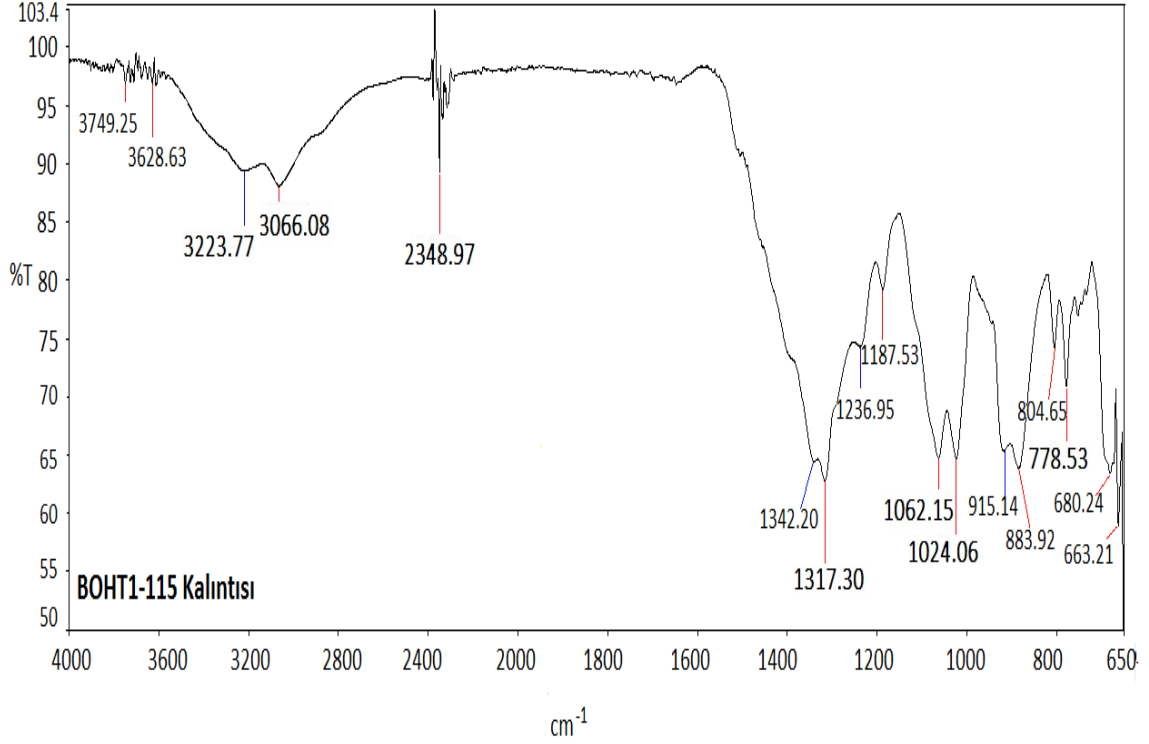
Yine aynı şekilde B-H gerilme bandını içeren 2393.56 cm^{-1} ’deki bir pik ile N-H eğilme bandını içeren 1572.12 cm^{-1} ’deki pikin de oluştuğu gözlemlenmiştir. 1404.46 cm^{-1} ’de görünen pik B-O bağının asimetrik gerilmesi ile oluşmaktadır. Daha sonra BOT-115 kalıntısında, N-H bükülme bandını içeren 1319.24 cm^{-1} ’deki pikin oluştuğu görülmektedir. Saf B_2O_3 ’de 1190.46 cm^{-1} ’de görünen keskin B-O düzlemindeki atom titreşimlerinin de BOT-115 kalıntısında kaybolduğu görülmüştür. $908.14\text{-}806.15\text{ cm}^{-1}$ ’deki B-N düzlem dışı bant bölgesi ise hidrojen bağı içermediği için BOT-115 kalıntısında da saf NH_3BH_3 ’dekine benzer şekilde oluşmuştur.



Şekil 6. 38 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BOT-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu

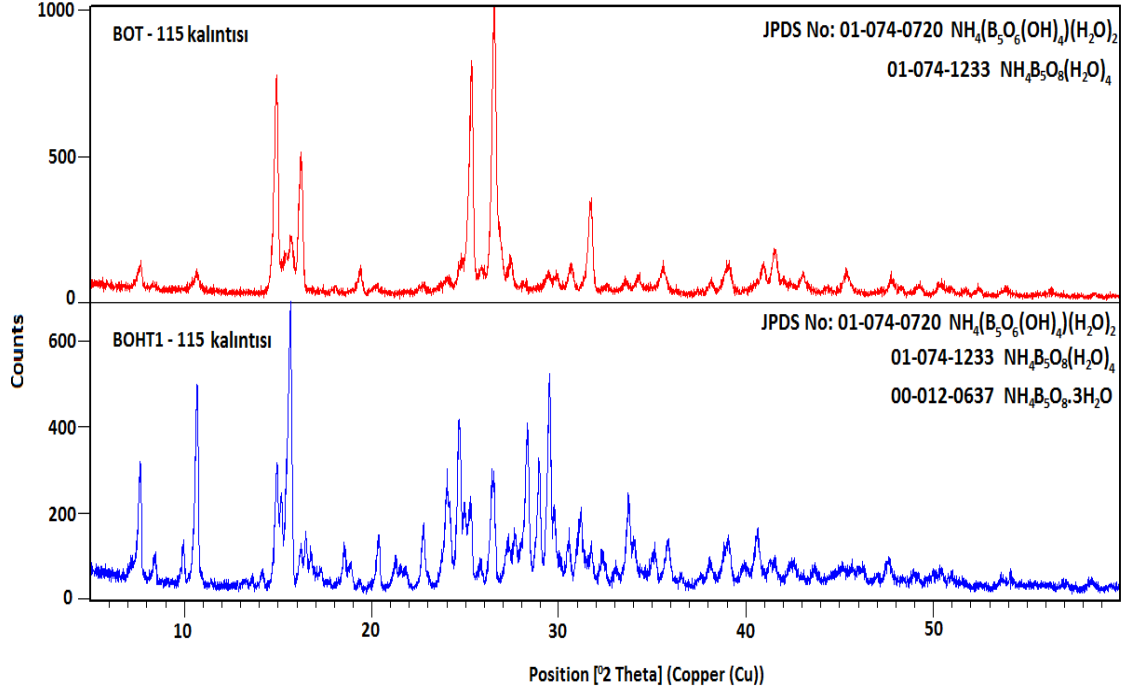
FT-IR spektrumundan da anlaşıldığı gibi $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonu ile H_2 üretiminin başladığı ancak BOT-115 kalıntısının hala bir miktar daha hidrojen içerdiği görülmektedir. FT-IR analizleri ile yapılan H_2 üretimi hacimsel ve mol hesaplamaları uyum içersindedir.

Şekil 6.39'da $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonrasında elde edilen kalıntının (BOHT1-115 kalıntısı) FT-IR spektrumu verilmiştir. Saf NH_3BH_3 'ün N-H, B-H ve B-N ve saf B_2O_3 'ün O-B, B-O bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri ile BOHT1-115 kalıntısının bant bölgeleri kıyaslandığında, N-H gerilme bandını içeren $3223.77\text{-}3066.08\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin, B-H gerilme bandını içeren 2348.97 cm^{-1} 'deki bir pikin oluştuğu görülmüştür. İlk başta oluşan $3749.25\text{-}3628.63\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin de gürültü kaynaklı oluştuğu düşünülmektedir. Saf NH_3BH_3 'de görünen 1599.48 cm^{-1} 'deki N-H eğilme bandının da H_2 salınımı kaynaklı olarak kaybolduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra BOHT1-115 kalıntısında N-H bükülme bandını içeren $1342.20\text{-}1317.30\text{ cm}^{-1}$ aralığında piklerin oluştuğu görülmektedir. Saf B_2O_3 'de 1190.46 cm^{-1} 'de görünen keskin B-O düzlemindeki atom titreşimlerinin de BOHT1-115 kalıntısında kaybolduğu görülmüştür.



Şekil 6. 39 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntıya (BOHT1-115 kalıntısı) ait FT-IR spektrumu

1062.15-1024.06 cm^{-1} 'deki B-H eğilme bandının saf NH_3BH_3 'deki gibi aynı bölgede olduğu gözlemlenmiştir. 915.14-883.92 cm^{-1} 'deki B-N düzlem dışı bant bölgesi ise hidrojen bağı içermediği için BOHT1-115 kalıntısında da saf NH_3BH_3 'dekine benzer şekilde oluşmuştur. FT-IR spektrumundan da anlaşıldığı gibi $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile H_2 üretiminin başladığı ancak BOHT1-115 kalıntısının hala bir miktar daha hidrojen içerdiği görülmektedir. FT-IR analizleri ile yapılan H_2 üretimi hacimsel ve mol hesaplamaları uyum içersindedir.



Şekil 6. 40 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termolizi ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermolizi sonrasında elde edilen kalıntılara (BOT-115 ve BOHT1-115 kalıntıları) ait XRD diyagramı

0-60° arasında değişen diffraksiyon açılarında kaydedilmiş Şekil 6.40'da verilen XRD diyagramı incelendiğinde, $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termolizi sonucu elde edilen BOT-115 kalıntısının monoklinik yapıda ve iki farklı kimyasal formüle sahip iki farklı kristalden oluşmakla beraber JPDS no:01-074-0720 ile uyum içerisinde olan amonyum hidroksit borat hidrat ve JPDS no:01-074-1233 ile uyumlu amonyum borat hidrata dönüştüğü görülmektedir. $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu sonucu elde edilen BOHT1-115 kalıntısının monoklinik yapıda ve üç farklı kimyasal formüle sahip üç farklı kristale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu kristaller de JPDS no:00-012-0637 ve JPDS no:01-074-1233 ile uyum içerisinde amonyum borat hidrat ile JPDS no:01-074-0720 ile uyum içerisinde amonyum hidroksit borat hidrata dönüşmüştür. Saf NH_3BH_3 ile $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen kalıntıların hepsi amonyum borat hidrat ve amonyum hidroksit borat hidrat yapısında olmasına rağmen karakteristik pikleri ve kimyasal formülleri değişkenlik göstermektedir. Noktasal olarak faz tanımlarını içeren XRD diagramları EK-B B-3'de detaylı olarak verilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, saf NH_3BH_3 'ün termoliz özellikleri non-izotermal kalorimetrik yöntemlerle belirlenmiş ve spesifik sıcaklık değerleri tespit edilmiştir. NH_3BH_3 'ün termoliz özelliklerini iyileştirmek amacıyla Lewis asit özellikli H_3BO_3 ve B_2O_3 katkıları seçilerek farklı katkı oranlarında kompozitler hazırlanmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan NH_3BH_3 kompozitlerinin ($\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) termoliz reaksiyonunun özelliklerine etkileri yine kalorimetrik yöntemlerle incelenmiş, karakterize edilmiş ve en uygun katkı oranı belirlenmiştir. Saf NH_3BH_3 'ün ve kompozitlerinin kalorimetrik yöntemlerle elde edilen verileri ile Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall, ASTM I ve II metodları kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve reaksiyon kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kalorimetrik yöntemlerle belirlenen spesifik sıcaklık değerlerinde saf NH_3BH_3 ile laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve esas H_2 üretiminin yoğun olarak gerçekleştiği sıcaklık değeri belirlenmiştir. Ardından kalorimetrik yöntem ile kompozitler için uygun olarak belirlenen katkı oranı ve saf NH_3BH_3 ile laboratuvar ölçekli çalışmalarda belirlenen sıcaklık değerinde NH_3BH_3 kompozitleri ($\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) kullanılarak laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli yapılan izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonlarından elde edilen veriler ile üretilen H_2 gazı miktarları, etkileşim süreleri ve farklı hız bölgelerinden oluşan reaksiyon hızları belirlenmiştir.

Laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen katı kalıntıların yapısal karakterizasyonu FT-IR ve XRD analizleri kullanılarak incelenmiştir.

Yapılan tüm bu çalışmalar ile elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür:

- DSC yöntemi kullanılarak 3, 5 ve 7°C/dk ısıtma hızlarında, 30 dakika boyunca 300°C'ye kadar gerçekleştirilen NH_3BH_3 'ün termoliz reaksiyonları ile 115-128°C ve 128-179 °C aralıklarında iki adımda H_2 üretiminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Isıtma hızındaki artışla birlikte birinci ve ikinci adım reaksiyon sıcaklıklarında sağa doğru kayma meydana gelmiştir.
- Belirlenen optimum DSC parametrelerinde farklı katkı oranlarında (ağ. %20, %50 ve %80) $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitleri hazırlanarak yapılan analizlerde en uygun katkı oranı ağ. %50 olarak belirlenmiştir.
- Saf NH_3BH_3 , ağ. %50 katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin E_a değerleri, farklı kinetik modelleri (Kissinger, OWF, ASTM I ve II) kullanılarak hesaplandığında katkılandırma ile H_2 üretimi için gerekli olan enerji miktarının da azaltılabileceği belirlenmiştir.
- Kalorimetrik yöntemlerle belirlenen 85, 100, 115 ve 130°C spesifik sıcaklık değerlerinde saf NH_3BH_3 ile laboratuvar ölçekli izotermal termoliz ve hidrotermoliz (0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki) çalışmaları yapılarak H_2 üretim miktarına, etkileşim süresine ve reaksiyon hızına, sıcaklığın ve reaksiyon koşullarının etkisi incelenmiştir.
- Saf NH_3BH_3 için sıcaklık arttıkça ve reaksiyonda kullanılan su miktarı arttıkça H_2 üretiminin de arttığı ancak reaksiyon hızının kullanılan su miktarı 2 katına çıkarıldığında olumsuz etkilenecek yavaşladığı görülmüştür. Optimum su miktarı ve sıcaklık olarak 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonu ile 115°C'de gerçekleştirilen reaksiyon belirlenmiştir.
- Laboratuvar ölçekli çalışmalar için optimum sıcaklık 115°C olarak belirlendikten sonra daha önce kalorimetrik metodla belirlenen ağ. %50 oranında katkılı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitleri hazırlanarak laboratuvar ölçekli olarak izotermal termoliz ve hidrotermoliz (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) çalışmaları yürütülerek H_2 üretim miktarına, etkileşim süresine ve reaksiyon hızına reaksiyon koşullarının etkisi incelenmiştir.

- Ağırlıkça %50 oranında katkı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitleri için termoliz, hidrotermoliz (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) reaksiyonları ile üretilen hacimsel H_2 miktarları 29-33 ml aralığında değişmektedir. Kullanılan su miktarı 2 katına çıkarıldığında hacim 1 ml'lik bir artış görülmüştür.
- Ağırlıkça %50 oranında katkı $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitleri için termoliz, hidrotermoliz (0.038 g kompozit/0.05 ml su ve 0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) reaksiyonları ile üretilen hacimsel H_2 miktarları 27.5-40 ml aralığında değişmektedir. Kullanılan su miktarı 2 katına çıkarıldığında hacimde %42.86'lık bir hacimsel artış görülmüştür.
- $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitleri genel olarak karşılaştırıldığında da en fazla H_2 üretiminin $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin hidrotermoliz (0.038 g kompozit/0.1 ml su koşullarındaki) reaksiyonu ile 2.75 mol olduğu belirlenmiştir. Ancak reaksiyon hızının (495 ml H_2 /g NH_3BH_3 .dk) yavaş olmasından dolayı tercih edilmemiştir.
- 1709 ml H_2 /g NH_3BH_3 .dk reaksiyon hızı ile en hızlı olarak 2.20 mol H_2 üretiminin $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin hidrotermoliz (0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki) reaksiyonu sonucu elde edildiği tespit edilmiştir.
- Saf NH_3BH_3 , $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitlerinin termoliz ve hidrotermoliz (0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki) reaksiyonlarından elde edilen kalıntıların yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntı su içinde çözünmüş halde bulunduğundan suyun uzaklaştırılması işlemi kristal özellikleri değiştireceğinden sadece katı formdaki kalıntıların analizi yapılmıştır.
- Saf NH_3BH_3 'ün termolizi ve hidrotermolizi (0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki) sonucunda elde edilen kalıntıların (ABT-115 ve ABHT1-115 kalıntıları) XRD paternlerine bakıldığında ortorombik bir kristal sisteminde yer aldığı uzay grubunun A_{ba}2 ve uzay grubu numarası 41 olan amonyum borat hidratlara dönüştüğü belirlenmiştir. Aynı şekilde FT-IR analizleri incelendiğinde de B-H, N-H bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgelerinde H_2 üretimi sebebiyle daralmalar, keskinliğinde azalmalar ve kaybolmalar görülmüştür.

- $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin termolizi ve hidrotermolizi (0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki) sonucunda elde edilen kalıntıların (BAT-115 ve BAHT1-115 kalıntıları) XRD paternlerine bakıldığında ortorombik bir kristal sisteminde yer aldığı uzay grubunun Bba2 ve uzay grubu numarası 41 olan amonyum borat hidratlara dönüştüğü belirlenmiştir. Aynı zamanda amonyum borat hidrat oksit bileşiklerinin de oluştuğu görülmüştür. Aynı şekilde FT-IR analizleri incelendiğinde de B-H, N-H ve hidroksil bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgelerinde H_2 üretimi sebebiyle daralmalar, keskinliğinde azalmalar ve kaybolmalar görülmüştür.

- $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ kompozitinin termolizi ve hidrotermolizi (0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki) sonucunda elde edilen kalıntıların (BOT-115 ve BOHT1-115 kalıntıları) XRD paternlerine bakıldığında monoklinik kristal sisteminde yer aldığı uzay grubunun C2/c ve uzay grubu numarası 15 olan amonyum borat hidratlara, uzay grubu Pn ve uzay grubu numarası 15 olan amonyum hidroksit borat hidratlara dönüştüğü belirlenmiştir. Aynı şekilde FT-IR analizleri incelendiğinde de B-H, N-H bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgelerinde H_2 üretimi sebebiyle daralmalar, keskinliğinde azalmalar ve kaybolmalar görülmüştür.

Sonuç olarak, Lewis asit özelliği gösteren H_3BO_3 'ün ağ. %50 oranında NH_3BH_3 'e katılmasıyla düşük aktivasyon enerjili hidrotermoliz reaksiyonu (0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki) 115°C 'de yüksek hızda ve verimde H_2 üretimi gerçekleştirilmiştir. Pilot ve endüstriyel ölçekli NH_3BH_3 'ün termoliz ve hidrotermoliz uygulamaları için H_3BO_3 'ün en uygun katkı olarak kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., (2005). " The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Cleanar Planet", International Journal of Hydrogen Energy, 30:795-802.
 - [2] SETA, (2017). Dünyada ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji, Yayın No: 197, İstanbul.
 - [3] Riis, T., Hagen, E.F., Vie, J.S.P. ve Ulleberg, Q., (2006). "Hydrogen Production and Storage", International Energy Publications, France.
 - [4] Besancon, B.M., Hasanov, V., Imbault-Lastapis, R., Benesch, R., Barrio, M. ve Mølnevik, M. J., (2009). "Hydrogen Quality from Decarbonized Fossil Fuels to Fuel Cells", International Journal Hydrogen Energy, 34:2350-2360.
 - [5] Levent, M., Küçük, Ö. ve Çalban, T., (2008) "Katalitik Kömür-Buhar Gazlaştırma Prosesi ile Hidrojen Üretimi", VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 17-21 Aralık, İstanbul.
 - [6] Kothari, R., Buddhi, D. ve Sawhney, R.L. (2008). "Comparison of Environmental and Economic Aspects of Various Hydrogen Production Methods", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12:553-563.
 - [7] Quaschnig, V., (2009). Renewable Energy and Climate Change, First Edition, John Wiley & Sons, Germany.
 - [8] Tantau, A. ve Staiger, R., (2017). Business Models for Renewable Energy Initiatives: Emerging Research and Opportunities, IGI Global, Hershey.
 - [9] Kalamaras, C. M. ve Efstathiou, A. M., (2013). "Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments", Hindawi Publishing Corporation Conference Papers in Energy, Vol. 2013, Article ID 690627, 9 pages.
 - [10] Sengodan, S., Lan, R., Humphreys, J., Du, D., Xu, W., Wang, H. ve Tao, S., (2018). "Advances in Reforming and Partial Oxidation of Hydrocarbons for Hydrogen Production and Fuel Cell Applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82:761-780.
 - [11] Dincer, I. ve Acar, C., (2015). "Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability", International Journal of Hydrogen Energy , 40:11094-11111.
 - [12] Rashid, M., Al Mesfer, M. K., Naseem, H. ve Danish, M., (2015). "Hydrogen Prodcution by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis", International

Journal of Engineering and Advance Technology (IJEAT), ISSN:2249-8958, Vol:4, Issue:3.

- [13] Chakik, F. E., Kaddami, M. ve Mikou, M., (2017). "Effect of Operating Parameters on Hydrogen Production by Electrolysis of Water", International Journal of Hydrogen Energy, 42:25550-25557.
- [14] Nikolaidis, P. ve Poullikkas, A., (2017). "A Comparative Over View of Hydrogen Production Processes", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67:597-611.
- [15] Hosseini, S. E. ve Wahid, M. A., (2016). "Hydrogen Production from Renewable and Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier for Clean Development", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57:850-866.
- [16] Adams, B. D. ve Chen, A., (2011). "The Role of Palladium in a Hydrogen Economy", Materials Today, 14:282-289.
- [17] Zhang, F., Zhao, P., Niu, M. ve Maddy, J., (2016). "The Survey of Key Technologies in Hydrogen Energy Storage", International Journal of Hydrogen, 41:14535-14552.
- [18] Moller, K. T., Jemsem, T. R., Akiba, E. ve Li, H., (2017). "Hydrogen-A Sustainable Energy Carrier", Progress in Natural Science: Materials International, 27:34-40.
- [19] Niaz, S., Manzoor, T. ve Pandith, A. H., (2015). "Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50:457-469.
- [20] Barthelemy, H., Weber, M. ve Barbier, F., (2017). "Hydrogen Storage: Recent Improvements and Industrial Perspectives", International Journal of Hydrogen Energy, 42:7254-7262.
- [21] Zhang, Y., Jia, Z., Yuan, Z., Yang, T., Qi, Y. ve Zhao, D., (2015). "Development and Application of Hydrogen Storage", International Journal of Iron and Steel Research, 22(9):757-770.
- [22] Rusman, N. A. A. ve Dahari, M., (2016). "A Review on The Current Progress of Metal Hydrides Material for Solid-State Hydrogen Storage Applications", International Journal of Hydrogen Energy, 41:12108-12126.
- [23] Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M. ve Liao, S., (2017). "Current Research Trends and Perspectives on Materials-Based Hydrogen Storage Solutions: A Critical Review", International Journal of Hydrogen Energy, 42:289-311.
- [24] Staubitz, A., Robertson, A. P. M. ve Manners, I., (2010). "Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources", Chemical Reviews, Vol.110, No:7
- [25] Ley, M. B., Jepsen, L. H., Lee, Y., Cho, Y. W., Colbe, J. M. B, Dornheim, M., Rokni, M., Jensen, J. O., Sloth, M., Filinchuk, Y., Jorgensen, J. E., Besenbacher, F. ve Jensen, T. R., (2014). "Complex Hydrides for Hydrogen Storage – New Perspectives", Materials Today, Vol.17 No:3.
- [26] Stephens, F. H., Pons, V. ve Baker, R.T., (2007). "Ammonia-Borane: The Hydrogen Source Par Excellence?", Dalton Transactions, 2613-2626.
- [27] Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A. ve Manners, I., (2009). "B-N Compounds for Chemical Hydrogen Storage", Chemical Society Reviews, 38:279-293.
- [28] Jepsen, I. H., Ley, M. B., Lee, Y., Cho, Y. W., Dornheim, M., Jensen, J. O., Filinchuk, Y., Jorgensen, J. E., Besenbacher, F. ve Jensen, T. R., (2014). "Boron-

- Nitrogen Based Hydrides and Reactive Composites for Hydrogen Storage”, *Materials Today*, Vol.17 No:3.
- [29] Peng, B. ve Chen, J., (2008). “Ammonia Borane as an Efficient and Lightweight Hydrogen Storage Medium”, *Energy&Environmental Science*, 1:579-483.
- [30] Li, H., Yang, Q., Chen, X. ve Shore, S. G., (2014). “Ammonia Borane, Past as Prolog”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 751:60-66.
- [31] Shore, S.G. ve Parry, R.W., (1955). "The Crystalline Compound Ammonia-Borane, 1 H_3NBH_3 ", *Journal of the American Chemical Society*, 77: 6084-6085.
- [32] Mayer, E., (1973). “Conversion of Dihydridodiammineboron(III) Borohydride to Ammonia-Borane Without Hydrogen Evolution”, *Inorganic Chemistry*, Vol.12 No:8:1954-1955.
- [33] Shore, S. G. ve Parry, R.W., (1958). “Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” III. The Reactions of Borohydride Salts with Lithium Halides and Aluminum Chloride”, *Journal of American Chemistry Society*, 80:12-15.
- [34] Shore, S. G. ve Parry, R. W., (1958). “Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” II. The Preparation of Ammonia-Borane”, *Journal of American Chemistry Society*, 80:8-12.
- [35] Hu, M. G., Van Paasschen, J. M. ve Geanangel, R. A., (1977). “New Synthetic Approaches to Ammonia-Borane and Its Deuterated Derivatives”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol.39, 12:2147-2150.
- [36] Jain, I. P., Jain, P. ve Jain, A., (2010). “Novel Hydrogen Storage Materials: A Review of Lightweight Complex Hydrides”, *Journal of Alloys and Compounds*, 503:303-339.
- [37] Ramachandran, P. V. ve Gagare, P. D., (2007). “Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration”, *Inorganic Chemistry*, 46:7810-7817.
- [38] Heldebrant, D. J., Karkamkar, A., Linehan, J. C. ve Autrey, T., (2008). “Synthesis of Ammonia Borane for Hydrogen Storage Applications”, *Energy&Environmental Science*, 1:156-160.
- [39] Lippert, E. L. ve Lipscomb, N., (1956). “The structure of H_3NBH_3 ”, *Journal of American Chemistry Society*, 78(2):503-504
- [40] Hughes, E. W, (1956). “The Crystal Structure of Ammonia-Borane, H_3NBH_3 ”, *Journal of American Chemistry Society*, 78(2):502-503.
- [41] Klooster, W.T., Koetzle, T. F., Siegbahn, P. E. M., Richardson, T. B. ve Crabtree, R. H., (1999). “Study of The N-H...H-B Dihydrogen Bond Including The Crystal Structure of BH_3NH_3 by Neutron Diffraction”, *Journal of American Chemical Society*, Vol.121 No:27: 6337-6343.
- [42] Hess, N. J., Schenter, G. K., Hartman, M.R., Daemen, L. L., Proffen, T., Kathmann, S. M., Mundy, C. J., Hartl, M., Heldebrant, D. J., Stowe, A. C. ve Autrey, T., (2009). “Neutron Powder Diffraction and Molecular Simulation Study of the Structural Evolution of Ammonia Borane from 15 to 340 K”, *Journal of Physical Chemistry A*, 113(19):5723-5735.
- [43] Filinchuk, Y., Nevidomskyy, A. H., Chernyshov, D. ve Dimitriev, V., (2009). “High-Pressure Phase and Transition Phenomena in Ammonia Borane NH_3BH_3 From X-Ray Diffraction, Landau Theory, and Ab Initio Calculations”, *Physical Review B*, 79:214111.

- [44] Reynhardt, E. C. ve Hoon, C. F., (1983). "Molecular Dynamics and Structures of Amine Boranes of The Type R_3NBH_3 . I. X-Ray Investigation of H_3NBH_3 At 295 K and 110 K", Journal of Physics C: Solid State Physics, 16:6129-6136.
- [45] Parry, R.W., (1997). "Sheldon shore, small boranes, and ammonia", Journal of Chemical Education, 74: 512-518.
- [46] Ramachandran, P.V. ve Kulkarni, A.S., (2016). "The Role of Ammonia in Promoting Ammonia Borane Synthesis", Dalton Transactions, 45:16433-16440.
- [47] Shore, S.G. ve Boddeker, K.W., (1964). "Large Scale Synthesis of $H_2B(NH_3)_2 + BH_4$ -and H_3NBH_3 ", Inorganic Chemistry, 3: 914-915.
- [48] Mayer, E., (1972). "Symmetrical Cleavage of Diborane by Ammonia in Solution", Inorganic Chemistry, 11: 866-869.
- [49] Jaska, C.A. Temple, K. Lough, A.J. ve Manners, I., (2003). "Transition Metal-Catalyzed Formation of Boron-Nitrogen Bonds: Catalytic Dehydrocoupling of Amine-Borane Adducts to Form Aminoboranes and Borazines", Journal of The American Chemical Society, 125: 9424-9434.
- [50] Chen, X. Bao, X. Billet, B. Shore, S.G. ve Zhao, J.C., (2012). "Large Scale and Facile Preparation of Pure Ammonia Borane Through Displacement Reactions", Chemistry A European Journal, 18: 11994-11999.
- [51] Chen, G. Desinan, S. Rosei, R. Rosei, F. Ve Ma, D., (2012). "Synthesis of Ni–Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane", Chemistry A European Journal, 18: 7925-7930.
- [52] Choi, H.Y. Park, S.J. Seo, D. Baek, J.-m. Song, H.D. Jung, S.J. Lee, K.J. ve Kim, Y.L., (2015). "Low-Temperature Synthesis of Ammonia Borane Using Diborane and Ammonia", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 11779-11784.
- [53] Ramachandran, P. V. ve Kulkarni, A. S., (2017). "Water-promoted, safe and scalable preparation of ammonia borane", International Journal of Hydrogen Energy, 42:1451-1455.
- [54] Ramachandran, P. V., Mistry, H., Kulkarni, A. S. ve Gagare P. D., (2014). "Ammonia-mediated, large-scale synthesis of ammonia borane", Dalton Transactions, 43:16580-16583.
- [55] Denney, M. C., Pons, V., Hebden, T. J., Heinekey, D. M. ve Goldberg K. I., (2006). "Efficient Catalysis of Ammonia Borane Dehydrogenation", Journal of American Chemistry Society, 128:12048-12049.
- [56] Stephens, F. H., Baker, R. T., Matus, M. H., Grant, D. J. ve Dixon, D. A., (2007). "Acid Initiation of Ammonia–Borane Dehydrogenation for Hydrogen Storage", Angewandte Chemie International Edition, 46:746-749.
- [57] Gutawska, A., Li, L., Shin, Y., Wang, C. M. Li, X. S., Linehan, J. C., Smith, R. S., Kay, B. D., Schmid, B., Shaw, W., Gutowski, M. Ve Autrey, T., (2005). "Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane", Angewandte Chemie International Edition, 44:3578-3582.
- [58] Bluhm, M. E., Bradley, M. G., Butterick III, R., Kusari, U. ve Sneddon, L. G., (2006). "Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage: Enhanced Ammonia Borane Dehydrogenation in Ionic Liquids", Journal of American Chemistry Society, 128:7748-7749.
- [59] Sepehri, S., Feaver, A., Shaw, W. J., Howard, C. J., Zhang, Q., Autrey, T. ve Cao, G., (2007). "Spectroscopic Studies of Dehydrogenation of Ammonia Borane in Carbon Cryogel", journal of Physical Chemistry B, 111:14285-14289.

- [60] Feaver, A., Sepehri, S., Shamberger, P., Stowe, A., Autrey, T. ve Cao, G., (2007). "Coherent Carbon Cryogel-Ammonia Borane Nanocomposites for H₂ Storage" *The Journal of Physical Chemistry B*, 111:7469-7472.
- [61] Baitalow, F., Baumann, J., Wolf, G., Jaenicke-Rößler, K. ve Leitner, G., (2002). "Thermal Decomposition of B–N–H Compounds Investigated by Using Combined Thermoanalytical Methods", *Thermochimica Acta*, 391:159-168.
- [62] Xiong, Z., Yong, C., Wu, G., Chen, P., Shaw, W., Karkamkar, A., Autrey, T., Jones, M. O., Johnson, S. R., Edwards, P. P. ve David, W. I. F., (2008). "High-Capacity Hydrogen Storage in Lithium and Sodium Amidoboranes", *Nature Materials*, 7:138-141.
- [63] Wu, H., Zhou, W. ve Yildirim, T., (2008). "Alkali and Alkaline-Earth Metal Amidoboranes: Structure, Crystal Chemistry, and Hydrogen Storage Properties", *Journal of American Chemistry Society*, 130:14834-14839.
- [64] Kang, X., Ma, L., Fang, Z., Gao, L., Luo, J., Wang, s. ve Wang, P., (2009). "Promoted Hydrogen Release from Ammonia Borane by Mechanically Milling with Magnesium Hydride: A New Destabilizing Approach", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11:2507-2513.
- [65] Kim, D. Y., Lee, H. M., Seo, J., Shin, S. K. ve Kim, K. S., (2010). "Rules and Trends of Metal Cation Driven Hydride-Transfer Mechanisms in Metal Amidoboranes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:5446-6453.
- [66] Luedtke, A. T. ve Autrey, t., (2010). "Hydrogen Release Studies of Alkali Metal Amidoboranes", *Inorganic Chemistry*, 49(8):3905-3910.
- [67] Neiner, D., Karkamkar, A., Linehan, J. C., Arey, B., Autrey, T. ve Kauzlarich, S. M., (2009). "Promotion of Hydrogen Release from Ammonia Borane with Mechanically Activated Hexagonal Boron Nitride" *Journal of Physical Chemistry C*, 113:1098-1103.
- [68] Zhang, Y., Shimoda, K., Miyaoka, H., Ichikawa, T. ve Kojima, Y., (2010). "Thermal Decomposition of Alkaline-Earth Metal Hydride and Ammonia Borane Composites", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:12405-12409.
- [69] Benzauaa, R., Demirci, U. B., Chiriac, R., Toche, F. ve Miele, P., (2010). "Metal Chloride-Doped Ammonia Borane Thermolysis: Positive Effect on Induction Period As Well As Hydrogen and Borazine Release", *Thermochimica Acta*, 509:81-86.
- [70] Basu, S., Zheng, Y. ve Gore, J. P., (2011). "An Experimental Study of Neat and Ionic Liquid-Aided Ammonia Borane Thermolysis", *Jornal of Powder Source*, 196:734-740.
- [71] Helary, J., Salandre, N., Saillard, J., Poullain, D., Beaucamp, A. ve Autissier, D., (2009). "A Physico-Chemical Study of an NH₃BH₃-Based Reactive Composition for Hydrogen Generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:169-173.
- [72] Diwan, M., Hanna, D. ve Varma, A., (2010). "Method to Release Hydrogen from Ammonia Borane for Portable Fuel Cell Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:577-584.
- [73] Si, X., Sun, L., Xu, F., Jiao, C., Li, F., Liu, S., Zhang, J., Song, L., Jiang, C., Wang, S., Liu, Y. ve Sawada, Y., (2011). "Improved Hydrogen Desorption Properties of Ammonia Borane by Ni-Modified Metal-Organic Frameworks", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:6698-6704.

- [74] Demirci, U. B., Bernard, S., Chiriac, R., Toche, F. ve Miele, P., (2011). "Hydrogen Release by Thermolysis of Ammonia Borane NH_3BH_3 and Then Hydrolysis of Its By-Product $[\text{BNH}_x]$ ", *Journal of Power Sources*, 196:279-286.
- [75] Chandra, M. ve Xu, Q., (2006). "Dissociation and Hydrolysis of Ammonia-Borane with Solid Acids and Carbon Dioxide: An Efficient Hydrogen Generation System", *Journal of Power Sources*, 159:855-860.
- [76] Xu, Q ve Chandra, M., (2006). "Catalytic Activities of Non-Noble Metals for Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia-Borane at Room Temperature", *Journal of Power Sources*, 163:364-370.
- [77] Chandra, M. ve Xu, Q., (2007). "Room Temperature Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia-Borane Using Noble Metal Nano-Clusters as Highly Active Catalysts", *Journal of Power Sources*, 168:135-142.
- [78] Cheng, F., Ma, H., Li, Y. ve Chen, J., (2007). " $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0-0.12$) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane", *Inorganic Chemistry*, 46:788-794.
- [79] Shafirovich, E., Diakov, V. ve Varma, A. (2006). "Combustion of Novel Chemical Mixtures for Hydrogen Generation", *Combustion and Flame*, 144:415-418.
- [80] Shafirovich, E., Diakov, V. ve Varma, A. (2007). "Combustion-Assisted Hydrolysis Of Sodium Borohydride For Hydrogen Generation", *International Journal of hydrogen Energy*, 32:207-211.
- [81] Diakov, V., Diwan, M., Shafirovich, E. ve Varma, A., (2007). "Mechanistic Studies of Combustion-Stimulated Hydrogen Generation from Sodium Borohydride", *Chemical Engineering Science*, 62:5586-5591.
- [82] Diwan, M., Diakov, V., Shafirovich, E. ve Varma, A., (2008). "Noncatalytic Hydrothermolysis of Ammonia Borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:1135-1141.
- [83] Hwang, H. T., Al-Kukhun, A. ve Varma, A., (2010). "Hydrogen for Vehicle Applications from Hydrothermolysis of Ammonia Borane: Hydrogen Yield, Thermal Characteristics, and Ammonia Formation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.49, No:21.
- [84] Zhang, J., Zhao, Y., Akins, D. L. ve Lee, J. W., (2011). "Calorimetric and Microscopic Studies on the Noncatalytic Hydrothermolysis of Ammonia Borane", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:10407-10413.
- [85] Komova, O. V., Kayl, N. L., Odegova, G. V., Netskina, O. V. Ve Simagina, V. I., (2016). "Destabilization of NH_3BH_3 by Water During Hydrothermolysis as a Key Factor in The High Hydrogen Evolution Rates", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:17484-17495.
- [86] Shchukin, E. D., Savenko, V. I. ve Malkin, A. I., (2013). "The Effect of a Surfaceactive Medium on the Mechanical Stability and Damageability of a Solid Surface. Review", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49:40-56.
- [87] T-Raissi, A., (2002), Technoeconomic Analysis of Area II Hydrogen Production - PART II Hydrogen from Ammonia and Ammonia-Borane Complex for Fuel Cell Applications, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b15.pdf>, 31 Ocak 2018.

- [88] Hu, M. G., Geanangel, R. A. ve Wendlandt, W. W., (1978). "The Thermal Decomposition of Ammonia Borane", *Thermochimica Acta*, 23:249-255.
- [89] Wolf, G., Baumann, J., Baitalow, F. ve Hoffmann, F. P., (2000). "Calorimetric Process Monitoring of Thermal Decomposition of B-N-H Compounds", *Thermochimica Acta*, 343:19-25.
- [90] Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. ve Hyde, E. K., (1953). "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen" *Journal of Chemistry Society*, 75:215-219.
- [91] Chandra, M. ve Xu, Q., (2006). "A High-Performance Hydrogen Generation System: Transition Metal-Catalyzed Dissociation and Hydrolysis of Ammonia-Borane", *Journal of Power Sources*, 156:190-194.
- [92] Diwan, M., Hwang, H. T., Al-Kukhun, A. ve Varma, A., (2011). "Hydrogen Generation from Noncatalytic Hydrothermolysis of Ammonia Borane for Vehicle Applications", *Aiche Journal*, 57:259-264.
- [93] Smythe, N. C. ve Gordon, J. C., (2010). "Ammonia Borane as a Hydrogen Carrier: Dehydrogenation and Regeneration", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 509-521.
- [94] Hwang, H. T. ve Varma, A., (2013). "Effect of Boric Acid on Thermal Dehydrogenation of Ammonia Borane: Mechanistic Studies", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:1925-1931.
- [95] Jimenez, M., Duquesne, S. ve Bourbigot, S., (2009). "Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of an Epoxy-Based Intumescent Coating", *Polymer Degradation and Stability*, 94:404-409.
- [96] Chaudhuri, M. K., Hussain, S., Kantam, M. L. ve Neelima, B., (2005). "Boric Acid: A Novel and Safe Catalyst for Aza-Michael Reactions in Water", *Tetrahedron Letters*, 46:8329-8331.
- [97] Peak, D., Luther, G. W. ve Sparks, D. L., (2003). "ATR-FTIR Spectroscopic Studies of Boric Acid Adsorption on Hydrous Ferric Oxide", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:2551-2560.
- [98] Sutton, A. D., Burrell, A. K., Dixon, D. A., Garner, E. B., Gordon, J. C., Nakagawa, T., Ott, K. C., Robinson, P. ve Vasiliu, M., (2011). "Regeneration of Ammonia Borane Spent Fuel by Direct Reaction with Hydrazine and Liquid Ammonia", *American Association for the Advancement of Science*, 331:1426-1429.
- [99] Gangal, A. C. ve Sharma, P., (2013). "Kinetic Analysis and Modeling of Thermal Decomposition of Ammonia Borane", *International Journal of Chemical Kinetics*, 45:452-461.
- [100] Rassat, S. D., Aardahl, C. L., Autrey, T. ve Smith, R. S., (2010). "Thermal Stability of Ammonia Borane: A Case Study for Exothermic Hydrogen Storage Materials", *Energy Fuels*, 24:2596-2606.
- [101] Rakap, M. ve Özkar, S., (2010). "Zeolite Confined Palladium (0) Nanoclusters as Effective and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane", *International journal of Hydrogen Energy*, 35:1305-1312.
- [102] Li, Y., Song, P., Zheng, J. ve Li, X., (2010). "Promoted H₂ Generation from NH₃BH₃ Thermal Dehydrogenation Catalyzed by Metal-Organic Framework Based Catalysts", *Chemistry A European Journal*, 16:10887-10892.

- [103] He, T., Xiong, Z., Wu, G., Chu, H., Wu, C., Zhang, t. ve Chen, P., (2009). "Nanosized Co- and Ni-Catalyzed Ammonia Borane for Hydrogen Storage", *Chemistry of Materials*, 21:2315-2318.
- [104] Sepheri, S., Garcia, B. B. ve Cao, G., (2008). "Tuning Dehydrogenation Temperature of Carbon–Ammonia Borane Nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, 18:4034-4037.
- [105] Kang, X., Fang, Z., Kong, L., Cheng, H., Yao, X., Lu, G. Ve Wang, P., (2008). "Ammonia Borane Destabilized by Lithium Hydride: An Advanced On-Board Hydrogen Storage Material", *Advanced Materials*, 20:2756-2759.
- [106] Garner, W. E, (1955). *Chemistry of Solid-State*, Academic Press, New york.
- [107] Khawam, A. ve Flanagan, D. R., (2006). "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:17315-17328.
- [108] Frueh, S., Kellett, R., Mallery, C., Molter, T., Willis, W. S., Kingondu, C. ve Suib, S. L., (2011). "Pyrolytic Decomposition of Ammonia Borane to Boron Nitride", *Inorganix Chemistry*, 50:783-792.
- [109] Stowe, A. C., Shaw, W. J., Linehan, J. C., Schmid, B. ve Autrey, T., (2007). "In Situ Solid State ^{11}B MAS-NMR Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane: Mechanistic Studies of the Hydrogen Release Pathways from a Solid State Hydrogen Storage Material", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:1831-1836.
- [110] Kissinger, H. E., (1957). "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, 29:1702-1706.
- [111] Ozawa, T., (1970). "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis", *Journal of Thermal Analysis*, 2:301-324.
- [112] Flynn, J. H., Wall, L. A., (1966). "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", *journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 4:323-328.
- [113] Flynn, J.H., (1983). "The Isoconversional Method for Determination of Energy of Activation at Constant Heating Rates", *Journal of Thermal Analysis* 27:95-102.
- [114] Kok, M. V. ve Özgür E., (2013). "Thermal analysis and kinetics of biomass samples", *Fuel Processing Technology*, 106:739-743.
- [115] ASTM E698-99, (1999). *Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials*, ASTM, Philadelphia.
- [116] ASTM E698-05, (2005). *Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method*, ASTM, Philadelphia.
- [117] Weismiller, M.R., Wang, S.Q., Chowdhury, A., Thynell, S.T., Yetter, R.A., (2013). "Confined Rapid Thermolysis Studies of Ammonia Borane", *Thermochimica Acta*, 551:110– 117.
- [118] Hanst, P. L., Early, V. H. ve Klemperer, W., (1965). "Infrared Spectrum and Molecular Structure of B_2O_3 ", *The Journal of Chemical Physics*, 42:1097-1104.
- [119] Jun, L., Shuping, X. Ve Shiyang, G., (1994). "FT-IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates", *Spectroschimica Acta*, 4:519-532.

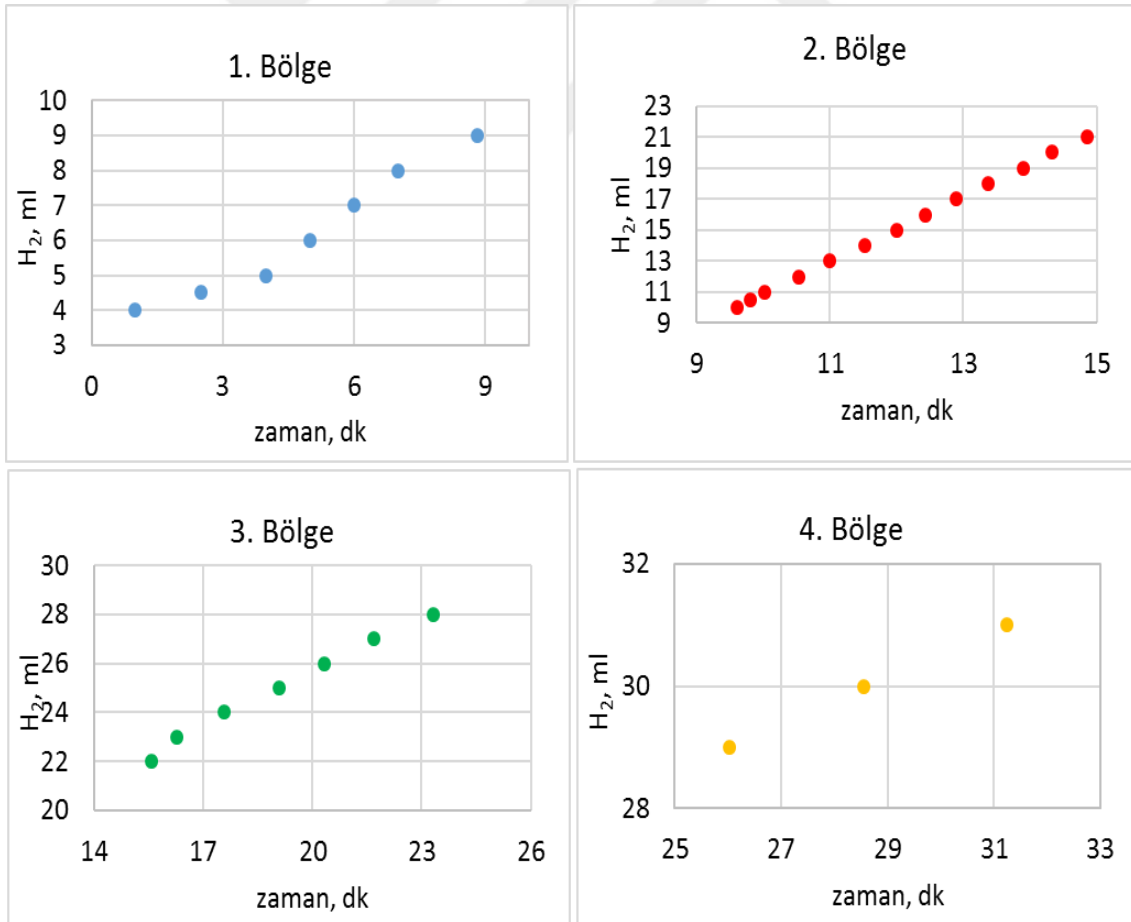
- [120] Budak, A. Ve Gönen, M., (2014). "Extraction of Boric Acid from Colemanite Mineral by Supercriticalcarbon Dioxide", Journal of Supercritical Fluids, 92:183-189.



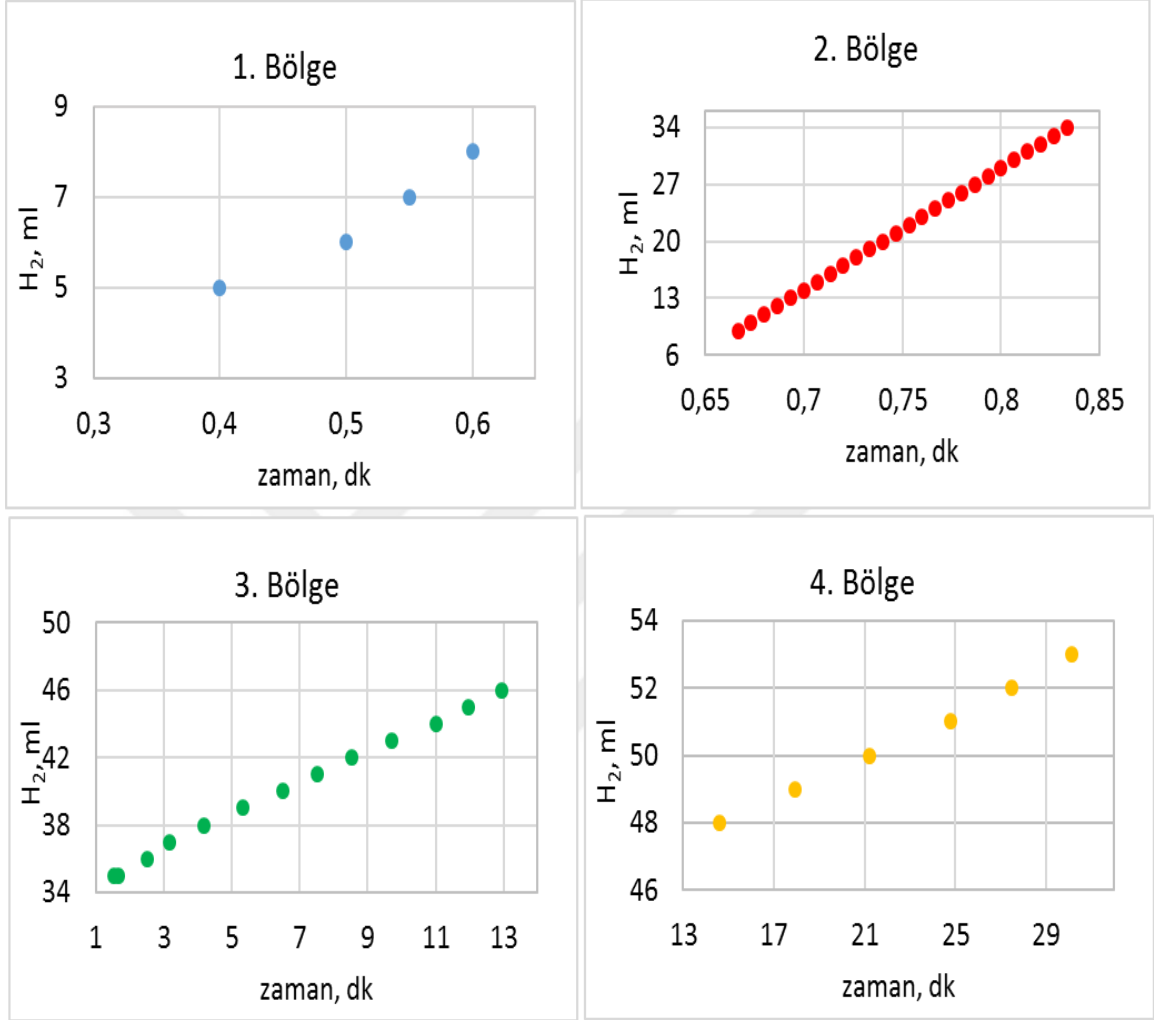
SAF NH_3BH_3 'ÜN HIZ BÖLGELERİ

Saf NH_3BH_3 'ün termolizi ve hidrotermolizi sonucu elde edilen H_2 miktarlarının zamana karşı farklı hız bölgelerinden oluşan sonuçları aşağıda verilmektedir.

A-1 Saf NH_3BH_3 'ün Farklı Sıcaklıklardaki Termoliz Reaksiyonun Hız Bölgeleri Grafikleri

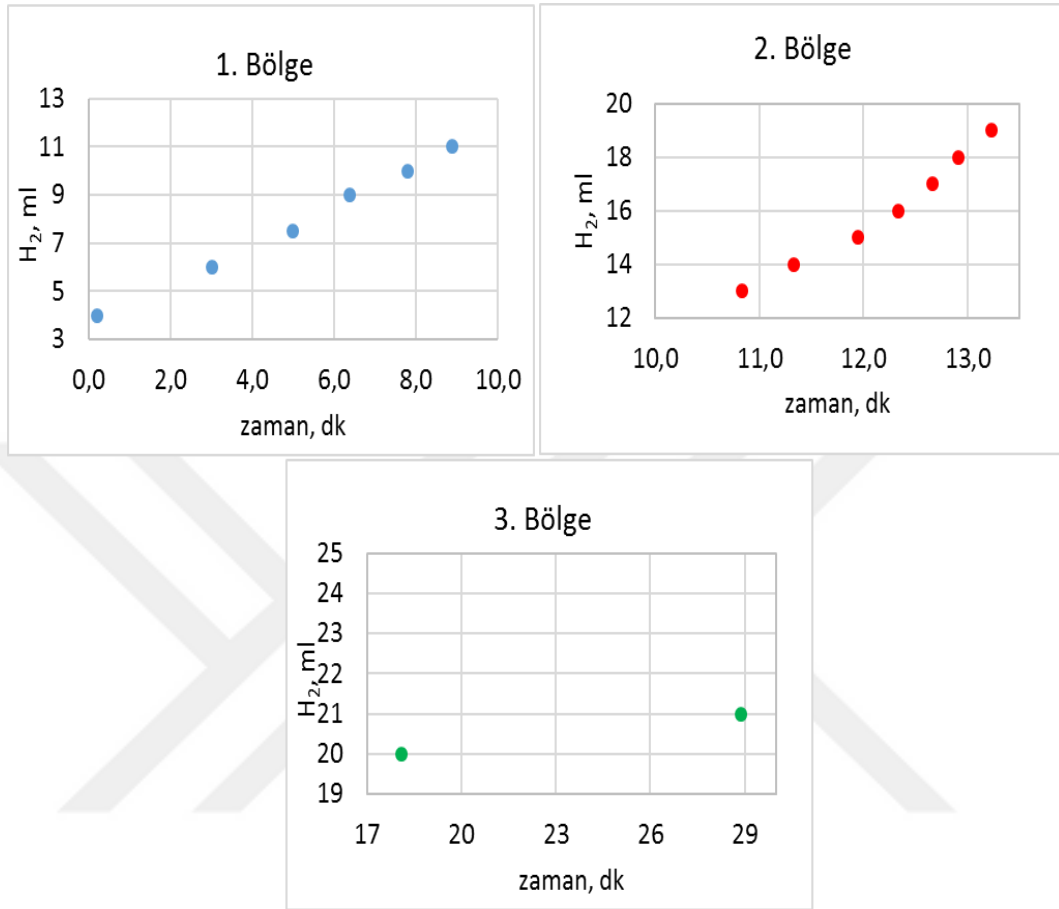


Şekil A. 1 Saf NH_3BH_3 'ün 100°C 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri

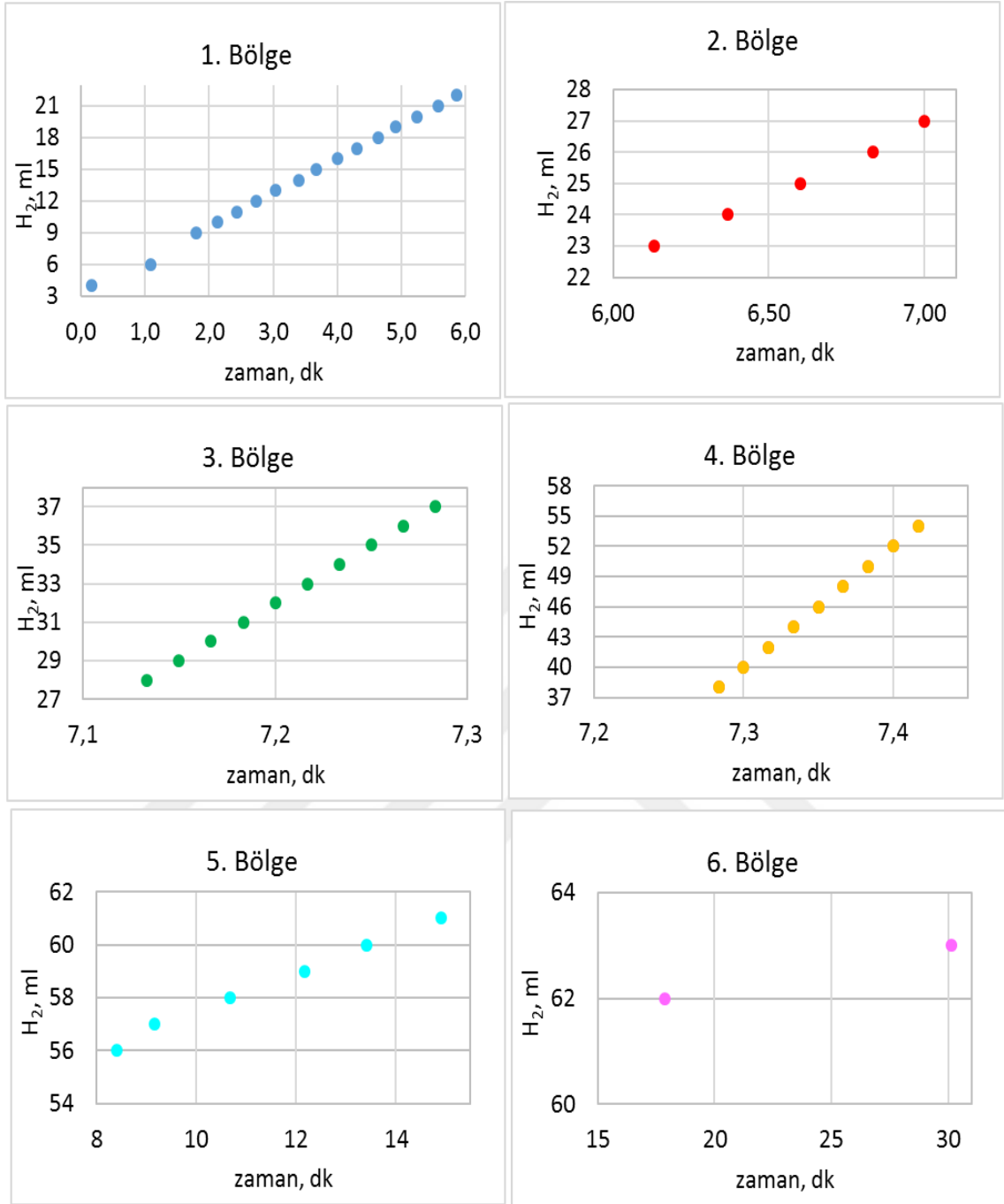


Şekil A. 2 Saf NH_3BH_3 'ün 130°C 'deki termoliz reaksiyonun hız bölgeleri

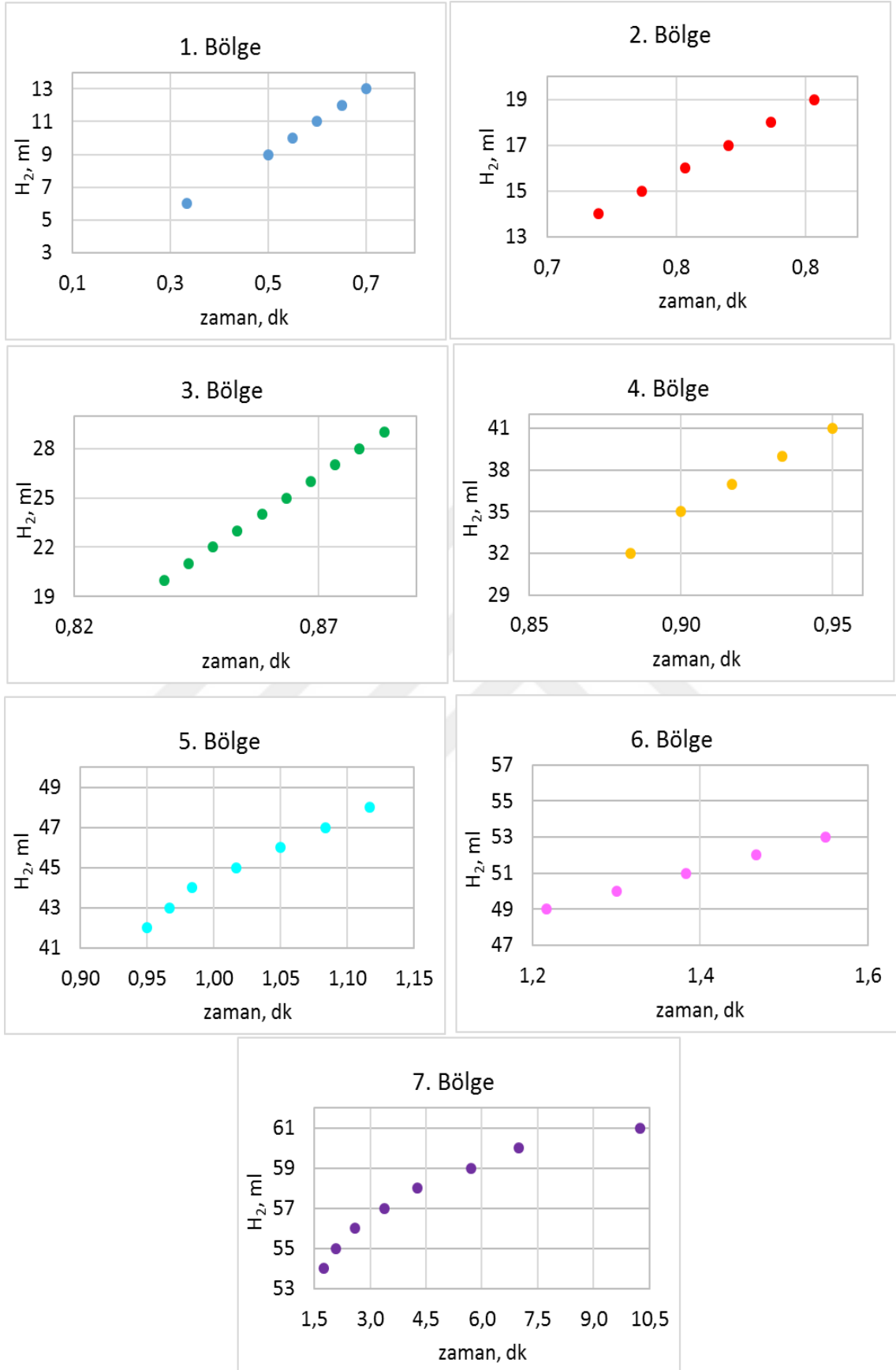
A-2 Saf NH_3BH_3 'ün Farklı Sıcaklıklardaki 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonun Hız Bölgeleri Grafikleri



Şekil A. 3 Saf NH_3BH_3 'ün 85°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

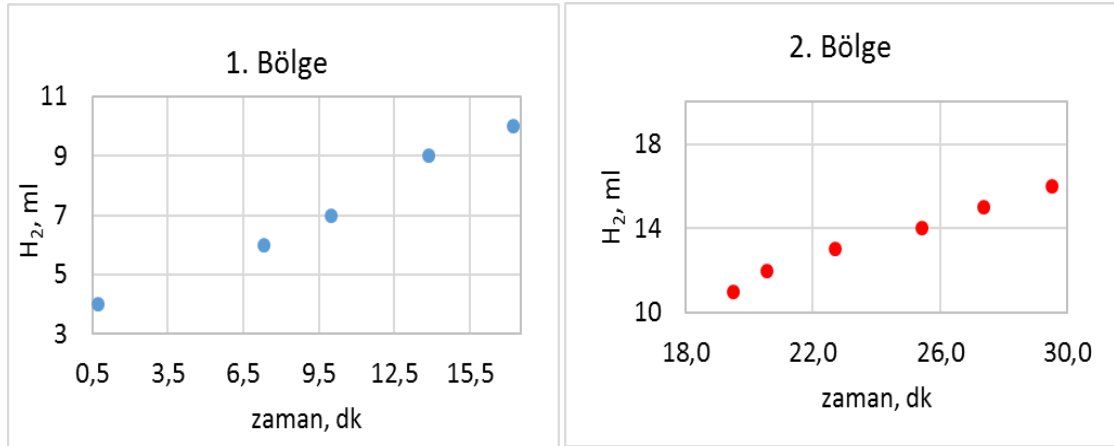


Şekil A. 4 Saf NH_3BH_3 'ün 100°C 'deki ve $0.038 \text{ g NH}_3\text{BH}_3/0.05 \text{ ml su}$ koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

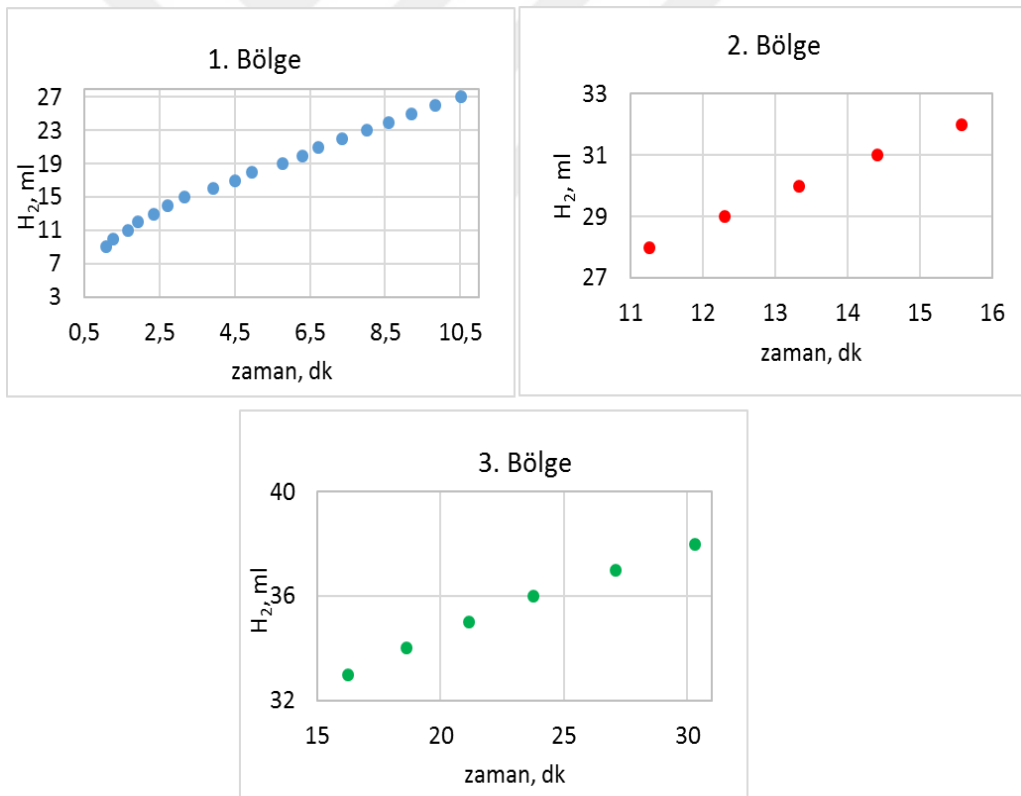


Şekil A. 5 Saf NH_3BH_3 'ün 130°C 'deki ve $0.038 \text{ g NH}_3\text{BH}_3/0.05 \text{ ml su}$ koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

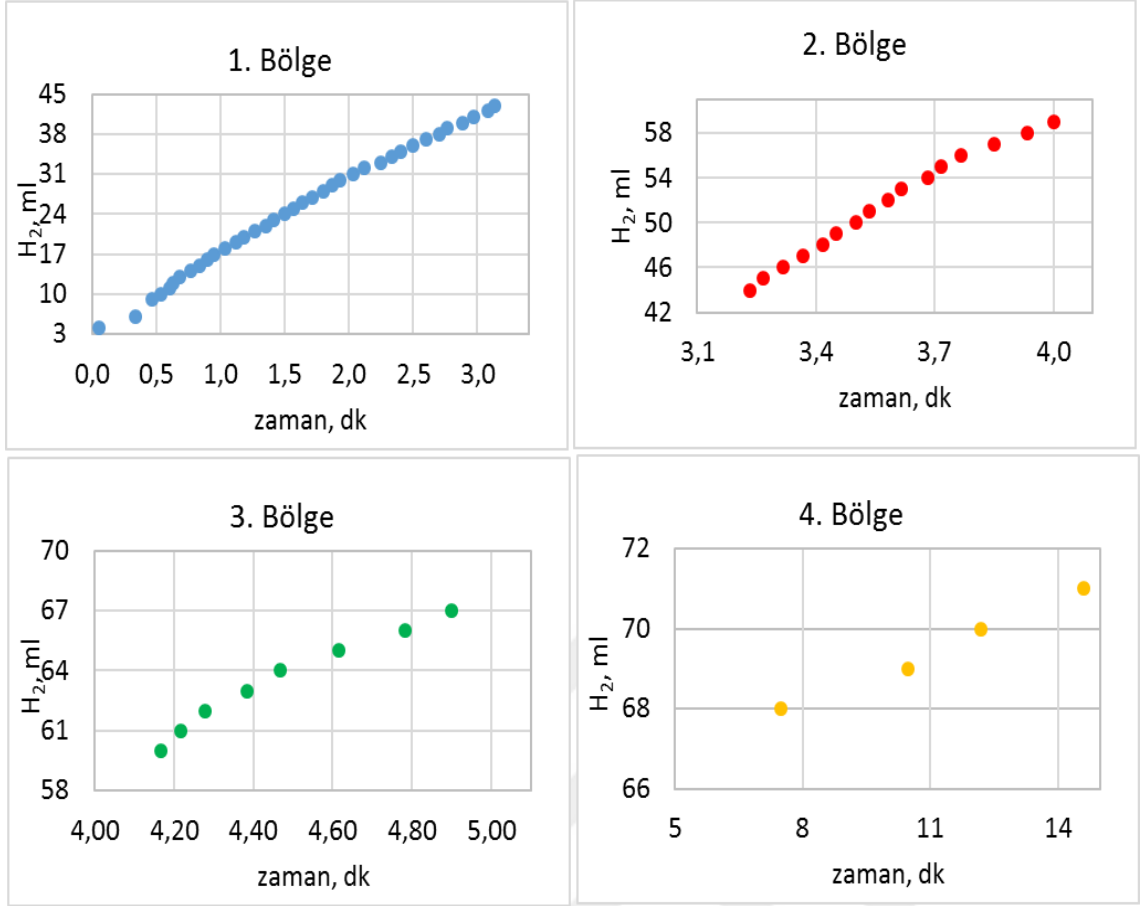
A-3 Saf NH_3BH_3 'ün Farklı Sıcaklıklardaki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.01 ml Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonun Hız Bölgeleri Grafikleri



Şekil A. 6 Saf NH_3BH_3 'ün 85°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri



Şekil A. 7 Saf NH_3BH_3 'ün 100°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.1 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

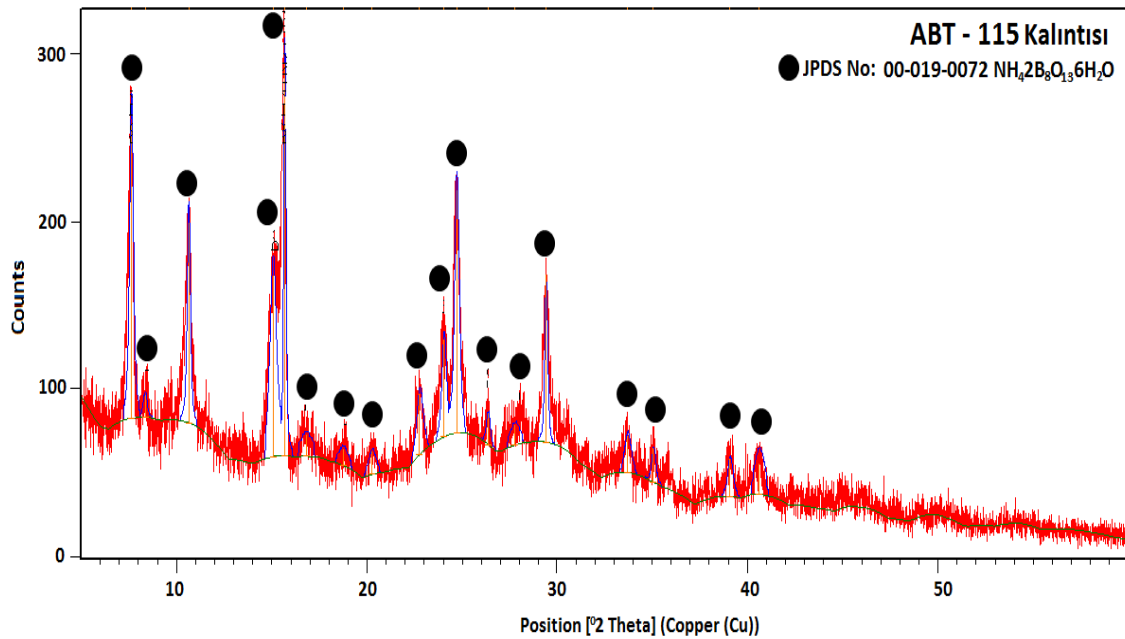


Şekil A. 8 C Saf NH_3BH_3 'ün 130°C 'deki ve $0.038 \text{ g NH}_3\text{BH}_3/0.1 \text{ ml su}$ koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonun hız bölgeleri

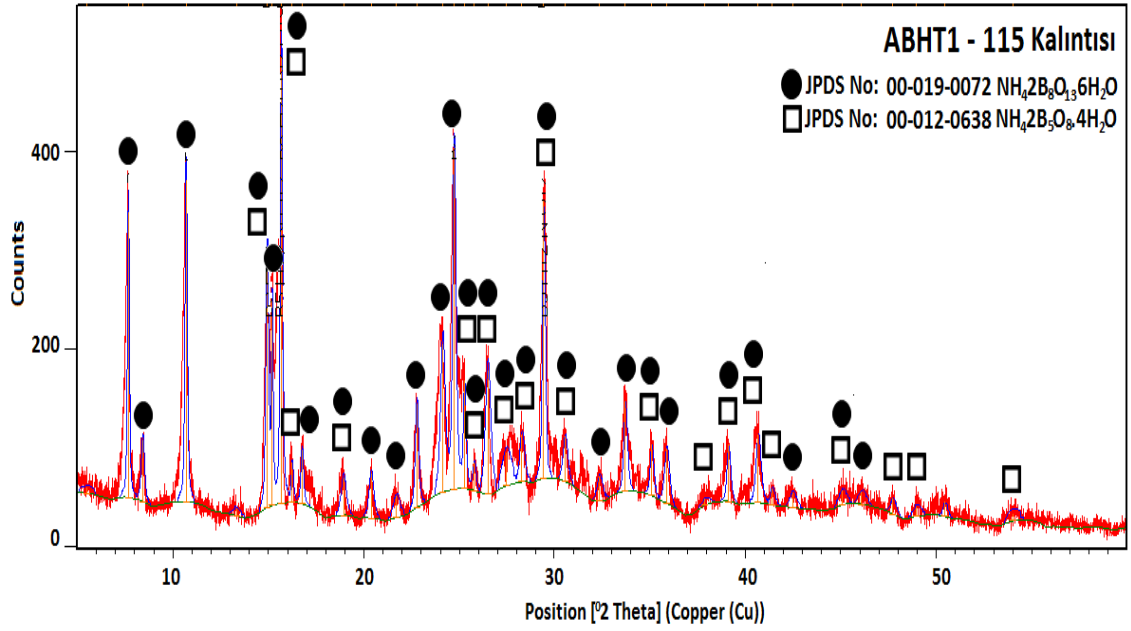
SAF NH_3BH_3 VE KOMPOZİT KALINTILARININ FAZ TANIMLARI

NH_3BH_3 (AB), $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ (AB-BA) ve $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (AB-BO) kompozitlerinin termolizi ve hidrotermolizi sonucu elde edilen kalıntıların noktasal faz tanımlarını içeren XRD diyagramları aşağıda verilmektedir.

B-1 Saf NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki Termoliz ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml Saf Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonundan Elde Edilen Kalıntıların Faz Tanımlı XRD Diagramı

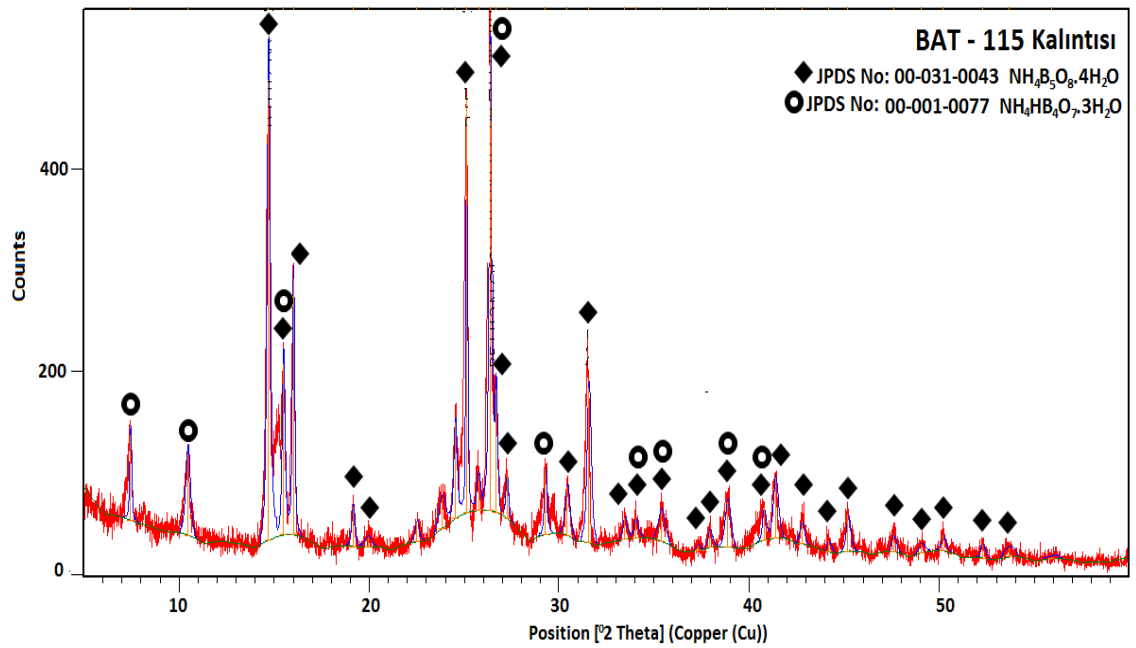


Şekil B.1 NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki termoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (ABT-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı

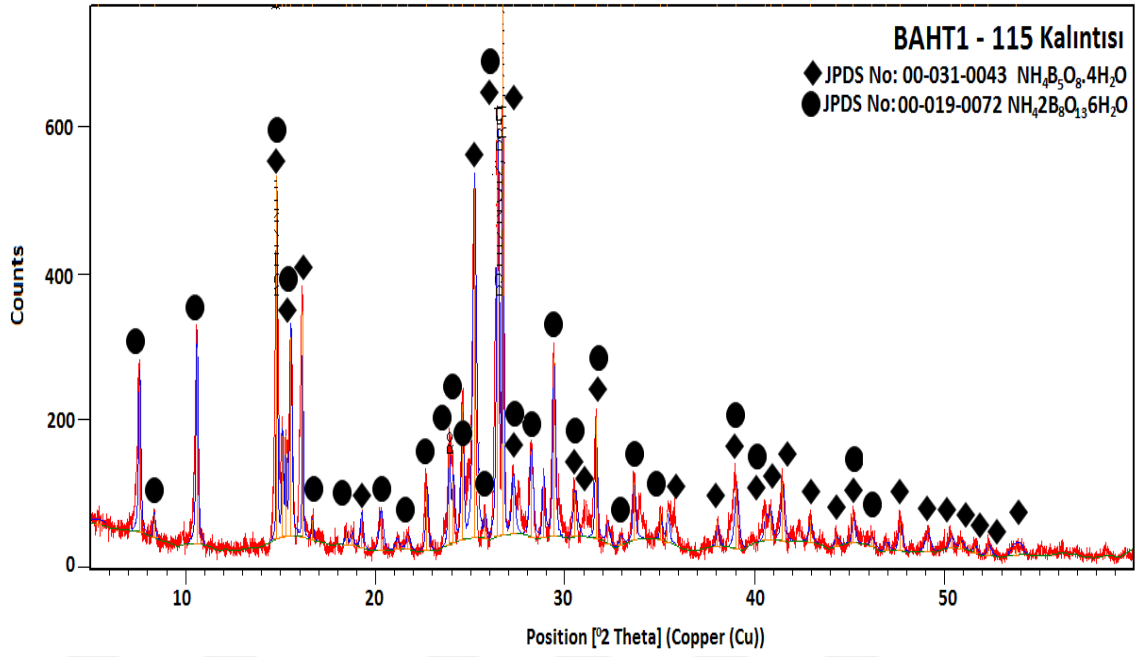


Şekil B.2 NH_3BH_3 'ün 115°C 'deki ve 0.038 g NH_3BH_3 /0.05 ml su koşullarındaki hidrotermaliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (ABHT1-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı

B-2 NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitinin 115°C 'deki Termoliz ve 0.038 g kompozit/0.05 ml Saf Su Koşullarındaki Hidrotermaliz Reaksiyonundan Elde Edilen Kalıntıların Faz Tanımlı XRD Diagramı

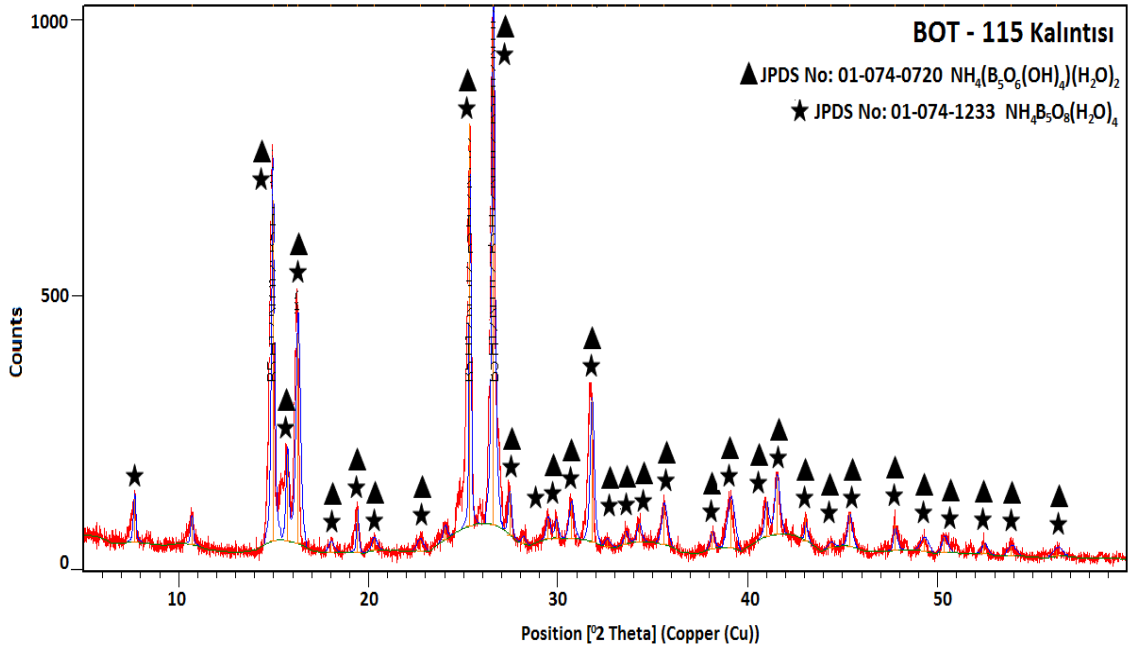


Şekil B. 3 NH_3BH_3 - H_3BO_3 kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BAT-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı

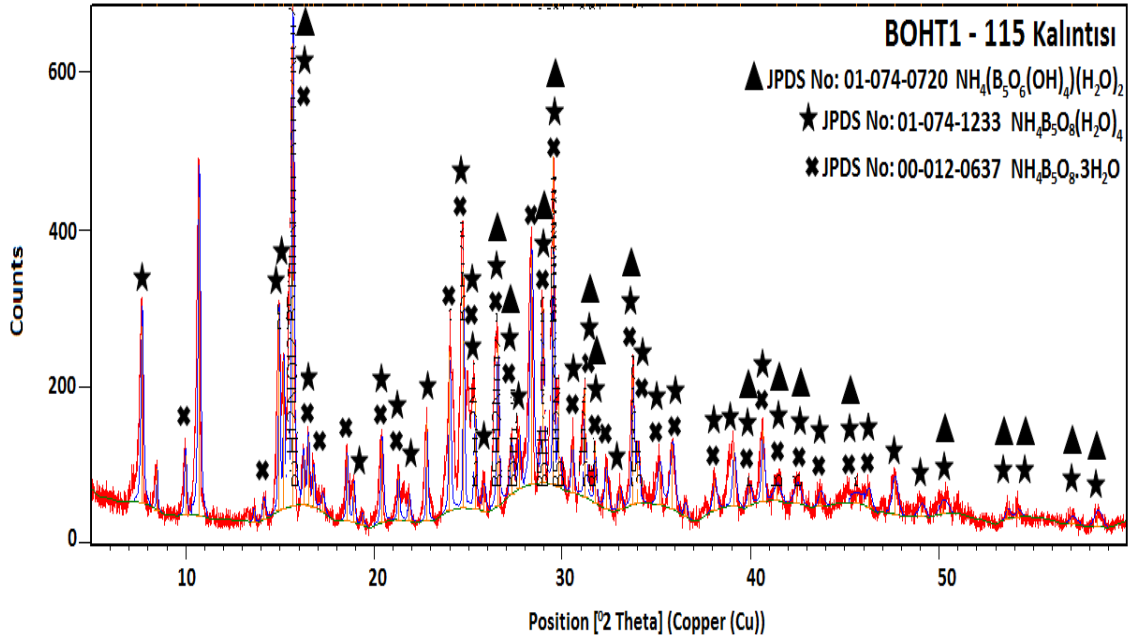


Şekil B.4 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BAHT1-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı

B-3 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki Termoliz ve 0.038 g kompozit/0.05 ml Saf Su Koşullarındaki Hidrotermoliz Reaksiyonundan Elde Edilen Kalıntıların Faz Tanımlı XRD Diagramı



Şekil B. 5 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki termoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BOT-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı



Şekil B. 6 $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ kompozitinin 115°C 'deki ve 0.038 g kompozit/0.05 ml su koşullarındaki hidrotermoliz reaksiyonundan elde edilen kalıntıya (BOHT1-115 kalıntısı) ait noktasal faz tanımlı XRD diyagramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hatice ERGÜVEN DOYDUM
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.05.1986 / Ankara
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : haticeerguven@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya Mühendisliği- Erasmus	Universita Degli Studi Di Genova	2009
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Adile Mermerci Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014-Devam	Bozlu Holding	Kalite Güvence Yöneticisi
2011 – 2013	Analyzer Gıda Kontrol ve Analiz Laboratuvarı	Kalite Yönetim Müdürü
2010 – 2011	Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin (UNIDO- ICHET)	Graduate Asistant

YAYINLARI

Makale

1.Piskin M.B., Kantürk Figen.A., Ergüven E. Investigation of the reaction mechanism and kinetics of production of anhydrous sodium metaborate (NaBO₂) by a solid-state reaction,

DOI 10.1007/s11164-012-0580-3, Research on Chemical Intermediates, (2012)

2.Ergüven H., Ammonia borane-boran composites for hydrogen release:
Figen K. A., Thermolysis kinetics, Vol 39, No.6, 613-617, Energy Sources, Part A:
Pişkin S. Recovery, Utilization, and environmental Effects, (2017)

Bildiri

- 1.Hatice Bor Bileşikleri Üretim Teknolojilerin Geliştirilmesi, 1. Ulusal Kimya
Ergüven, Figen Mühendisliği Kongresi, (2011)
K.A, Piskin S.
- 2.Figen K.A., Investigation of solid state reaction mechanism for sodium
Ergüven H., metaborate production (NaBO_2) , 140th Annual Meeting & Exhibition
Pişkin S. (TMS2011), (2011)
- 3.Figen K.A., An Efficient Method of Solid-State Synthesis of Anhydrous Sodium
Ergüven H., Metaborate (NaBO_2) using Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 17th International
Pişkin S. Symposium on Boron, Borides and Related Materials, (2011)
4. A.K. Figen, H. Thermal decomposition characteristics of ammonia borane as
Erguven, G.Y. hydrogen source, International Conference on Hydrogen Production
Ozalp, o.M. Atanur, S. Yazici, (ICH2P-11), (2011)
S. Piskin
5. Ergüven, H. Endanger Components for Food Safety and Determination, 3. Food
and Yalçın S., Safety Congress, (2012)
6. Ergüven TS EN ISO/IEC 17025 VE DENEY LABORATUVARLARI AKREDİTASYONU,
Hatice 1. ULAG, (2013)