

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMONYUM BORAN TEMELLİ ENERJİ DEPOLAMA  
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE  
VERİMLİLİK ANALİZLERİ

Doğa Su YANKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş Danışman

Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ

Ocak, 2025

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

**AMONYUM BORAN TEMELLİ ENERJİ DEPOLAMA**  
**MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE**  
**VERİMLİLİK ANALİZLERİ**

Doğa Su AYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 29.01.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi MUHAMMED İBERİA AYDIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi MELTEM KARAIŞMAİLOGLU ELİBOL

Türk Alman Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN ve eş danışmanım Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Amonyum Boran Temelli Enerji Depolama Malzemelerinin Geliştirilmesi Ve Verimlilik Analizleri” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Doğa Su YANKIN



Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FBA-2022-5316” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Yaşadığı süre boyunca hayatıma tüm pozitifliğini katan ve beni her zaman destekleyen  
canım arkadaşım, dostum Merve'ye...*

## TEŞEKKÜR

---

Yüksek lisans tezim boyunca gerçekleştirilmiş olduğum ‘Amonyum Boran Temelli Enerji Depolama Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Verimlilik Analizleri’ adlı çalışmamın her aşamasında akademik bilgi tecrübeleriyle beni yönlendiren, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp büyük bir ilgi ve sabırla bana faydalı olmak için elinden geleni sunan ve ne zaman bir sorunla karşılaşsam benden güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen bana her konuda destek veren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN’e,

Bilgi ve akademik tecrübeleriyle çok yoğun tempolarına rağmen bana güler yüzle yol gösteren, her koşulda pozitif yaklaşımlarıyla motive eden, her konuda desteklerini hissettiğim, laboratuvarında beraber çalışmaktan ve ortak bir alanı paylaşmaktan büyük zevk aldığım, tez yazım süresince destek veren, , iyi niyet ve güler yüzünü esirgemeyen, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen çok değerli hocam, eş danışmanım Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ’e,

Tez çalışmamda planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne,

TÜBİTAK projesi kapsamında çalışmama destek veren, bilgi ve güler yüzü ile çalışmalarına destek olan ve ışık tutan Prof. Dr. Serap Güneş’e,

Tez çalışmam boyunca bana her türlü pozitif enerji veren, manevi destekleri ile her zaman yanımda olan, gizli kahraman sevgili eşim Alper YANKIN’a,

Hayatımın her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen, hep daha ileriye ulaşmam için uğraşan ve destek olan, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan gizli kahraman sevgili aileme,

En içten tüm samimiyetimle teşekkür ederim ve sevgilerimi sunarım.

Doğa Su YANKIN

# İÇİNDEKİLER

---

<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>ix</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>xi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>xii</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xv</b>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	4
1.3    Hipotez.....	5
<b>2 HİDROJEN EKONOMİSİNDE AMONYUM BORAN</b>	<b>6</b>
2.1    AB Hidrolizi.....	7
2.2    AB Hidro-Termolizi.....	7
2.3    AB Termolizi.....	8
<b>3 KİLLER VE AKTİVASYONLARI</b>	<b>11</b>
3.1    Killer.....	11
3.2    Killerin Sınıflandırılması.....	12
3.2.1    Halloysite Nanotüpler.....	12
3.2.2    Sepiyolit Nanofiber Killer.....	13
3.3    Killerin Aktivasyonları.....	14
3.3.1    Asit Aktivasyonu.....	15
3.3.2    Termal Aktivasyon.....	16
<b>4 DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR</b>	<b>19</b>

<b>5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>24</b>
5.1 Kimyasal Malzemeler.....	24
5.2 Enstrümental Analiz Cihazları.....	24
5.2.1 FE-SEM/EDS.....	24
5.2.2 XRD.....	24
5.2.3 XRF.....	24
5.2.4 FT-IR.....	25
5.2.5 BET.....	25
5.3 Deneysel Yöntem.....	25
5.3.1 Killerin Aktivasyonları.....	26
5.3.2 Nano Sınırlama Yöntemi ile AB Kompozitlerinin Hazırlanması..	27
5.3.3 Termoliz ile Hidrojen Üretimi.....	28
<b>6 DENEYSEL SONUÇLAR</b>	<b>30</b>
6.1 Killerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Karakterizasyonları.....	30
6.2 AB Hapsetme için En Uygun Malzemeyi Bulma.....	33
6.3 Kompozitlerin Karakterizasyonları.....	37
<b>7 SONUÇ</b>	<b>44</b>
<b>KAYNAKÇA</b>	<b>46</b>
<b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>	<b>56</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

$^{\circ}\text{C}$	Celcius Derecesi
$\text{mL/g}$	Gözenek Hacmi Birimi
$\% \text{v/v}$	Hacimce Yüzde Birimi
$\text{H}\delta^{-}$	Hidritik Hidrojen
$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molekül Ağırlığı Birimi
$\text{H}\delta^{+}$	Protonik Hidrojen
$\text{g/cm}^3$	Spesifik Gravite Birimi
$\text{m}^2/\text{g}$	Spesifik Yüzey Alanı Birimi
$\text{nm}$	Uzunluk Birimi
$\%$	Yüzde
$\text{m}^2$	Yüzey Alanı Birimi

## KISALTIMA LİSTESİ

---

AB	Amonyum Boran
AC	Aktif Karbon
AC	Asit Aktive Edilmiş Kil
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
IT	Giriş Süresi
HE	Hidrojen Eşdeğeri
HGR	Hidrojen Üretim Hızı
HY	Hidrojen Verimi
MA	Mukus Asidi
NFC	Nano Fiber Kil
NTC	Nano Tüp Kil
TC	Termal Aktive Edilmiş Kil
TAC	Termal-Asit Aktive Edilmiş Kil
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
THF	Tetra Hidro Furan

## ŞEKİL LİSTESİ

---

<b>Şekil 3.1</b>	Halloysit nanotüp yapısı .....	<b>13</b>
<b>Şekil 3.2</b>	Sepiyolit nanofiber yapısı .....	<b>14</b>
<b>Şekil 3.3</b>	Kil asit aktivasyonu .....	<b>16</b>
<b>Şekil 3.4</b>	Kil termal aktivasyonu .....	<b>17</b>
<b>Şekil 4.1</b>	Saf AB TGA ve DSC eğrileri .....	<b>20</b>
<b>Şekil 4.2</b>	AB ve ABSi 110°C termolizinde TGA eğrisi .....	<b>21</b>
<b>Şekil 4.3</b>	AC@AB termolizi DSC eğrisi .....	<b>21</b>
<b>Şekil 4.4</b>	AB@PAM termoliz DSC eğrisi .....	<b>22</b>
<b>Şekil 4.5</b>	AB@MA zamana ve sıcaklığa bağlı H <sub>2</sub> verimleri .....	<b>23</b>
<b>Şekil 5.1</b>	Deneysel Yöntem Şeması.....	<b>25</b>
<b>Şekil 6.1</b>	NTC ve NFC'lerin (a, b) SEM, (c, d) EDS, (e) XRD, (f) FTIR, ve(g) N <sub>2</sub> sorpsiyon izoterm karakterizasyonları .....	<b>30</b>
<b>Şekil 6.2</b>	Amonyum Boran ve AB@NTC, AB@NFC kompozitlerinin hidrojen üretim performansları.....	<b>34</b>
<b>Şekil 6.3</b>	Asitle aktifleştirilen nanotaşıyıcılar NFC ve NTC'nin SEM (a ve b), EDS (c ve d), FTIR (e) ve N <sub>2</sub> adsorpsiyonunun (f) karakterizasyon sonuçları .....	<b>38</b>
<b>Şekil 6.4</b>	AB nanosınırlı asitle aktifleştirilmiş killerin (AB@NFC ve AB@NTC) SEM karakterizasyon sonuçları .....	<b>40</b>

## TABLO LİSTESİ

---

<b>Tablo 4.1</b>	Kompozitlerin H <sub>2</sub> verimleri .....	<b>23</b>
<b>Tablo 5.1</b>	Nano taşıyıcı türlerine göre örnek kodları .....	<b>27</b>
<b>Tablo 6.1</b>	Doğal killerin karakteristik özellikleri .....	<b>31</b>
<b>Tablo 6.2</b>	Aktifleştirilmiş boru şekilli ve lifli kompozitlerden hidrojen üretim performansı .....	<b>36</b>

## **Amonyum Boran Temelli Enerji Depolama Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Verimlilik Analizleri**

Doğa Su YANKIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş Danışman: Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ

Katı hal hidrojen depolamayı geliştirmek amacıyla nanotübüler ve nanofiber yapıya sahip bor tabanlı bir hidrojen depolama sistemi etkili bir yöntemdir.

Bu araştırma, güvenli ve verimli hidrojen depolama uygulamaları için özel nanomalzemelerin potansiyelini vurgulamakta ve gelişmiş temiz enerji çözümleri için önemli etkileri olan hidrojen depolama teknolojilerinin geliştirilmesine ve sürdürülebilir ulaşım sektörüne katkı sağlaması amacıyla farklı yöntemlerle aktive edilmiş sepiyolit ve halloysit kil matrislerine amonyum boran hapsedilerek katı hidrojen depolama ortamları geliştirilmiştir.

Asitle aktive nano-tübüler kil içinde hapsedilen AB, 120°C'de AB molü başına H<sub>2</sub> eşdeğerinde en yüksek iyileşmeyi (%98) sağlamış ve ilk hidrojen üretim oranını artırırken indüksiyon süresini %90'a kadar azaltmıştır.

Elde edilen kompozit yapılar, hidrojen enerji sistemleri için gelişmiş termal stabilite ve kontrollü hidrojen üretim özellikleri sergileyerek büyük umut vaat etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Amonyum Boran, Hapsetme, Hidrojen Depolama, Kil Aktivasyonu



## ABSTRACT

---

### **Development of Ammonium Borane Based Energy Storage Materials And Efficiency Analysis**

Doga Su YANKIN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Aysel KANTURK FIGEN

Co-Supervisor: Assoc. Dr. Bilge COSKUNER FILIZ

A boron-based hydrogen storage system with nanotubular and nanofiber structures is an effective method to improve solid-state hydrogen storage.

This research highlights the potential of special nanomaterials for safe and efficient hydrogen storage applications and contributes to the development of hydrogen storage technologies with significant implications for advanced clean energy solutions and sustainable transportation sector by entrapping ammonium borane in activated sepiolite and halloysite clay matrices with different methods.

AB entrapped in acid-activated nano-tubular clay provided the highest improvement (98%) in H<sub>2</sub> equivalent per AB mole at 120°C and increased the initial hydrogen production rate while reducing the induction time by up to 90%. The obtained composite structures show great promise for hydrogen energy systems by exhibiting improved thermal stability and controlled hydrogen production properties.

**Keywords:** Ammonia Borane, Confinement, Hydrogen Storage, Clay Activation



---

**YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING**

### 1.1 Literatür Özeti

Canlıların yaşamlarını bugün ve gelecekte tehlikeye atmadan üretim yapmak sürdürülebilirliğin en temel tanımıdır. Ekonomik büyüme, sosyal gelişim ve çevreyi koruma başlıkları altında inceleme konusu olarak değerlendirilir.

Çevreye zarar veren eylemlerin uzun süre devam etmesi durumunda zamanla çeşitli sağlık, ekolojik ve diğer endişeler ortaya çıkmaktadır. Uzun vadeli sürdürülebilir ve makul bir maliyetle toplumda olumsuz etkiler yaratmadan ihtiyaç duyulan tüm gereksinimleri karşılayabilecek bir enerji kaynağı olarak hidrojen enerjisi sürdürülebilir bir gelişim vaad etmektedir.

Hidrojen teknolojilerinin sürdürülebilirliği, sürdürülebilir kalkınma adına giderek önem kazanmaktadır.

Yoksulluk ve açlığın sona ermesi, sağlıklı ve kaliteli yaşam, eğitim alanında eşitlik, cinsiyet eşitliği, temiz suya ulaşma olanağı, güvenilir enerji, ekonomik büyüme ve adil çalışma şartları, sürdürülebilir sanayi, şehir ve toplumsal sürdürülebilirlik ve eşitsizliklerin azaltılması, iklim değişiminin önlenmesi, su ve kara hayatının korunması, barış ve huzur içinde yaşayan toplumlar için küresel birliktelikler gibi temel konularda hedefler belirleyerek, yaşadığımız gezegenin refahı için sürdürülebilir kalkınma faaliyetleri organize edilmektedir [1].

Enerji politikalarını belirleyen kurum ve kuruluşlar tarafından hidrojen enerjisine dayanan sistemlerin teşvik edilmesi ve sayısının artırılması sürdürülebilir ve küresel enerji istikrar için temel hedeflerden biri haline gelmiştir. Bu sayede enerji üretim çeşitliliğinin de artırılması ön görülmektedir. Uluslararası ticaret dengesinde yeni bir gündem oluşturacak bu teknoloji sayesinde enerji üretiminin güvenliği artırılabilir ve halihazırda kullanılmakta olan petrol, gaz ve nükleer

enerji santrallerine kıyasla kötü niyetli faaliyetlerin hedefi olmamak konusunda iyileştirme sağlanmış olacaktır [2].

Hidrojen moleküllerinin parçalanması sonucunda açığa çıkan hidrojen bazlı temiz enerji; rüzgar, güneş ve hidroelektrik gibi sürdürülebilir kaynaklardan üretildiği için sürdürülebilir enerji kaynağı olarak nitelendirilmektedir. Üretilen hidrojen, elektrik, ulaşım ve ısınma gibi çeşitli uygulamalar için yakıt olarak kullanılabilir [3].

Geçmişten bu yana hidrojen enerjisi birçok alanda faaliyet gösterme imkanı bulmuştur. Enerji kullanımının yanı sıra hidrojen depolama özelliği olan malzemelere karşı ilgi de günden güne artmaktadır. Bu kapsamda hidrojenin kullanım alanları arasında; gaz türbinleri, jet motorları, uzay sanayi, roketler, transfer ve enerji depolama, endüstriyel faaliyetler, amonyak sentezi, gübre üretimi, petrokimya üretimleri, yakıt distilasyonu, metalurjik uygulamalar, Ni ve Fe üretimi, yanıcı karışımların elde edilmesi, elektronik sanayi, fiber ve cam üretimi ve nükleer reaktörleri vardır [4].

Enerjinin üretimi ve kullanımı açısından dünya zor bir dönemden geçmektedir. Giderek artan enerji talebi sonucunda yenilenemeyen kaynaklar günden güne tükenmekte ve atmosfere zararlı sera gazı salınımının artışına sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak hidrojene dayalı temiz enerji fikri, sürdürülebilirlik anlamında umut verici bir çözüm olarak gündeme gelmektedir [5].

Hidrojen kaynaklı temiz enerjinin sağladığı faydalara sürdürülebilirlik açısından bakacak olursak; öncelikle kullanımı esnasında sera gazı salınımı yapmamaktadır. Sonrasında yüksek enerji yoğunluğu sayesinde birim hacim başına daha fazla enerji depoladığı için pil gibi diğer muadillerinden daha avantajlıdır. Son olarak fosil yakıtlara dayanmadan yenilenebilir enerji kaynakları ile üretime dayanmaktadır. Daha detaylı olarak hidrojen enerjisinin avantajlarından bahsetmek gerekirse [2];

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı: Sudan üretilebilen ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olması sebebiyle güneş, rüzgar ve hidroelektrik gibi temiz enerji sınıfına girmektedir. Sera gazı salınımına sebep olmaz ve atmosfere zarar vermez.

Yüksek enerji yoğunluğu: Hidrojenin enerji yoğunluğu çok yüksektir. Bu sayede benzin veya dizel gibi fosil yakıtlara nazaran birim ağırlık başına daha çok enerji depolayabilmektedir. Bu durum hidrojene hem sağlık hem çevre açısından ideal bir yakıt olma özelliği kazandırmaktadır.

Çok yönlülüğü: İçten yanmalı motorlar ve endüstriyel süreçler gibi bir çok farkı alanda kullanılabilir olması, ulaşım ve üretim gibi bir çok alanda umut verici bir enerji kaynağı olma özelliği sunmaktadır.

Yukarıda belirtilen avantajlarının yanı sıra hidrojen enerjisi sürdürülebilirlik açısından bazı dezavantajlara da sahiptir. Öncelikle hidrojen üretimi ciddi miktarda enerji gerektirir, bu gereksinim Üretim maliyetini önemli ölçüde arttıracaktır. İkinci olarak hidrojenin taşınması ve depolanması, yüksek yanıcılığı ve düşük yoğunluğu sebebiyle zor olabilmektedir. Üçüncüsü, su kaynaklarının doğrudan kullanımı ve oluşan atıkların çevresel etkiler yaratması muhtemeldir. Detaylı olarak dezavantajları aşağıdaki gibidir.

Maliyet yüksekliği: hidrojenin depolanması, taşınması ve üretimi pahalıdır. Bu sebeple fosil yakıtlar gibi diğer enerji kaynaklarına nazaran rekabet anlamında geri planda kalmaktadır. Gerekli altyapının eksikliği ve Üretim sürecinde yaşanan düşük verimlilikten kaynaklı yüksek maliyet sorunu vardır.

Güvenlik kaygıları: hidrojen son derece yanıcı bir gazdır ve özel saklama ve taşıma prosedürlerine uymak gerekir. Yanma ve patlama riski özellikle ulaşım ve endüstriyel faaliyetlerde son derece önemli bir endişe sebebidir.

Altyapı endişeleri: hidrojene dayalı enerji sistemlerinin yaygın bir şekilde kullanılmasının önünde en Büyük engellerden biri de altyapının sınırlı olmasıdır. Bu altyapı eksikliğine bağlı olarak hidrojenin üretimi ve transferi de son derece maliyetli olmaktadır.

Günümüzde sürdürülebilirlik üç boyutta incelenmektedir. Bunlar; ekonomik, çevresel ve sosyal sürdürülebilirliktir. Hidrojen kaynaklı temiz enerji, bu üç alana da olumlu katkılar sağlamaktadır [6].

Siyaset ve bilimin iç içe olduğu, ekonomik ve çevresel endişelerin birbirini takip ettiği günümüzde, duyarlı toplum oluşturma ve gelecek nesillere sınırlı kaynakların etkin bir şekilde miras bırakılması kapsamında sürdürülebilirlik çeşitli kurum, kuruluş ve projelerde görüşülmüş ve tartışma konusu olmuştur [7]. Bu düşünce yapısının temel amacı geleceğin menfaatlerini güncel duruma eşit olacak şekilde menfaat ve faydaları gözeterek ele almaktır [8].

Artan nüfus ve ekonomik sorunlar neticesinde enerji gereksiniminde yaşanan artış sonucu ülkeler bu konu üzerine çeşitli teoriler kararlar topluluklar ve stratejiler

oluşturmuştur. Yapılan bu aksiyonların odak noktasında sürdürülebilirlik olmuş ve çok boyutlu olarak incelendiğinde en önemli boyutun ekonomik boyut olduğu tespit edilmiştir. Ekenomik kalkınma hareketi hem bugün hem gelecekte toplumların kaderini belirleme hususunda önemli bir parametredir. Büyüme teorisine dayanan kar zara analizlerinde mevcut yaklaşımlar Pratik kapsamıyla bu amacı resmileştiren bir teori sunmaktadır [8]. Bu teori kapsamında ekonomik eşitsizliği ortadan kaldırma, ekonomik kırılmalık süreçlerini azaltma ve ekonomik büyümeyi artırma faaliyetleri üzerinde durulmaktadır. Çevresel boyutta ise teknolojik ve inovatif adımları kapsayan, atık yönetimine önem veren ve insanın yer aldığı süreçlerin en aza indirildiği çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Sosyal farkındalık ve sorumluluğun geliştirilmesi amacıyla gerekli adımlar atılmaktadır [9].

Ekonomik temellerde bakılacak olursa; yeni iş imkanları yaratması ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması ile ekonomik büyümeyi artırarak güncel enerji maliyetlerinde düşüş sağlayabilir. Sosyal açıdan hava kalitesini iyileştirerek toplum sağlığına olumlu etki yapar ve solunum yollarına bağlı rahatsızlık risklerini azaltabilir. İklim değişikliği ile mücadele kapsamında sera gazı salınımını azaltarak pozitif yönde bir katkı sağlar ve çevreye zarar vermeyen su buharı üretimi ile çevresel anlamda olumlu katkı sağlar. Hidrojen enerjisinin kullanımı için tüketicinin konu hakkında bilgi sahibi olması ve bilinçlendirilmesi, geçiş sürecine olumlu katkı sağlayacak önemli bir faktördür.

## **1.2 Tezin Amacı**

Tezin amacı, diğer enerji türlerine kıyasla daha temiz bir enerji türü olan hidrojenin çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere depolanması ve bu depolanmanın çevresel, ekonomik açılardan daha verimli hale getirilmesidir. Bu çalışmada, sepiyolit nanolif ve halloyist nanotüp malzemeleri uygun aktivasyon yöntemi ile hidrojen depolama kabiliyetini, yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini artırarak, nano sınırlama yöntemi ile amonyum boranın yapısına hapsetme ve termoliz yöntemi ile hidrojen salınım verimliliğini artırarak, amonyum boranın hidrojen ve yan ürünlerin etkisini azaltarak daha avantajlı bir şekilde çevre dostu olan, daha verimli, sürdürülebilirliği yüksek olan malzeme geliştirilmesini amaçlanmaktadır.

### 1.3 Hipotez

Kompozit sepiyolit nanolifli ve halloyist nanotüp malzemelerinin termoliz reaksiyonları ile elde edilen hidrojen verimlerinin incelendiği bu tez çalışmasında aşağıdaki sorulara cevap aranmıştır:

- Farklı morfolojik yapıda killerin (tübüler ya da fiber) kullanımı, üretilecek kompozit yapının hidrojen depolama ve üretim performansı üzerine nasıl bir etkide bulunacaktır?
- Killerin farklı metotlar (asit, termal ve termal-asit) ile aktifleştirilmesi hazırlanacak olan kompozitlerin kimyasal ve fiziksel yapılarını değiştirecek midir?
- Killerin farklı metotlar (asit, termal ve termal-asit) ile aktifleştirilmesi hazırlanacak olan kompozitlerin hidrojen depolama ve üretim özellikleri üzerinde nasıl bir etkisi olacaktır?
- Saf AB ile karşılaştırıldığında, hapsedme yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin hidrojen depolama ve üretim özellikleri geliştirilecek midir?

## 2

# HİDROJEN EKONOMİSİNDE AMONYUM BORAN

---

Temel özelliği %19,6 ağırlık hidrojen içeriğine sahip olan amonyum boran (AB), fiziksel olarak beyaz toz halinde bulunur ve amonyum iyonu ( $\text{NH}_4^+$ ), borhidrit iyonuna ( $\text{BH}_4^-$ ) sahip kararlı bir yapıdır. Fiziksel olarak normal koşullarda katı halde bulunur ve suda veya organik çözücülerde kolayca çözünebilir bir moleküldür.

Yapısındaki protik N-H ve hidritik B-H bağları, her element grubu başına üç hidrojen atomu ve  $30.7 \text{ g.mol}^{-1}$  ağırlığı ile ortam şartlarında ve inert atmosferde kararlı yapıya sahip oluşu, yüksek stabilite özelliğine sahip oluşu ve toksik olmama özelliği gibi avantajları, AB'nin otomobillerde, taşınabilir ve sürdürülebilir katı hidrojen depolamada kullanımı yaygınlaşmıştır [10,11].

AB'nin yapısındaki iki farklı tür hidrojen atomu;  $\text{NH}_3$  bileşeni içinde bağlı protonik hidrojenler ( $\text{H}\delta^+$ ) ve  $\text{BH}_3$  grubuyla ilişkili üç hidritik hidrojen ( $\text{H}\delta^-$ ), her bir ana element grubunda üç hidrojen atomu ve düşük molekül ağırlığı ( $30,7 \text{ g mol}^{-1}$ ) [12], hidrojen depolama hedeflerini karşılayacaktır. Isıtma işlemi, bu atomlar arasında moleküler hidrojen ( $\text{H}_2$ ) oluşturmak için dihidrojen ( $\text{H}\delta^+ \cdots \text{H}\delta^-$ ) etkileşimini artırır. AB'nin ısıtılması dehidrojenasyon yerine bozunmaya yol açar. AB, yaklaşık  $100^\circ\text{C}$ 'de erir, ardından  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  arasında iki aşamalı bozunma süreci gerçekleşir. Ana reaksiyon ürünleri esas olarak gaz formunda  $\text{H}_2$  ve borazin ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ), karmaşık bileşimli katı polimerik artık olarak ortaya çıkar [13,14]. AB'nin erime derecesinde izotermal ısıtma koşullarında homopolar dihidrojen etkileşimleri,  $\text{H}\delta^- \cdots \text{H}\delta^-$  ve  $\text{H}\delta^+ \cdots \text{H}\delta^+$  gibi etkileşimler nedeniyle moleküler hidrojen üretimi gerçekleşirken, katı bir ürün olarak diamonyat diboran [DADB,  $(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2$ ]+ $[\text{BH}_4]^-$  açığa çıkar [15]. Katı yan ürünün evrimi, bozunmuş katı

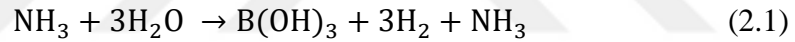
malzemelerin kabuk yapısı ve toplu AB arasında ısı ve kütle transferine neden olan heterojen bir süreçle sonuçlanır. Bu nedenlerden dolayı, bulk AB katı hal uygulamaları için uygun bir malzeme değildir [16]. Bu sebeple bu tezde, düşük sıcaklıklarda (<150 °C) termoliz yoluyla saf H<sub>2</sub> üretimi için AB'yi stabilize etmeye yönelik çeşitli yaklaşımlara odaklanılmıştır.

Amonyum boranın pratik kullanımında zorluklar mevcuttur. Bunların başında, hidrojen salınımı için gereken yüksek enerji, maliyet, ve depolama güvenliği gelir. Ayrıca, AB'nin termoliz sırasında yan ürün olarak borazin gibi zararlı bileşiklerin oluşumu da ele alınmalıdır.

AB'den H<sub>2</sub> salımı hidroliz [17,18], hidro-termoliz [19,20] ve termoliz reaksiyonları [21,22] ile sağlanabilir.

## 2.1 AB Hidrolizi

AB hidrolizi, su varlığında ve düşük sıcaklıklarda, en fazla 80 °C sıcaklık kullanılarak gerçekleşen bir süreçtir. Bu reaksiyon sırasında Denklem (4)'te görüldüğü gibi hidrojen (H<sub>2</sub>), amonyak (NH<sub>3</sub>) ve borat iyonları (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) üretilir.



Hidrolizin avantajları arasında düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, talep üzerine hidrojen salımı ve sulu çözeltilerinin stabilitesi gibi özellikler söylenebilir. Ancak, hidroliz reaksiyonları için fazladan su gereksinimi, genel sistem ağırlığının artması ve hem taze yakıtın hem de harcanmış yakıtın depolanması gerekliliği gibi dezavantajları vardır. Ayrıca, amonyak boran çözeltilerinin stabilitesi nedeniyle düşük sıcaklıklarda hidrojen üretimi için metal içeren katalizörlere ihtiyaç duyulur ve harcanmış yakıt çözeltilerinden katalizörlerin ve yan ürünlerin, örneğin B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ve NH<sub>3</sub> ürünlerinin, ayrılması gerekliliği vardır [23-25].

## 2.2 AB Hidro-Termolizi

Hidro-termoliz, hidroliz ve termoliz süreçlerinin birlikte olduğu bir yöntemdir. Bu proses, su eşliğinde ve orta derecede yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Hidro-termoliz, hem suyun hidrojen salınımını kolaylaştırıcı olmasının etkisinden hem de termoliz yönteminin yüksek sıcaklık koşullarından faydalanır. Bu yöntem, hidrojen üretimi için hidroliz yöntemine kıyasla daha etkili bir yol sunabilir, ancak spesifik

koşullara göre ve avantaj ve dezavantajları hakkında kesin bilgi vermek zordur [19,20].

### 2.3 AB Termolizi

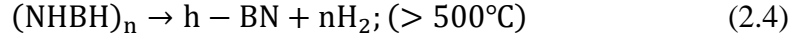
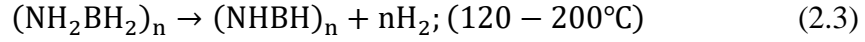
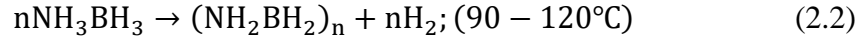
Termal ayrışma veya termoliz yöntemi, ısının sebep olduğu kimyasal bir ayrışmadır. Ayrışma için molekülün kimyasal bağlarını kırmaya yönelik olarak reaksiyona ısı verildiğinden, tepkimeler endotermiktir ve molekül kimyasal olarak bozunur. AB'nin hidrojen salınımına bakıldığında, sıcaklık ile reaksiyon hızı orantılıdır ve sıcaklık ne kadar yüksek olursa, reaksiyon o kadar hızlı ilerler. Daha yüksek sıcaklıklarda, 1 eşdeğerden daha fazla H<sub>2</sub> gazı salınır ve daha düşük sıcaklıklarda, 1 eşdeğerden daha az H<sub>2</sub> gazı salınır [27].

AB, üç farklı sıcaklık ve adımda içerisindeki hidrojen salınımını gerçekleştirir ve bu esnada her adımda yaklaşık ağırlığınca %6,5 hidrojen üretimini gerçekleştirir. [28]

Termoliz, daha yüksek hidrojen verimi ve düşük oranda amonyak (NH<sub>3</sub>) üretimi sağlamakla birlikte, yan ürünler kolayca yeniden kullanılabilir. Ancak, termolizin; yüksek sıcaklıklar gerektirmesi, saf AB için bir indüksiyon süresi olması ve yavaş hidrojen üretim kinetiği gibi dezavantajları da mevcuttur [26].

AB termolizi, katı halde hidrojen depolama sunar ve 90 ile 120 °C arasındaki sıcaklıklar yüksek verimle hidrojen salınımını sağlayabilir. Nano sınırlama ve nano boyutlandırma gibi yaklaşımlar, termoliz sırasında yan ürün gelişimini azaltabilir. Ancak, termolizin dezavantajları arasında yavaş hidrojen üretimi, uzun bir indüksiyon süresi veya hidrojen salınımı sırasında köpüklerin ve gaz halindeki yan ürünlerin oluşumu bulunmaktadır. Örneğin, saf AB'nin dihidrojen bağlarını uyarmak ve kimyasal yapıdan hidrojen molekülleri salınımını başlatmak için 100°C'de 30 dakikalık bir indüksiyon dönemi gereklidir. Ek olarak, AB'nin yeniden oluşturulması zorluklar içerir. Ayrıca, termoliz sırasında oluşan köpükler, malzemenin fiziksel yapısını bozarak yeniden oluşturmayı karmaşık hale getirir. Ayrışma süreci, borazin, diboran veya amonyak gibi uçucu yan ürünlerin açığa çıkmasına neden olabilir; bu yan ürünler özellikle hidrojen yakıt hücrelerinde aşağı akış süreçlerinde potansiyel olarak zararlı olabilir [29-32]. Özetle, AB'nin hem hidrolizi hem de termolizi, hidrojen üretimi için umut vaat eder. Devam eden

araştırmalar, bu süreçleri hidrojen yakıt hücreleri ve diğer temiz enerji teknolojilerinde pratik uygulamalar için optimize etmeye odaklanmaktadır.



Denklem (2.2) ve (2.3) 200 °C'nin altında, sırasıyla %6,5 ve %6,9 ağırlık oranında hidrojen salınımı sağlar. Ancak, Denklem (2.4) %7,3 ağırlık oranında H<sub>2</sub> salınımını temsil eder ki, bu reaksiyon 500°C zeri bir sıcaklık gerektirir. Bu yüksek sıcaklık yüksek enerji gereksiniminden kaynaklı, hidrojen depolama amaçları için Denklem (2.4)' kullanışsız kılar. BN yapılarının son hidrojen molekülünün salınımından sonra oluştuğu gözlemlenmiştir. İyonik sıvılar, organik zcler, MOF'lar, homojen katalizörler, dopantlar veya metallerin eklendiği veya yüksek gözenekli yapılar içine hapsedildiği farklı solvent hazırlama stratejileri, yapıyı stabilize edip topaklanmayı engelleyerek gaz formundaki yan ürünlerin oluşumunu azaltır. Bu uygulamalar arasında, saf AB'nin nano boyutlu taşıyıcılara hapsedilmesi, diğer yöntemlere göre avantajlı bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. AB'nin otomobil hidrojen depolaması ve taşınabilir, sürdürülebilir yakıt hücreleri depolaması için kullanımı yaygınlaşmıştır; bu durum, termoliz sıcaklığının düşürülmesi, yan ürün içeriğinin azaltılması ve stabilite artışı ile mümkün olmuştur [12, 33].

Amonyum boran tek başına yüksek oranda hidrojen kapasitesine sahip olduğu gibi, konak bir malzeme ile çalışılırsa katı hal depolamanın daha verimli olabileceği ve daha düşük maliyet gerektireceği gibi parametreler araştırılmıştır. Bu bağlamda katı hal hidrojen depolamada konak malzemenin önemi yüksektir ve malzemeye özgü özel gereksinimler mevcuttur [34].

Konak malzemede olması gereken ilk parametre malzemenin hafifliğidir. Malzemenin hidrojen yoğunluğu en kötü ihtimal %11(%v/v) olmalıdır. İkinici parametre malzemenin yüksek gözenekli olması ve yüksek özgül yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu durum malzemenin gözeneklilik artışı ile nano sınırlama yönteminde AB'nin yüksek hapsolme etkisine sahip olmasına sebep olur. nc bir parametre ise eylemsizliktir. Burada konak malzemenin hidrojen depolama dışı malzemeler oluşturmak amacıyla AB ile geri dönüşü olmayan reaksiyonlara girmemesi gerekmektedir. Son parametre ise konak malzemede bolluk ve

sürdürülebilirliktir. Kaynak sıkıntısı çekilmemesi ve “yeşil” bir kriter olması gerekmektedir [34]. Bu kriterleri sağlayan malzemeler Nano sınırlama yöntemi ile AB yapısına hapsedilip, hidrojen salınımı gerçekleştirebilir.



## KİLLER VE AKTİVASYONLARI

---

### 3.1 Killer

Günümüzde sürdürülebilir ve yeşil nanomalzemelere duyulan rağbet ve ilgi artmaktadır. Bu süreçle birlikte nanomalzemeler arasında zehirli, pahalı ve suni olarak sentezlenmiş olanlar yerine, doğa dostu, toksik olmayan ve ekonomik Doğal kil mineralleri önem kazanmıştır. Tek boyutlu (sepiyolit, paligorskit ve halloysit) ve iki boyutlu (montmorillonite ve kaolinit) doğal kil mineralleri fizikokimyasal ve kristal yapılarına bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bu malzemeler, özel yüzey alanları, ekonomik olmaları, doğa dostu olmaları, adsorpsiyon yetenekleri ve inertlikleri sebebiyle hidrojen depolama, farmakolojik faaliyetlerde yardımcı madde, aktif/inaktif madde ve kimyasal/fiziksel özellik geliştirmekte kullanılmaktadırlar.

Killer, küçük parçacıklı, temelinde octahedral ve tetrahedral bulunduran, spesifik yüzey alanı gelişmiş malzemelerdir. Bileşimlerine bağlı olmak kaydıyla farkı görünüşler gösterirler [45,46].

Killer sertlik derecesi olarak 2-3.3 arasında bir dereceye sahiptir ancak çoğu zaman 2.5'ten düşük sertlik derecesi ihtiva ederler. Kırılma indeksi değerleri 1.47-1.68 aralığında değişmektedir [47]. Bunların yanı sıra üç aktif bölgeye sahiptirler: negatif yüklü iyonları veya molekülleri çeken pozitif yüklü trombosit kenarları, -OH grupları hidrojen bağına ve kimyasal reaksiyonlara katılan bölgeler ve kristal kenarlara bağlı Si, Al veya diğer oktahedral iyonlar. Son aktif bölgenin görevi kil yüzeyinde bulunan anyonik grupları ana katman genişlemesine dahil etmektir [48].

Benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahip olan ve doğal olarak meydana gelen silikat minerallerine sahip sepiyolit (NFC) ve halloysit (NTC) kil ailesine dahildir. NFC, life benzeyen gözenekli bir materyal iken NTC, duvar kalınlığına sahip

nanotüpler halinde meydana gelir. Bu çalışmada değerlendirilen NFC ve NTC örnekleri sırasıyla Türkiye'nin Eskişehir ve Çanakkale vilayetlerinden tedarik edilmiştir.

### 3.2 Killerin Sınıflandırılması

Killer, ince tane şeklinde mineraller ve tortular içermekle birlikte, doğal yollarla da sentetik yollarla da meydana gelebilirler. Yapılarındaki su kapastelerine bağlı olarak, ısı verildiğinde ya da havada kurutmaya irakıldığında kırılğan ve sert bir yapıya sahip olurlar [46]. Kil mineralleri ise, killerin aşamalı çökme proseslerinden geçerek silikat içeren metal oksit ve organik madde yığını haline dönüştükleri ürünlerdir. Magnezyum oksit (MgO), alüminyum oksit ( $AlO_6$ ), silikon dioksit ( $SiO_2$ ) ve kalsiyum oksit (CaO) metal oksitleri kil minerallerinde bulunan en yaygın metal oksit formlarıdır [45,46]. Sentetik killer ise kısa süreçte en düşük sıcaklıklarda saf numune eldesi amaçla üretilen killer sınıfıdır [48].

Kil mineralleri kimyasal bileşenleri ve kristal yapılarına göre aşağıdaki gibi dokuz ana gruba ayrılır [49].

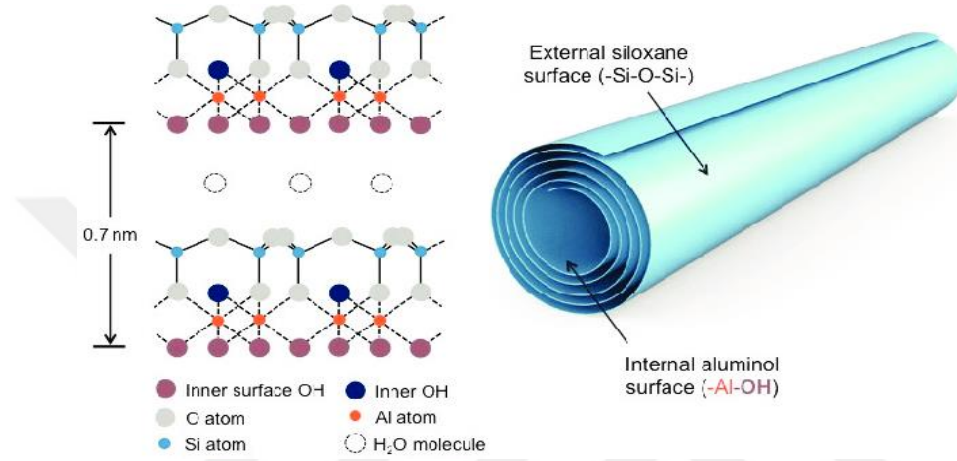
- (i) Kaolin-serpantin (kaolinit, halloysite gibi),
- (ii) Pirofillit-tals,
- (iii) Mika (illit, glaukonit gibi),
- (iv) Vermikülit,
- (v) Smektit (montmorillonit, nontronit gibi),
- (vi) Klorit,
- (vii) Sepiyolit-palygorskite,
- (viii) Katmanlı kil mineralleri (örneğin rectorite, corrensite),
- (ix) Allophan-imogolite.

Bu çalışmada, sepiyolit ve halloysite kil mineralleri konak malzeme olarak kullanılmıştır.

#### 3.2.1 Halloysite Nanotüpler

Halloysit nanotüpler (NTC), Şekil 3.1'de gösterildiği gibi ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ) çift katmanlı silikondan oluşan, hidrojen, alüminyum ve oksijenden oluşan ve çapları 100 nanometreden küçük olan, uzunlukları ise 500 nanometre-1,2 mikron arasında değişen, beyaz toz halinde bulunan nanomalzemelerdir. Bu nanotüpler,

katmanlar arası kafes uyumsuzluğundan oluşan gerilim sonucu oluşan nanotüplerdir. 65 m<sup>2</sup>/g tipik spesifik yüzey alanı, 1,25 mL/g gözenek hacmi, 1,54 refraktif indeksi, 1,53 g/cm<sup>3</sup> spesifik gravitesi, 50 nm ortalama tüp çapı ve 15 nm iç lumen çapı fiziksel özellikleri ile diğer nanotüplere kıyasla hızlı ve yüksek adsorpsiyon kabiliyetleri, yüksek gözeneklilikleri ve yenilenme yetenekleri ile ön plandadır [51].



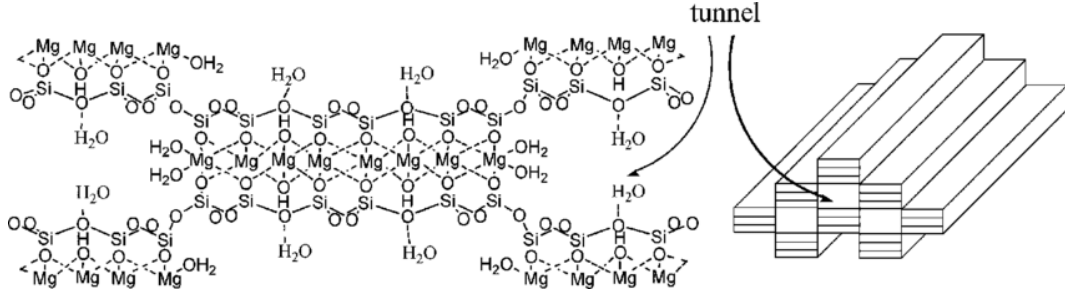
Şekil 3.1 Halloysit nanotüp yapısı [50]

Karbon nanotüpler ile benzer geometriye sahip olmakla birlikte karbon nanotüplerle kıyaslandığında daha ekonomik, daha biyo-uyumlu, daha yüksek mukavemet kabiliyetine sahip ve daha fazla bulunabilirliğe sahip oluşu NTC'leri avantajlı kılar. Yapısında bulundurduğu alumina ve silika grupları, yüzey ve kristal bölgelerde hidrojen bağı etkileşimlerinin oluşumunu kolaylaştırır ve kompozit oluşumu için NTC'yi ideal bir malzeme haline getirir. Ek olarak çalışmalar, nanotübüler killerin başka malzemeye kompozit olarak eklenmesi ile %65'e kadar yüksek mekanik ve ısıl direncin artışı göstermiştir [52, 53].

### 3.2.2 Sepiyolit Nanofiber Killer

Sepiyolit nanofiber killer (NFC), fiziksel olarak beyaz toz halde bulunan ve kristal bir yapıya sahip olan bir kil mineralidir. Kimyasal formülü  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$  olup, Şekil 3.2'deki gibi magnezyum atom tabakası tarafından hapsedilen paralel  $\text{SiO}_4$  tetrahedron tabakalarını içeren lifli şeritlerdir.  $\text{SiO}_4$  tetrahedronlarının terse dönmüş halde bulunan uçlardaki oksijen atomları lifli şeritleri birbirine bağlar. Bu da sepiyolit ters çevrilmiş şeritler olarak

adlandırılmasını açıklar [55]. Yaklaşık olarak 200 m<sup>2</sup> bir yüzey alanına, 0,2x4 nm uzunluğa, 10–30 nm genişliğe, 5–10 nm kalınlığa ve 20 meq/100 g - 40 meq/100 g arasında katyon değişim kapasitesine sahiptir [56].



Şekil 3.2 Sepiyolit nanofiber yapısı [54]

NFC fonksiyonel gruplara sahip olması ile, düşük maliyetli olması ile, çevre dostu olması ile ve eşsiz nano lifli yapısı ile endüstri, tarım ve inşaat alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [57].

NFC, yalnızca parçacıklarının küçük boyutu nedeniyle değil, aynı zamanda lifli morfolojisi ve kristal içi tünelleri nedeniyle yüksek spesifik yüzey alanına sahip olabilir.

Doğal olarak oluşan silikat mineralleri olan NFC ve NTC kil ailesine aittir ve benzersiz fizikokimyasal özelliklerle karakterize edilir. NFC, lif benzeri, gözenekli bir malzeme iken NTC, belirgin bir duvar kalınlığına sahip nanotüpler halinde oluşur.

### 3.3 Killerin Aktivasyonları

Killer, çeşitli endüstriyel uygulamalar için ideal malzemeler olan ve benzersiz özelliklere sahip çok yönlü ve doğada bol miktarda bulunan bir doğal kaynaktır. Kil aktivasyon yöntemleri arasında asidik [35], alkali [36], termal [37], organik [38] ve metal tuzlu [39] işlemler bulunmaktadır. Kilin aktivasyonunun, kilin yüzey alanını artırma ve kilde aktif yüzey oluşturma gibi yüzey özelliklerini geliştirdiği gösterilmiştir. Bu işlem, kilin molekülleri adsorbe etme ve desorbe etme yeteneğini artırarak yüzey aktivitesini artırır. Doğal kil mineralleri, kimya, gıda ve enerji gibi çeşitli sektörlerde, asit, alkali ve termal işlemler gibi çeşitli aktivasyon süreçlerinin ardından veya direkt ham halleriyle yaygın olarak kullanılmaktadır [40]. Asit

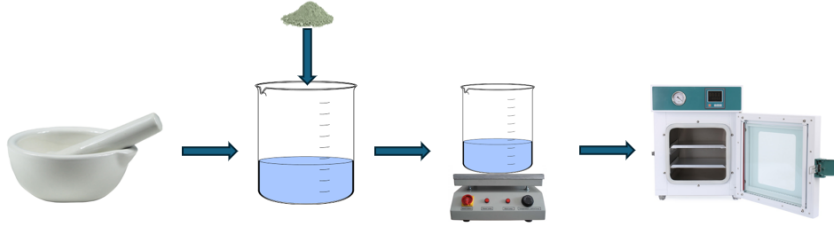
aktivasyonu, kilin katalitik özelliklerini önemli ölçüde artıran yaygın bir modifikasyon yöntemidir. Tipik olarak, hidroklorik asit (HCl) veya hidrosülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) türevi asit kalıntıları kil ile karıştırılır ve ısıtılarak tabii tutulur. Öte yandan, termal aktivasyon, kil minerallerini belirli bir süre için 500°C ile 800°C arasında değişen sıcaklıklara maruz bırakmayı içerir. Bu işlem genellikle kil minerallerinin dehidroksilasyonuna, kildeki su kaybına ve kilin düzensiz bir yapıya geçişine neden olur [41]. Bu aktivasyon yöntemlerinin temel amacı, kil minerallerinin özgül yüzey alanını ve gözenekliliğini artırmaktır [40–42]. Ayrıca, AB nano-sınırlama teknolojisinin kullanılması, AB'den hidrojen üretimi kabiliyetini daha da artırabilir. AB nano-sınırlama teknolojisi, daha kontrollü ve verimli bir reaksiyon ortamı yaratmak için kilin belirli bir nano yapı içinde sınırlandırılmasını içerir [43]. Aktive edilmiş kil ve AB nano-sınırlama teknolojisinin birleşimi, yenilenebilir kaynaklar kullanılarak hidrojen üretiminde verimlilik ve sürdürülebilirlik açısından önemli iyileştirmeler sağlamıştır. Bu teknoloji, hidrojenin depolanması ve taşınması açısından gelişmeler vaat etmektedir [43,44].

Killer, çok yönlü endüstriyel faaliyetler için uygun benzersiz niteliklere sahip, çok yönlü ve kolay elde edilebilen bir doğal materyaldir. Başlıca kil aktivasyon yöntemleri; asidik [58], alkali [59], termal [60], organik [61] ve metal tuzu [62] olarak sıralanabilir. Kil aktivasyonu sayesinde mevcut yüzey alanı artmakta ve aktif alan oluşumu ile yüzey özelliklerine olumlu katkı sağlanmaktadır. Aktivasyon sayesinde moleküler adsorbsiyon ve desorbe etme kabiliyeti artırılır, bu sayede yüzey aktivitesi artmış olur. Uygulama alanı olarak geniş bir yelpazeye sahip olan doğal kil minarelleri, kimya, gıda ve enerji gibi çeşitli alanlarda hem doğal hem de asit, alkali ve termal işlemler benzeri çeşitli aktivasyon süreçleri sonucu kullanılabilir. Bu tez çalışması kapsamında asit ve termal aktivasyonlar uygulanmıştır.

### **3.3.1 Asit Aktivasyonu**

Genellikle asit aktivasyonu neticesinde kalsiyum, magnezyum, alüminyum, demir ve alkali metal oksitleri de dahil olacak şekilde bir çok oksidik mineral azaltılır veya ortadan kaldırılır. Yapılan işlemler temel olarak; kilin öğütülmesi ve boyutsal sınıflandırılmasının yapılması, kullanılacak asidin ilavesi, karıştırma, safsızlıkların ve fazla iyonların su ile yıkanması, filtrasyon ve istenilen sabit ağırlığa ulaşana kadar katı fazdaki kilin kurutulmasını kapsamaktadır. Neticede asit ile aktive

edilmiş kil elde edilir. Sıklıkla tercih edilen bir aktivasyon yöntemi olan asit aktivasyonu ile kilin katalitik özellikleri büyük ölçüde iyileştirilir. Genellikle hidroklorik asit (HCl) veya hidrosülfürik asitten (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) türetilen asit kalıntıları kile dahil edilerek karıştırılır ve ısı işlem uygulanır.



**Şekil 3.3** Kil asit aktivasyonu

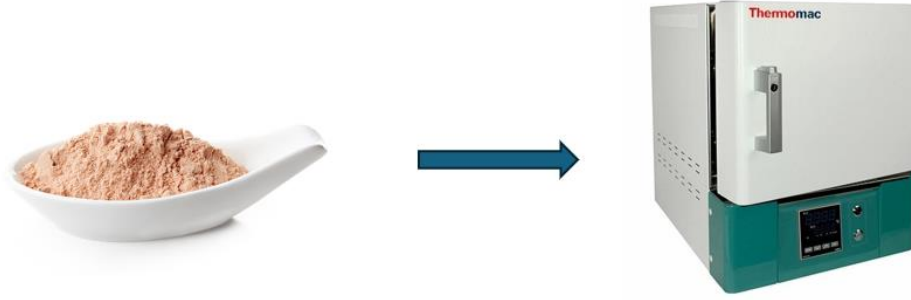
Asit aktivasyonu sonucunda kilin yüzey alanı mikro gözenekli yapısı genişletilerek önemli ölçüde artırılır. Bunun neticesinde adsorpsiyon kapasitesi artırılarak kil atık suyun arıtılması ve kirleticilerin giderilmesi konusunda daha faydalı bir malzeme haline dönüşür. Ayrıca kil minarellerinin katalitik nitelikleri de iyileşir, bu sayede katalizör görevi görebilecek kabiliyete erişirler. Bunun yanı sıra asit aktivasyonu sayesinde kil, tekstil endüstrisinde sık kullanılan renk giderme prosesinde verimli olarak kullanılabilir. Bu sayede kilin çeşitli alanlarda kullanımını konusunda ilerleme kaydedilmektedir [63,64,65].

Olumlu etkilerinin yanı sıra asit aktivasyonu killere bazı dezavantajlar da getirmektedir. Kilin kristal yapısında meydana gelen deformasyonlar ürünün mekanik dayanım kapasitesini düşürmekte, yapısal bütünlüğü tehlikeye atmakta ve düşük mekanik dirence sebep olmaktadır. Asitin yüksek konsantrasyonda kullanılması doğaya zarar verme endişesi oluşturmakta ve prosesin maliyetini arttırabilmekte, asitlerin atık yönetimi çevresel ve ekonomik boyutlarda sorun oluşturabilmektedir. Asit ile muamele edilen killere kimyasal direnç bakımından değer kaybedebilir, buna bağlı olarak kullanım ömrü azalabilir ve bazı uygulamalar için uygunluğu riske atabilir. [63,64,65]

### **3.3.2 Termal Aktivasyon**

Termal aktivasyon prensip olarak 500°C ila 800°C arasındaki sıcaklıklara kilim belirli bir süre boyunca maruz bırakılmasına dayanır. Bu olay neticesinde kil minarellerinin dehidroksilasyonu gerçekleşir ve su kaybıyla daha düzensiz bir

forma yol açar. [66]. Bu sayede kil minarellerinin spesifik yüzey alanı ve gözenekleri artırılır [66-69].



**Şekil 3.4** Kil termal aktivasyonu

Termal aktivasyon sonrasında kilin gözenek yapısı genişler, yüzey alanı artar ve adsorpsiyon kapasitesi gelişerek kirleticilerin daha efektif bir şekilde tutulmasına olanak sağlar. Yüksek sıcaklıklara maruz kalma neticesinde kilin kristal yapısı değişime uğrar ve katalik özelliklerinde iyileşme meydana gelir. Bunun sonucunda endüstriyel katalizör olarak kullanılma imkanı artar. Termal aktivasyon sayesinde endüstriyel atıklar işlenerek ekonomik değeri olan ürünlere dönüşür ve atık yönetimine katkı sağlar. Bu süreçle kilin uygulama alanı artar ve endüstriyel faaliyetlerde kullanılma alanı genişler [65, 70].

Termal aktivasyonun oluşturduğu dezavantajlar arasında en belirgin olanı yüksek enerji tüketimidir. Yüksek sıcaklık gerektiren bu süreç işlem maliyetine olumsuz etki yapmaktadır. Bununla birlikte, kilin termal işleme tabi tutulması yapısal bozulmalara öncülük eder ve özellik kaybıyla sonuçlanabilir. Belirli sıcaklıkların altında kilin mekanik direnci olumsuz etkilenir ve kimyasal kabiliyeti etkilenebilir. Termal prosesler esnasında fiziksel ve kimyasal özelliklerin kontrol edilmesi oldukça zordur bu sebeple ürünün tutarlılığı etkilenebilmektedir. Bu etkenler, termal aktivasyon uygulanmasının değerlendirilmesi gerektiğini gösteren hususlardır [65, 69, 70].

Bu çalışmada, sepolit ve hallyosit gibi nano yapıya sahip materyallerin, amonyum boranın dehidrojenerasyon prosesindeki rolünü ortaya koymak ve termoliz reaksiyonunda etkin olan hidrojen üretimini açığa çıkarmak için kullanıldığı tespit edilmiştir. Lifli ve boru şeklindeki kil, uygun bir sahip olma ortamı oluşturmak adına asidik, termal ve kombine teknikler kullanılarak değiştirilmiştir. Katı haldeki

hidrojenin depolanması için kompozitlerin oluşturulmasında ultrasonik destekli hapsetme-sızma tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada ortaya çıkan karakterizasyon sonuçlarının en yüksek hidrojen üretim performansına sahip olanlar ile bağlantısı sağlanmıştır. Çeşitli etkenler dikkate alınarak 120°C'de incelenmiş hidrojen üretim performansı sonuçları, asit aktivasyon yönteminin hidrojen üretiminde daha yüksek bir faaliyet sağladığını ortaya koymuştur.



## DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

---

Bu tezin amacı, amonyum boran temelli enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesi ve verimlilik analizleri alanında derinlemesine bir inceleme sunmaktır. Ancak, bu amaca ulaşabilmek adına öncelikle konunun mevcut durumunu ve bu konuda yapılmış önceki çalışmaları incelemek gerekmektedir. "Daha Önce Yapılan Çalışmalar" bölümünde, bu tezin temellerinin atıldığı, ilgili literatürdeki önemli bulgular ve sonuçlar, teoriler ve yöntemler ele alınacaktır. Bu inceleme, tezin konusunun literatürde nasıl bir süreçten geçtiğini ve hangi araştırma boşluklarının hala mevcut olduğunu ortaya koyarak, bu çalışmanın akademik hayata nasıl bir katkı sağladığını daha net bir şekilde anlatacaktır. Bu bölümde ele alınacak olan çalışmalar, tezin ilerleyen kısımlarında yapılacak analizlerin ve tartışmaların temelini oluşturacak ve çalışmanın bilimsel katkısına vurgu yapacaktır.

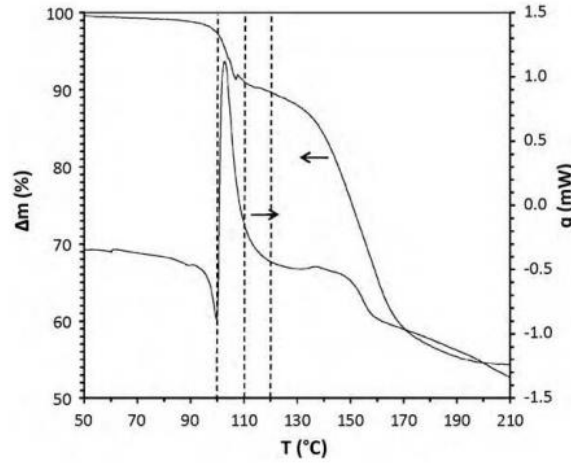
Günümüz dünyasında fosil yakıtların sebep olduğu çevresel sorunlar ve sürdürülebilir enerjiye olan ihtiyaç, bilim insanlarını yeni ve çevre dostu enerji depolama teknolojileri geliştirmeye teşvik etmektedir. Bu çerçevede, hidrojen enerjisi, yüksek enerji yoğunluğu ve sıfır emisyon potansiyeli ile ön planda bulunmaktadır. Ancak, hidrojenin depolanması ve lojistiği konularında zorluklar bulunmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, AB gibi kimyasal hidrojen taşıyıcılarına olan ilgi tüm dünyada artmıştır.

Bu bağlamda, "Amonyum Boran Temelli Enerji Depolama Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Verimlilik Analizleri" konusu, sürdürülebilir ve yenilikçi enerji çözümlerine yönelik kapsamlı bir araştırma ve geliştirme eylemlerini ifade etmektedir. Bu çalışma, geleceğin enerji sistemlerinin şekillendirilmesinde önemli bir role sahip olabilir. Bu sebeple, amonyum boran ve benzeri malzemeler üzerine

yapılan araştırmalar, enerji depolama teknolojilerinin geleceğinde merkezi bir öneme sahiptir.

Bu kısımda, yapılacak çalışmaya yön olması adına literatürde yapılan çalışmalardan AB ve kompozitlerinin termolizleri ile termal analiz yorumları eklenmiştir.

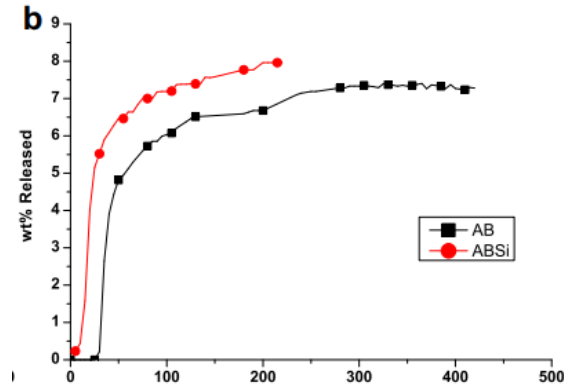
Demirci UB ve ark., saf AB'nin termal ayrışımının 4 adımda gerçekleştirğini ve yüksek sıcaklıkların 104°C, 105-120°C, 120-200°C ve 200-500°C sıcaklıklar olduğunu vurgulayarak TGA ve DSC ile incelemiştir. Şekil 4.1.'deki TGA ve DSC eğrilerine bakıldığında iki adet ekzotermik pik görülmüş ve sırası ile %7,2 kütle kaybı ve %35 kütle kaybının olduğunu gözlemlemişlerdir. %6,5dan yüksek kütle kayıplarının B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> yan ürünü olduğunu tespit edilmiştir ve NH<sub>3</sub> yan ürünü tespit edilmemiştir [30].



Şekil 4.1 Saf AB TGA ve DSC eğrileri [30]

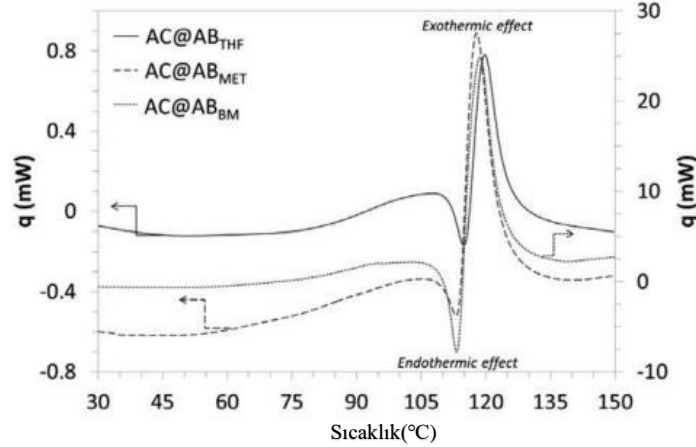
Demirci UB ve ark., RuCl<sub>3</sub>-AB kompozitinin de termal ayrışımını TGA ve DSC ile incelemiştir. TGA ve DSC eğrilerine bakıldığında iki adet ekzotermik pik görülmüş ve %7.9 kütle kaybının olduğunu gözlemlemişlerdir. Yanı sıra NH<sub>3</sub> yan ürünü gözlemlenmemiştir [30].

Gangal, A.C. ve ark.'a göre, ABSi numunesinin termal olarak ayrışması, ısıtılmaya birlikte direkt olarak başlamıştır. Bir endotermik erime olayı (107°C) ve bir ekzotermik pik ve ardından yine endotermik pik ile erime gözlemlenmiştir. Şekil 4.2.'deki TGA eğrisine göre 110°C'de %8 kütle kaybı ile hidrojen salınımı sağlanmıştır [89].



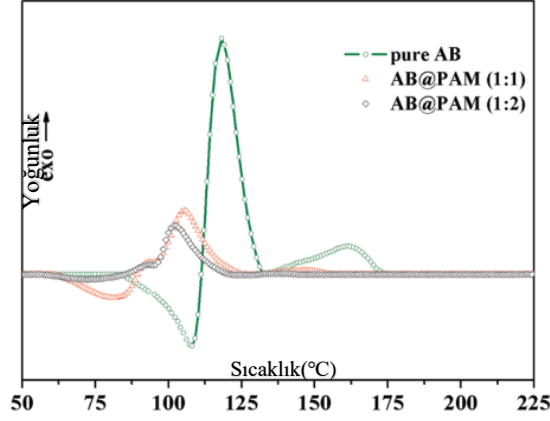
Şekil 4.2 AB ve ABSi 110°C termolizinde TGA eğrisi [89]

Moussa, G. ve ark., AC-AB'nin dehidrojenasyon davranışını TGA ile incelemiştir. AC@AB'nin saf AB'ye kıyasla ayrışma sırasında köpürmediğini ve genişlemediğini ileri sürmüştür. AC@AB'nin yaklaşık 100°C'ye kadar kütle kaybının neredeyse doğrusal bir şekilde arttığını ileri sürmüştür ve yalnızca sadece H<sub>2</sub> varlığının bulunduğunu belirtmiştir. Şekil 4.3'teki DSC eğrisine bakarak AC@ABTHF'nin %2.8 kütle kaybı ile hidrojen verimi sağladığını belirtmiştir [70].



Şekil 4.3 AC@AB termolizi DSC eğrisi [70]

Li SF ve ark., AB@PAM kompozitinin termal ayrışmasındaki davranışlarını incelemiştir, Şekil 4.4'te görüldüğü gibi saf AB'ye kıyasla daha erken ve daha küçük bir endotermik erime piki üstüne yine saf AB'ye kıyasla daha küçük bir ekzotermik pik göstererek, toplam kütle kaybının yaklaşık %3 olduğunu belirtmişlerdir. [72]

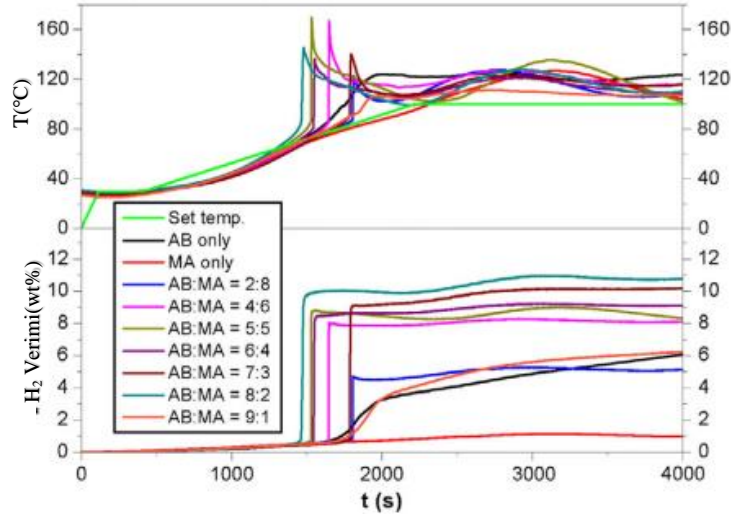


Şekil 4.4 AB@PAM termoliz DSC eğrisi

Wang, P. Amonyum boran termolizini ve ilişkili malzemelerin yüksek hidrojen depolama kapasitelerini incelemiş olup, %13 ağırlıkça 2 eşdeğer hidrojen salınımının olduğunu, 105°C’de erime gerçekleştiğini ve indüksiyon süresinin uzun olduğunu belirtmiştir [31].

S. Basu ve ark, saf amonyum boran termolizini ve kompozit AB/bmimCl malzemesinin termolizini karşılaştırmışlardır. Saf amonyum boran termolizini 4 ayrı sıcaklıkta denemiş olup, her sıcaklık artışında indüksiyon zamanı azalmış ve hidrojen veriminin artmış olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra AB@bminCl kompozitin termolizini incelemiş ve saf AB’den daha verimli olduğunu; 120°C’de AB’nin mol başına 2,4 mol H<sub>2</sub> salınım yaptığını gözlemlemişlerdir [89].

Shin S., ve ark., AB+MA (mukus asidi) kompozitinin termal davranışını incelemiş olup Şekil 4.5’teki gibi 120°C sıcaklıkta 3 mol H<sub>2</sub> salındığını ve kompozit mol başına H<sub>2</sub> veriminin 10.77 olduğunu TGA eğrileri ile incelemiştir [88]. Shin S. ve ark., diğer bir çalışmalarında ise AB-SiO<sub>2</sub> kompozitinin 80°C’de 11.2 H<sub>2</sub> verimi ile 2.32 mol ekivalent H<sub>2</sub> salınımı gerçekleştirdiğini gözlemlemiştir [89].



Şekil 4.5 AB@MA zamana ve sıcaklığa bağlı H<sub>2</sub> verimleri [89]

Literatür taraması sonucu TGA ve DSC eğrileri verilen yukarıdaki kompozit malzemelerinin hidrojen verimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Literatürde en yüksek Hidrojen verimine sahip kompozit malzeme AB@SiO<sub>2</sub> olup, en yüksek ekivalent hidrojen miktarına sahip kompozit malzeme AB@Si olarak belirtilmiştir. Hidrojen verimi bakımından en zayıf kompozit numune ise AC@AB-THF olarak belirtilmiş olup ekivalen hidrojen miktarı 1,4 mol olarak belirtilmiştir.

Tablo 4.1 Kompozitlerin H<sub>2</sub> verimleri

Örnek	Giriş Süresi, dk	H <sub>2</sub> Ekivalen, mol H <sub>2</sub> (mol AB)	H <sub>2</sub> verimi, wt.%
AB	1	1.1	7.2
RuCl <sub>3</sub> @doped AB	-	1.2	7.9
AB@Si	-	2.5	8
AC@AB-THF	-	1.4	2.8
AB@PAM	-	1.5	~3
AB@bminCl	-	2.4	-
AB@MA	-	3	10.77
AB@SiO <sub>2</sub>	-	2.32	11.2

### 5.1 Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda, kullanılan  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  > %97 saflıkta olup Sigma Aldrich'ten ve susuz THF;  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$  ≥ %99.9 saflıkta olup Merck'ten temin edilmiştir. Kullanılan Halloysit Çanakkale'den ve Sepiyolit Eskişehir'den temin edilmiştir.

### 5.2 Enstrümental Analiz Cihazları

İlgili tezde numunelerin morfolojik, kristal, elementel yapılarını incelemek ve numunelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek amaçlı FE-SEM/EDS, XRD, XRF, FT-IR, BET cihazları kullanılmıştır.

#### 5.2.1 FE-SEM/EDS

Numunelerin morfolojisini incelemek için Alan Emisyon Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM/EDS, Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac) kullanıldı. Nanotaşıyıcıların tozları, ince bir altın-paladyum tabakasının kaplanması ve 3 kV'da çalıştırılan FE-SEM ile hazırlandı.

#### 5.2.2 XRD

Numunelerin kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD, Philips Panalytical X'Pert-Pro) kullanıldı. XRD desenleri, bir toz kırınım ölçer (Cu K $\alpha$  radyasyonu- $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , 45 kV-40 mA) kullanılarak elde edildi.  $2\theta = 10^\circ-80^\circ$  arasında  $1^\circ/\text{dak}$ 'lık bir tarama hızı kullanıldı.

#### 5.2.3 XRF

Ana bileşenleri ve eser elementleri belirlemek için X-ışını floresans spektrometresi (XRF, Minipal4-Panalytical) kullanıldı. Numuneler üç kez analiz edildi ve ortalama

değerler  $\pm 5\%$  hatayla rapor edildi. Minipal4-Panalytical XRF spektrometresindeki “STANDARDLESS” analiz yazılımı kullanıldı.

#### 5.2.4 FT-IR

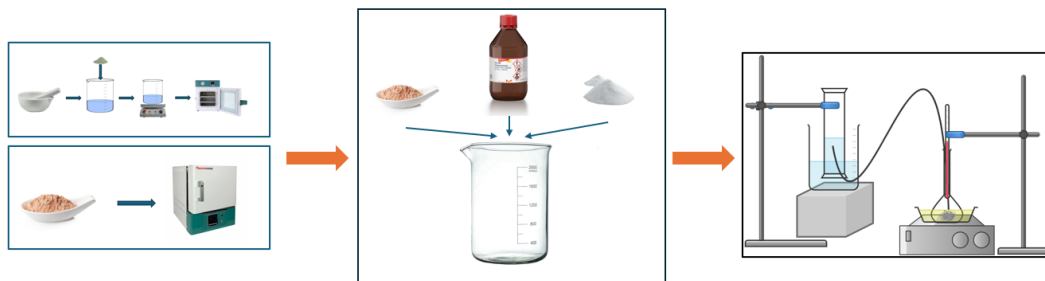
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum One, zayıflatılmış toplam yansımayla donatılmış, oda sıcaklığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte  $4000$  ila  $650\text{ cm}^{-1}$ ) numunelerin kimyasal gruplarını analiz etmek için kullanılabilir.

#### 5.2.5 BET

Nitrojen ( $\text{N}_2$ ) adsorpsiyonu ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi, Micromeritics ASAP 2020 nitrojen adsorpsiyon analiz cihazında gerçekleştirilerek yüzey alanı, gözenek boyutu ve numunelerin gözenek hacmini ölçmek için numunelerin  $300^\circ\text{C}$ 'de 3 saat gazdan arındırılmasından sonra kullanıldı.

### 5.3 Deneysel Yöntem

Yöntem kısmında, çalışmanın temelini oluşturan deneysel tasarım, veri toplama ve analiz süreçleri açıklanacak; kullanılan malzemeler, deney düzenekleri ve çalışma koşulları hakkında detaylı bilgi verilecektir. Araştırma metodolojisi, tezin genel geçerliği ve güvenilirliği açısından kritik bir öneme sahip olmakla birlikte, sunulan bulguların doğruluğu, uygulanan deneysel yöntemlerin kesinliğine doğrudan bağlıdır. Dolayısıyla, bu bölümde yöntemlerin seçimini etkileyen faktörler, deneylerin uygulanış tarzı ve sonuçların yorumlanması gibi unsurlar ayrıntılı bir şekilde gözden geçirilecektir. Bu sayede, çalışmanın bilimsel yöntemlere uygun olarak nasıl yapıldığı ve sonuçların nasıl elde edildiği konusunda açık ve net bir tez sunulmuş olacaktır.



Şekil 5.1 Deneysel yöntem şeması

Deneysel yöntem Şekil 5.1’de gösterildiği gibi üç adımda planlanmıştır:

1. Killerin aktivasyonları
2. Nano Sınırlama
3. AB ve Kompozitlerinin Termolizleri

### 5.3.1 Killerin Aktivasyonları

Bu çalışmada, AB kapsüllemek için sepiyolit ve halloysit gibi iskelet yapıları kullanılmıştır. Başlangıçta, odaklanılan kısım aktivasyon prosedürünü optimize etmektir. Kil için aktivasyon işlemi, saflık, spesifik yüzey alanı ve yüzey aktivitesi gibi özelliklerini geliştirmek için sıklıkla kullanılan çözünebilir safsızlıkları ve su moleküllerini ortadan kaldırmayı amaçlayan bir yöntemdir. Kil aktivasyonu üç farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir: (i) asit aktivasyonu, (ii) termal aktivasyon ve (iii) hem termal hem de asit aktivasyon prosedürleri.

- (i) Asit Aktivasyonu: Bu çalışmada asit aktivasyonu, doğal kilin %37'lik 3 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisine eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kil, bu çözeltide 4 saat boyunca sıcaklıkta muhafaza edilerek işlem görmüştür. Bu proses, killerde bulunan çözünebilir safsızlıkların ve su moleküllerinin uzaklaştırılmasını hedeflemekte, böylece kilin saflığını, spesifik yüzey alanını ve yüzey aktivitesini artırmak amaçlamaktadır. Aktivasyon işlemi tamamlandıktan sonra kil, distile su ile üç kez durulanmış ve 110°C'de gece boyunca kurutularak sonraki işlem için hazır hale getirilmiştir.
- (ii) Termal Aktivasyon: Termal aktivasyon işlemi, ince elenmiş kilin (partikül boyutu 100 µm) 600°C sıcaklıkta 2 saat süreyle kül fırınında tutulmasıyla sağlanmıştır. Bu proses, kilin termal olarak dehidroksilasyonunu gösterir, bu da kilin daha fazla düzensizleşmesine ve gözenekliliğinin artmasına olanak tanır. Bu yöntemle işlem gören kil, spesifik yüzey alanını ve yüzey aktivitesini artırarak daha verimli bir adsorban haline gelir. Sepiyolit ve Halloysit killeri kül fırınında 2 saat boyunca dakikada 57 derece sıcaklık artışı ile 600 derecede termal olarak aktive edildi.
- (iii) Asit ve Termal Aktivasyon: Hem termal hem de asit aktivasyon proseslerinin sırası ile uygulanmasıdır. İlk olarak kil termal aktivasyona tabi tutulmuş, ardından asit aktivasyonu yöntemi uygulanmıştır. Bu

kombine metod, kilin özelliklerini iyileştirmeyi hedefler; önce termal işlem ile yapısal suyun uzaklaştırılmasını ve ardından asit işlemi ile safsızlıkların temizlenmesini sağlar. Bu yöntemle elde edilen kil, daha yüksek bir saflık ve gelişmiş yüzey özelliklerine sahip olur, böylece AB'nin etkin bir şekilde kapsüllemesine olanak tanır.

### 5.3.2 Nano Sınırlama Yöntemi ile AB Kompozitlerinin Hazırlanması

AB nano-hapsetme teknolojisinin kullanımı, AB'den hidrojen üretim aktivitesini artırabilen bir uygulamadır. AB nano-sınırlama teknolojisi, kil mineralini belirli bir nanoyapı içerisinde hapsolmesini içerir [43]. Aktif kil ve AB nano-sınırlama teknolojisinin birlikte kullanımı, yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretim verimliliği ve sürdürülebilirliği açısından kritik gelişmeler sağlar. Ayrıca, bu teknoloji, hidrojenin depolanması ve taşınması konularında iyileştirici etkiler vadetmektedir [43,44].

Sınırlandırılmış numuneler, kilin içinde AB bulunan tetrahidro furan (THF) çözeltileri ile homojen bir çözelti sağlayacak şekilde etkileşimine dayanan modifiye edilmiş bir sızma sınırlama yöntemi kullanılarak hazırlandı. Gerekli miktarda AB (25 mg), minimum miktarda THF (3 ml) içinde ultrasonik bir ortamda çözüldü. Sonra, tüplü ve lifli nano taşıyıcılar, kılcal difüzyonu sağlamak için 1:3 ağırlık oranında (AB: Kil) AB çözeltisine eklenmiştir. Nano sınırlama işlemi, 0°C'de 1 saat boyunca gerçekleştirildikten sonra, dispersiyonlar THF'nin tamamen uzaklaştırılması için malzeme oda sıcaklığında vakum atmosferinde bekletildi ve AB'ye termal hasar ihtimali önlenmiş oldu. Tozlar havanda öğütüldü ve kontrollü bir atmosfer altında saklandı. Elde edilen kompozitler Tablo 5.1.'de görüldüğü gibi AB numunesi olarak belirtildi.

**Tablo 5.1** Nano taşıyıcı türlerine göre örnek kodları

Örnek Kodu	Nano Taşıyıcı Türü
AB	AB@NFC
AB@NTC	AB@AC-NFC
AB@AC-NTC	AB@TC-NFC
AB@TC-NTC	AB@TAC-NFC

**Tablo 5.1** Nano taşıyıcı türlerine göre örnek kodları(devamı)

AB@TAC-NTC	Neat AB
Nanofibrous clays	Natural nanotubular
Acid activated nanofibrous	Acid activated nanotubular
Thermal activated nanofibrous	Thermal activated nanotubular
Thermal and acid activated nanofibrous	Thermal and acid activated nanotubular

### 5.3.3 Termoliz ile Hidrojen Üretimi

Saf AB ve AB@nano-sınırlı yapıların termolitik dehidrojenasyon özellikleri, sıcaklık kontrollü kesikli tip silindirik bir cam reaktörde yapıldı. Reaktör, önceden belirlenmiş bir sıcaklıkta bir yağ banyosuna daldırıldı ve 120°C'lik spesifik bir yağ sıcaklığına kadar ısıtıldı. Bu sıcaklık, genellikle AB'nin yaklaşık ağırlıkça %7-11 kütle kaybı ile ayrıştırmasının ilk adımının tamamlandığı bir üst sıcaklık limitidir ve hidrojen depolama kapasitesi açısından en verimli süreç olduğu bilinmektedir. Ayrıca, yanmalı motorlardan ve PEM yakıt hücrelerinden atık ısının geri kazanımı, 120°C'ye kadar olan sıcaklık artışlarında termolizin gerçekleştirilebileceği uygulamalara olanak sağlar.[73] Sistem, istenilen dehidrojenasyon sıcaklığına ulaştıktan sonra hidrojen üretimini başlatmak için reaktöre 75 mg kompozit toz yüklendi. Açığa çıkan gaz, reaktörün egzozunu su tutuculu bir büret sistemiyle bağlayarak basit bir su gazı yer değiştirme yöntemi kullanılarak ölçüldü. Reaksiyonlar sırasında üretilen hidrojenin hacmi 60 dakika boyunca kaydedildi ve deneyler, birbirine yakın sonuçlarla iki kez tekrarlandı. Ayrıca, gelişen gaz, Nessler reaktif yöntemi kullanılarak NH<sub>3</sub> yan ürünlerinin oluşumu açısından test edildi.[74] Gaz, Nessler çözeltisi kullanılarak tutuldu ve yan ürün oluşumunun kolorimetrik tespiti, termoliz reaksiyonunun tamamlanmasına kadar gözlemlendi. Gaz üretiminin tamamlanmasının ardından son ürün, daha fazla araştırmaya yön olabilmek için argon atmosferi altında torpido gözüne aktarıldı. Kompozitlerin hidrojen üretim performansını değerlendirmek için belirlenen bölgeye ait indüksiyon süresi (IT), hidrojen verimleri (HY), hidrojen eşdeğeri (HE) ve hidrojen

Üretim hızı (HGR) tanımlandı. Hidrojen verimlerini ve eşdeğer değerleri hesaplamak için belirtilen denklemler kullanıldı [26]:

$$H_2 \text{ verimi (wt. \%)} = \frac{H_2(g)}{AB(g)+clay(g)} \times 100 \quad (5.1)$$

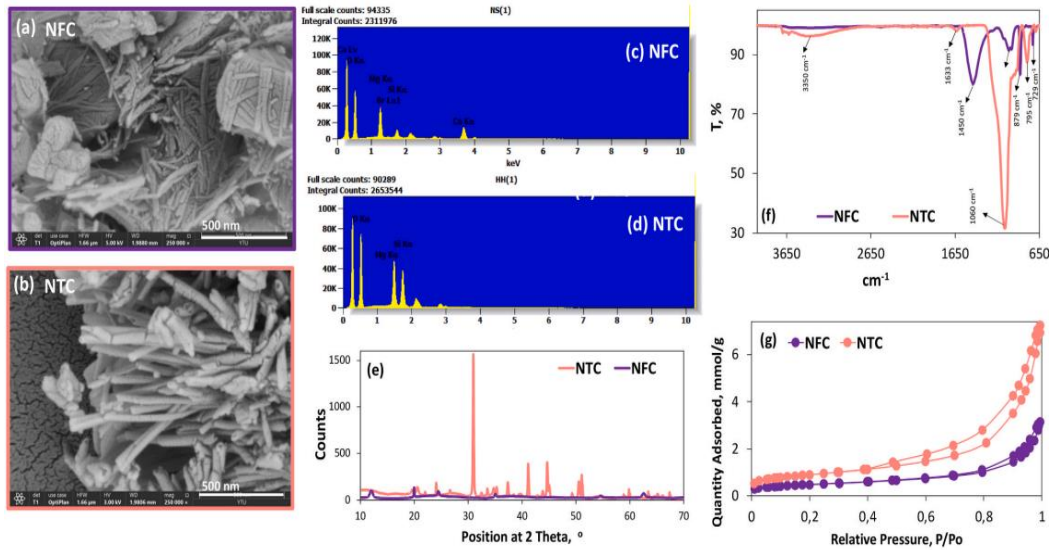
$$H_2 \text{ eşdeğeri } \left( \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right) = \frac{H_2(\text{mol})}{AB(\text{mol})} \times 100 \quad (5.2)$$



## 6.1 Killerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin

### Karakterizasyonları

NFC ve NTC, benzersiz özelliklere sahip doğal kil mineralleridir ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler. Bu minerallerin karakterizasyonu genellikle XRD, XRF, N<sub>2</sub> sorpsiyon analizi, FE-SEM ve FTIR analizleri gibi çeşitli teknikleri içerir. Şekil 6.1. ve Tablo 6.1., NTC ve lifli NFC kil örneklerinin genel karakterizasyon sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6.1 NTC ve NFC'lerin (a, b) SEM, (c, d) EDS, (e) XRD, (f) FTIR, (g) N<sub>2</sub> sorpsiyon izoterm karakterizasyonları [75]

SEM analizi, NTC ve NFC nanotaşıyıcılarının parçacık morfolojisinin ve yüzey topografyasının görselleştirilmesini sağlayarak yüksek çözünürlüklü görüntüler sunar (Şekil 6.1a ve b). Sepiyolit ve halloysit kilinin SEM görüntülerinin karşılaştırılması, bu iki kil mineralinin farklı parçacık morfolojilerini vurgular. Sepiyolit kilinin lifli ve uzun bir morfoloji sergilediği, ince lif zincirleri şeklindeki

demetler ya da istiflenmiş çubuklar veya iğneler ile karakterize olduğu görülür. Lifler, 150 ila 5 arasında değişen yüksek bir en boy oranına sahiptir ve uzunlukları genellikle 1,5 ila 0,25 µm arasındadır. Diğer yandan, halloysit kilinin SEM görüntüsü, boru şeklinde veya silindirik morfolojiye sahip kil parçacıklarını ve uçlarında belirgin açıklıklara sahip içi boş nanotüpleri gösterir. Tüplerin uzunluk-çap oranı genellikle 100 ila 5 arasında değişirken, dış çapları tipik olarak 30 nm ile 65 nm arasında değişiyordu. Sepiolit kilinin EDS analizi (Şekil 6.1c), şu element bileşimini ortaya koymuştur: %49,92 O, %17,06 Mg, %26,76 Ca ve %6,04 Si içerir.

**Tablo 6.1** Doğal killerin karakteristik özellikleri

<b>Doğal Nanotaşıyıcı</b>		<b>Halloysit</b>	<b>Sepiyolit</b>
Karakterizasyon Tekniği	Kod	NTC	NFC
XRD	Yapı	H <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>2</sub>	Si <sub>12</sub> Mg <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> O <sub>30</sub> (O H <sub>24</sub> .8H <sub>2</sub> O
FE-SEM	Morfoloji Çap, nm Kalınlık, nm Uzunluk, µm En-Boy Oranı	Borulu, tüplü İç çap 25-5 nm Dış çap 65-30 nm 25-5 nm 0.5-0.15 100-5	Lifli Fiber: 40-10 nm 25-12 nm 1.5-0.25 150-5
N <sub>2</sub> Sorpsiyonu	Yüzey Alanı, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Gözenek Hacmi, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> Gözenek Boyutu, nm	72 0.25 14	39 0.10 11
XRF	Elementel İçerik	SiO <sub>2</sub> : 46.04 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 37.98 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.42 % CaO: 0.07 % MgO: 0.10 %	SiO <sub>2</sub> : 31 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 4 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1 % CaO: 18 % MgO: 18 %

Halloysit kilinin elementçe en bol oksijen elementini barındırdığı (%89.05) belirtilmiştir. Sodyum (Na) oranı %3,22 iken, alüminyum (Al) %4,08 ve silisyum (Si) ise %3,01 oranında tespit edilmiştir. NTC ve NFC örneklerinin kristalografik özelliklerini belirlemek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1e). XRF sonuçları Tablo 6.1.'de sunulmuştur; bu sonuçlar, NTC'nin NFC'ye kıyasla daha yüksek SiO<sub>2</sub> (%46,04) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, XRD sonuçları NFC kodlu numunenin CaO içeriğinin daha yüksek olduğunu (%18) doğrulamıştır. XRD deseni, sepiyolit mineral fazlarının varlığını göstermiş ve kil numunesinin düşük saflığını doğrulamıştır; bu da saflaştırma işleminin gerekliliğini ortaya koymuştur. NTC için numunelerin kristal fazları H<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>'yi gösterirken, NFC için Si<sub>12</sub>Mg<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>30</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O ve CaMg (CO<sub>2</sub>) tespit edilmiştir.

Kilin kimyasal yapısının belirlenmesi için ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır (Şekil 6.1f). NTC spektrumunda farklı absorpsiyon bantları gözlenmiştir, bunlar nanotüpteki Al-OH gruplarının iç gerilmesini gösteren 3623 cm<sup>-1</sup> civarındaki O-H titreşimleri ve 1662 cm<sup>-1</sup>'de su moleküllerinin O-H deformasyonunu ve gerilmesini içerir. Si-O-Si gerilme titreşimi 1119 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkar ve nanotüp yüzeyinde Si-O'nun düzlemsel gerilmesi 1005 cm<sup>-1</sup>'de gözlenir. Al-H'nin bükülmesi ile ilişkilendirilen 910 cm<sup>-1</sup>'deki bant dikkat çeker [76,77]. Özellikle dolomit safsızlıklarıyla ilgili IR absorpsiyon zirveleri, özellikle 1449 cm<sup>-1</sup>, 879 cm<sup>-1</sup> ve 729 cm<sup>-1</sup>'de spektrumda kaybolmuştur. Ancak hem NTC hem de NFC'nin spektrumlarında Si-O ve Al-O koordinasyon bantları varlığını sürdürmüştür. 1633 ve 910 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar sırasıyla H-OH ve Al-OH'nin bükülmesine karşılık gelir. Özellikle, 1033 ve 795 cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik bantlar Si-O bağımlı gösterirken, Si-O'nun dikey gerilmesi 754 ve 692 cm<sup>-1</sup>'de belirgindir. 1088 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar Al-O'ya atfedilir [76, 79].

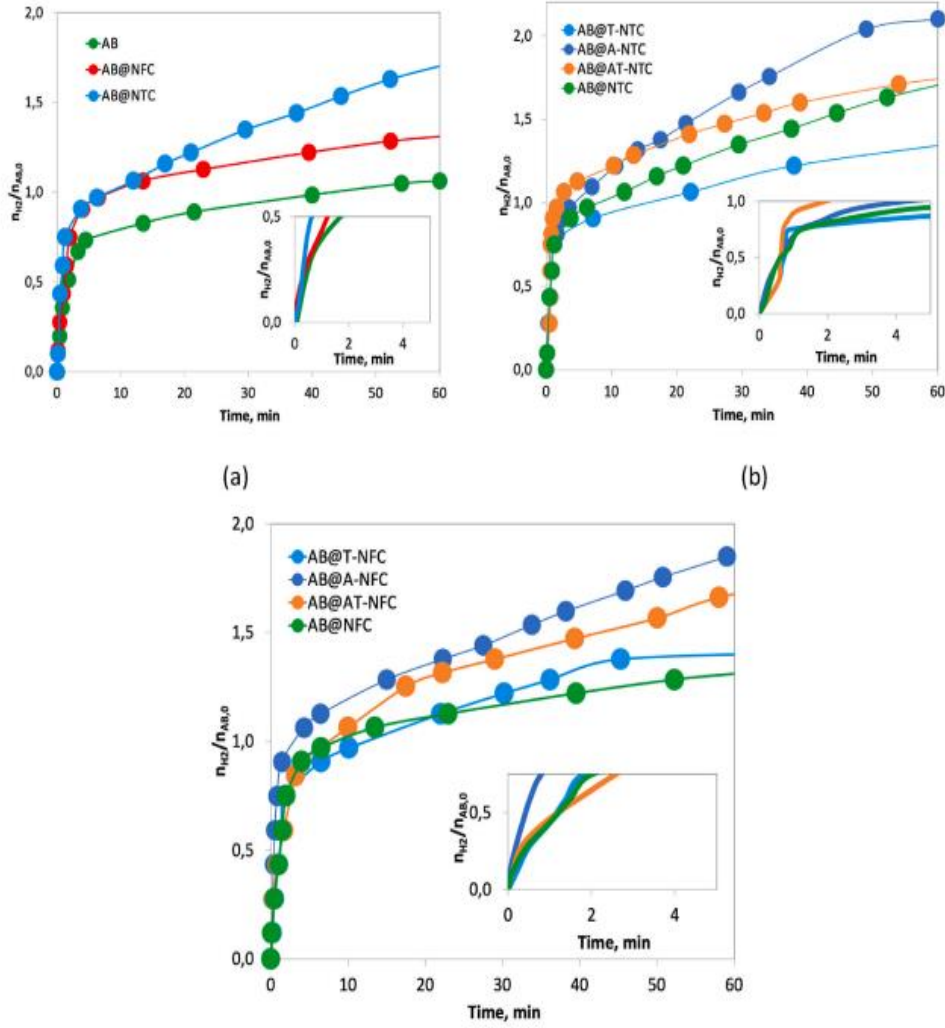
NFC kodlu örnekte ayrıca sepiyolit, Si-O 1058 cm<sup>-1</sup> (omuz) ve 983 cm<sup>-1</sup> ve Mg-O (689 cm<sup>-1</sup>) ile ilgili karakterizasyon titreşimleri de tespit edilmiştir [80]. Her iki doğal örnek de H<sub>3</sub> döngüsüyle tip IV histerezis gösterdi [81]. NTC ve NFC nanotaşıyıcıları için temsili N<sub>2</sub> adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 6.1g'de gösterilmektedir. Her iki örnek de fark edilebilir bir histerezis döngüsü ile tip IV N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi sergilemektedir, bu da materyaller içinde mezogözeneklerin varlığının göstergesidir [82]. Hesaplanan mezogözenek boyutları NTC için 14 nm ve NFC için 11 nm'dir. NTC'nin daha yüksek BET yüzey alanı, NFC kıyasla birim

kütle başına daha büyük bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelir. Bu, halloysitin, hapsedilme ve diğer maddelerle etkileşimler için arttırılmış yüzey alanı sağlayan boru şeklindeki yapısına atfedilebilir. Sonuç olarak, halloysit kilinin daha geniş yüzey alanı AB sınırlandırma uygulamalarında avantaj sağlar [15]. Tersine, sepiolit kili daha düşük bir BET yüzey alanı sergilemesine rağmen hala  $39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik önemli bir yüzey alanına sahiptir. Sepiolitin lifli yapısı, halloysite kıyasla daha az da olsa yüzey alanına katkıda bulunmuştur. Sepiolit kilinin yüksek en-boy oranlı lifleri ve gözenekliliği gibi benzersiz özellikleri, onu AB sınırlama uygulamaları için uygun kılar.

## **6.2 AB Hapsetme için En Uygun Malzemeyi Bulma**

Hidrojen üretim profillerini kıyaslayabilmek amacı ile sınırlandırılmış AB kompozit sistemi ile saf AB arasında termoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu, hacimsel ölçüme dayalı bir mikrohidrojen reaktörü kurulumunu içerir. İlk olarak, en uygun kilin belirlenmesi adına hidrojen üretimi testleri yapılmıştır. AB kompozitlerinden hidrojen üretimi termoliz yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Şekil 6.2, doğal nanotaşıyıcılarda sınırlı AB (Şekil 6.2a), AB sınırlı aktif nanotaşıyıcılar (NFC kodlu seriler için Şekil 6.2b ve NTC kodlu seriler için Şekil 6.2c) ile karşılaştırıldığında saf AB'nin hidrojen üretim profillerini göstermektedir.

İndüksiyon süresi (IT), aktif hidrojen üretimini başlatmak için gerekli olan süreç olarak tanımlanır. İndüksiyon süresi, Şekil 6.2'nin ek figürlerinde gösterildiği gibi aktif hidrojen üretim zaman aralığı dikkate alınarak belirlenmiştir. İlk hidrojen üretim hızı (IHGR), indüksiyon döneminden sonra hızla gelişen hidrojenin yaklaşık 1 eşdeğeri toplanırken oluşan gazın hızına dayanarak hesaplanır. Hidrojen üretim hızı (HGR), yaklaşık 1 eşdeğerden tanımlı aralığın tamamlanmasına kadar olan hidrojen gazının üretim hızını gösterir ve bu, ilk hidrojen üretiminin kurulduğu hidrojen depolama süresinin sonuna kadar olan 60 dakika olarak belirlenmiştir [26].



**Şekil 6.2** AB ve AB@NFC, AB@NTC kompozitlerini hidrojen üretim performansları

Bu çalışmada, kontrollü koşullarda, saf AB, AB@NTC ve AB@NFC örnekleri 120 °C'de termal işleme tabi tutulmuş ve hidrojen üretim profilleri incelenmiştir. AB'nin nano taşıyıcılar ile sınırlanmasında en uygun nanotakviyeler IT, HGR, HV ve hidrojen eşdeğeri açısından belirlenmiştir. Şekil 6.2a, saf AB'nin ve AB@NTC, AB@NFC'nin hidrojen üretim profillerini ve performans karşılaştırmasını göstermektedir. Tipik olarak, AB'nin termolizi yüksek sıcaklıklarda, genellikle 100-200 °C aralığında gerçekleştirilir ve 120 °C'de H<sub>2</sub>'nin ana gaz fazı ürünü olarak ortaya çıktığı kanıtlanmıştır. Detaylı bir grafik analiziyle 120 °C'de saf AB termolizinden 1.06 mol eşdeğer H<sub>2</sub>'nin depolanması elde edilmiştir. Literatürle uyumlu olarak, saf AB zayıf hidrojen üretim davranışı sergiler ve yaklaşık olarak 120 °C'nin hemen üzerinde 1 mol başına yaklaşık olarak 1 mol eşdeğer H<sub>2</sub> salar.

AB'nin NTC ve NFC matris malzemeleri içinde sınırlanmasıyla, hidrojenin kontrollü bir şekilde salınımı, hidrojen evrimi performans kriterleri açısından iyileştirilmiştir. Kompozitler, sırasıyla NFC ve NTC için 120 °C'de 60 dakikada AB başına 1.32 ve 1.72 mol eşdeğer H<sub>2</sub> üretmişlerdir. NTC'nin AB için bir iskele olarak kullanılması durumunda, hidrojen eşdeğerinin saf AB'den daha fazla arttığı sonucuna varılmıştır. IT (indüksiyon süresi), aktif hidrojen üretimini başlatmak için gerekli olan süre olarak tanımlanır. Bu süreçte, örnek sıcaklığı termoliz reaksiyon seviyesine yükseldiğinde, kompozitler hızla hidrojen gazı üretmek üzere tepkimeye girer, bu da AB@A-NTC için 0.1 dakikadan daha az bir indüksiyon süresine eş değer olur. Buna karşılık, saf AB, termoliz ortamıyla etkileşime girdiğinde daha uzun bir indüksiyon süresi sergiler.

Literatürde, aktif hidrojen üretiminden önceki dönem olarak bilinen indüksiyon süresi, termoliz sisteminin kompozisyonuna ve koşullarına bağlı olarak 1 dakikaya kadar olan süreler olarak değişebilir. Saf AB'nin IT'si yaklaşık 1 dakika olarak belirlenmiş olup, yapıya katkı olan nanotakviyelerde bu değer 0.25 dakikanın altına düşmüştür. Ağırlıkça % değeri olarak H<sub>2</sub> verimi, kompozitin toplam ağırlığının dikkate alınmasıyla denklem (5.1) ve (5.2)'e dayanarak azalmıştır, NFC ve NTC tabanlı kompozitler için sırasıyla %8.48'den %3.52'ye ve %4.59'a düşmüştür. Diğer kriter değerlerinin önemli ölçüde iyileştirilmesi ile birlikte, hidrojenin başlangıç hızı ve son verim yaklaşık %160 artmıştır. AB'nin NTC içine sınırlanmasıyla IHGR, 0.1257 (mol H<sub>2</sub>/mol AB) olan değerden 0.4189 (mol H<sub>2</sub>/mol AB) değerine yükselmiştir. Daha yavaş bölgede, (Şekil 6.2'nin eğimi temel alınarak belirlenen) saf ve nano sınırlı yapılar için aynı eğilim gerçekleşmiştir. Benzer şekilde, Şekil 6.2b ve c, indüksiyon süresi, H<sub>2</sub> eşdeğeri ve H<sub>2</sub> verimi açısından ve hidrojen üretim özellikleri açısından benzer bir eğilim göstermiştir. Minimum IT (0.1 dakika), maksimum H<sub>2</sub> eşdeğeri (2.1 mol H<sub>2</sub>/mol AB) ve H<sub>2</sub> verimi (5.60 wt%) AC-NTC'den sentezlenen kompozit yapılarından gözlemlenmiştir. Saf AB'ye kıyasla, hidrojen salınımının başlaması için gereken zaman, AB'nin AC-NTC nanotakviye içine nano sınırlanmasıyla azalmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika içinde verim iki katına çıkarılmıştır. Yaklaşık olarak 120 °C'de teorik hidrojen verimi, AB@AC-NTC kompozitinden sağlanan literatüre göre 2.0-2.2 mol H<sub>2</sub>/mol AB olarak hesaplanmıştır. Saf AB termolizi durumunda, teorik hidrojenin salınması için 60

dakikadan fazla bir süre gereklidir. AC-NTC'ye %33 AB yüklemesi durumunda, hidrojen üretim kinetiği iyileştirilmiştir.

Şekil 6.2b'de, aktivasyonlu NFC örnekleri için 120 °C yağ sıcaklığında, saf AB'ye kıyasla 1 dakikadan az bir indüksiyon süresi ile kademeli bir hidrojen salınımı gözlemlendi, burada sadece 60 dakikada 1.4-1.85 H<sub>2</sub> eşdeğeri (mol H<sub>2</sub>/mol AB) ve 3.52-4.93 wt % H<sub>2</sub> verimi elde edildi. Kompozitlerin hidrojen üretim profillerine dayanarak, asit-aktive edilmiş nanotakyeler, farklı aktivasyon yöntemleriyle hazırlanan diğer NFC kompozitlerine kıyasla iyileşme gösterdi (bkz. Tablo 6.2).

**Tablo 6.2** Aktifleştirilmiş boru şekilli ve lifli kompozitlerden hidrojen üretim performansı

Örnek	Giriş Süresi, dk	H <sub>2</sub> ekivalen, mol H <sub>2</sub> (mol AB	H <sub>2</sub> verimi, wt.%	Referanslar
AB	1	1.06	8.48	Bu çalışma
AB@NFC	0.25	1.32	3.52	Bu çalışma
AB@A-NFC	0.1	1.85	4.93	Bu çalışma
AB@T-NFC	0.35	1.4	3.73	Bu çalışma
AB@AT-NFC	0.15	1.66	4.43	Bu çalışma
AB@NTC	0.16	1.72	4.59	Bu çalışma
AB@A-NTC	0.1	2.1	5.60	Bu çalışma
AB@T-NTC	0.22	1.35	3.60	Bu çalışma
AB@AT-NTC	0.35	1.3	3.47	Bu çalışma
AB	1	1.1	7.2	[20]
RuCl <sub>3</sub> -doped AB	-	1.2	7.0	[20]
AB-Silikon Nanoparticles	-	-	6.5	[58]
AC@AB-THF	-	1.4	2.8	[30]

**Tablo 6.2** Aktifleştirilmiş boru şekilli ve lifli kompozitlerden hidrojen üretim performansı(devamı)

<b>AB@PAM</b>	-	1.5	~3	[59]
---------------	---	-----	----	------

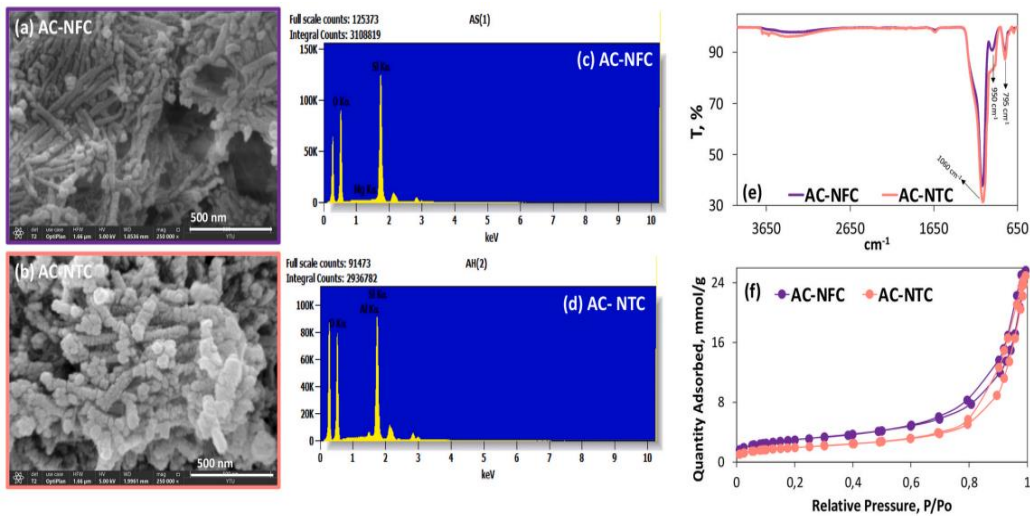
Kompozitlerin gelişmiş hidrojen performansı, nano sınırlama yaklaşımının avantajlarıyla açıklanabilir. Bu yaklaşım, AB partiküllerinin nanometre boyutuna küçültülmesini sağlar, bu süreçte AB partiküllerinin kütlesi nanotakviyelerin yapısına dağıtılır ve AB'nin partikül boyutu azaltılır. Nanometre boyutlu AB partikülleri, düşük sıcaklıklarda etkin bir şekilde dehidropolimerizasyonu başlatan fazla sayıda kusur noktasına sahiptir [83,84]. Ayrıca, bu etkilerin yanı sıra, AB nanopartiküllerinin difüzyon mesafesinin azalması, hidrojen moleküllerinin daha hızlı oluşmasını ve ardışık salınımını sağlar [84]. Gözlemlerin tümü, aktivasyonlu kilin doğal formlarıyla karşılaştırıldığında, özellikle asit-aktive formların hidrojen üretimi açısından gelişmiş performans sergilediğini göstermektedir [85]. Bazı durumlarda, termal aktivasyon lif ve tüp yapısının çökmesine neden olarak kil minerallerinin özgül yüzey alanının azalmasına yol açmıştır. AB'nin toplu yapısı, sadece hidrojen üretim hızını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda indüksiyon süresini artırır. Buna karşılık, nanotakviyelerdeki sınırlamanın artırılması, daha yüksek hidrojen üretim aktivitesine yol açmıştır [15]. Asit aktivasyonu, her iki nanotakviyede de düşük indüksiyon süresi, yüksek hidrojen üretim hızı ve verimine yol açmıştır.

Hidrojen üretimi sırasında oluşan yan ürünler, renkölçer Nessler Reaktif yöntemi ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla, en etkili kompozit olan AB@AC-NTC örneği kontrol edilmiştir. Termoliz reaksiyonu öncesinde ve termoliz esnasında renk değişikliği kontrol edilmiştir. Ayrıca, koşulları kontrol etmek için standart amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında, Nessler çözeltisinde herhangi bir renk değişikliği gözlemlenmemiştir, bu da bu koşullar altında hidrojen üretimi sırasında herhangi bir yan ürün gözlemlenmediği anlamına gelmektedir.

### **6.3 Kompozitlerin Karakterizasyonları**

Yüzey özelliklerini iyileştirmenin yaygın bir yolu, kimyasal, termal enerji gibi tekniklerle aktivasyon yöntemi uygulamaktır. Boru şeklinde ve lifli yapıdaki

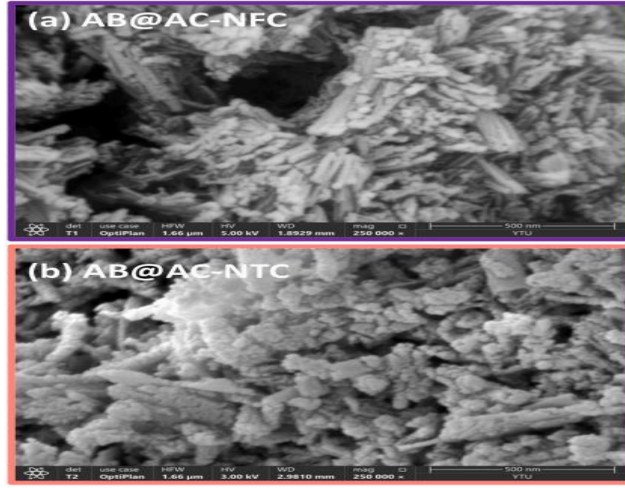
nanotoplardaki yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, sürecin verimliliğini artırdı. Bu amaçla, iskelet yapı olarak NTC ve NFC, asit, termal ve her iki teknik kombinasyonu ile aktive edildi. Asit aktivasyonlu borulu ve lifli yapıdaki nanotopların katı haldeki hidrojen depolamasında daha yüksek performans gösterdiği için, içsel ve harici özellikleri aşağıdaki şekilde belirtilen şekilde tanımlandı. AC-NTC ve AC-NFC kodlu örneklerdeki morfolojik değişiklikleri görmek için yapılan SEM analizleri (bkz. Şekil 6.3a ve b). Doğal nanotoplara asit ile muamele edildiğinde, lifler, CaO gibi içeriklerden arındırıldı ve daha bireysel parçalara dönüştü. NFC'nin asit aktivasyonundan sonra, nanofiber formu korundu ve lif çapı  $21.25 \pm 10.29$  nm'den  $33.75 \pm 8.44$  nm'ye değişti, bu da kirleticilerin uzaklaştırılmasının kanıtı olarak ele alındı. NTC kodlu örnek de, asitlerle etkileşimden sonra orijinal nanotübüler formunu korudu. Boyutları da  $43.75 \pm 12.14$  nm'den  $75 \pm 25$  nm'ye değişti. Hem AC-NFC hem de AC-NTC için EDS sonuçları, dolomit bazlı kirletici maddelerin NFC'nin nanofiber formundan uzaklaştırıldığını kanıtladı. Her iki yapı da silika zengini yapıya dönüştü: sırasıyla AC-NFC için %53.58 ve AC-NTC için %49.28 oranında Silika yapı gözlemlendi. AC-NFC'nin Mg içeriği %0.05 ve AC-NTC'nin Al içeriği %1.56 olarak gözlemlendi. FT-IR spektrumunda, dolomit kirliliklerinin karbonat formundaki  $1449\text{ cm}^{-1}$ ,  $879\text{ cm}^{-1}$  ve  $729\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri kayboldu, NFC ve NTC'deki Si-O ve Al-O koordinasyon bantları ise  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $950\text{ cm}^{-1}$  ve  $795\text{ cm}^{-1}$ 'de kaldı. Asit aktivasyonundan sonra, piklerin kaybolması, iskelelerde yapısal değişikliklerin kanıtı olarak ele alındı.



**Şekil 6.3** Asitle aktifleştirilen nanotaşıyıcılar NFC ve NTC'nin SEM (a ve b), EDS (c ve d), FTIR (e) ve N<sub>2</sub> adsorpsiyonunun (f) karakterizasyon sonuçları

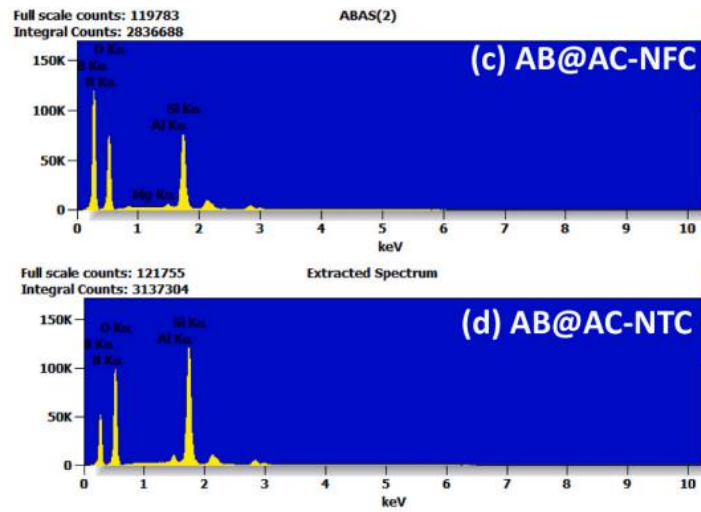
Aktivasyon işlemi sadece numunenin kimyasal içeriğini ve yüzey morfolojisini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda doğal malzemelerin başlangıç formundaki yabancı maddeleri uzaklaştırarak yüzey alanında, gözenek boyutunda ve hacimde ciddi bir değişikliğe neden olur. Şekil 6.3f'de gösterildiği gibi, hem asitle aktifleştirilen nanotübüler hem de nanofiber nanotaşıyıcılar, benzer adsorpsiyon izotermi ve histerezis döngüleri şekilleri sergiledi. Her iki örnek için tip IV izoterm belirlendi, bu da mezogözenekli bir yapıya işaret etmektedir.  $N_2$ 'nin 0,5-1,0 bağıl basınç  $P/P_0$ 'da kılcal yoğunlaşmasının kasnağı, her iki nanotaşıyıcıda mezogözeneklerin bir arada varlığını doğruladı. Asit aktivasyonundan sonra yüzey değerlerinin sadece alan ve gözenek özellikleri açısından değişmediği, aynı zamanda sorpsiyon davranışının tipinin de değişmeden kaldığı açıktır [65-67]. Asitle aktifleştirilen numunelerin karakterizasyon sonuçları, SEM/EDS, BET ve FTIR sonuçlarında görüldüğü gibi asit aktivasyonunun başarısının doğal materyaldeki yabancı maddeleri giderdiğini gösterdi. Yabancı maddelerin, malzemelerin gözeneklerinden ve yüzeyinden uzaklaştırılmasıyla yüzey morfolojisi, yapısı ve alan özellikleri iyileştirildi ve doğal içeriğe ilişkin element içeriğinin, BET alanı, fiber/tüp çapı ve Si veya Al içeriği açısından değiştiği gözlemlendi.

Karakterizasyon sonuçları, asit aktivasyonunun başarılı olduğunu ve safsızlıkların doğal malzemeden uzaklaştırıldığını gösterdi. Bu bilgiler, SEM/EDS, BET ve FTIR sonuçlarıyla görülmüştür. Malzemelerin yüzey morfolojisi, yapısı ve alan özellikleri, gözeneklerden ve malzemelerin yüzeyinden bu safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla iyileşmiş ve BET alanı, lif/tüp çapı ve Si veya Al içeriği açısından doğal içeriğe göre değişmiştir.



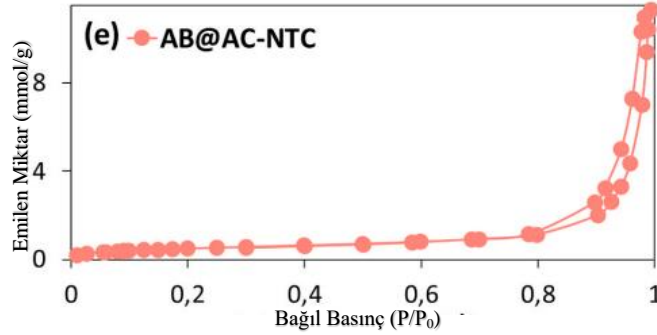
**Şekil 6.4** AB nanosınırlı asitle aktifleştirilmiş killerin (AB@NFC ve AB@NTC) SEM karakterizasyon sonuçları

AB sınırlı asitle aktifleştirilen kompozitlerin karakteristik özellikleri, her iki kil için de en yüksek performanslı numuneler için araştırıldı. Şekil 6.4, AB@AC-NFC ve AB@ACNTC kodlu numunelerin 250.000 büyütmede SEM görüntülerini göstermektedir. Numunelerin yapısına AB yüklenmesinin yanı sıra, doğal kilin geriye kalan nanofiber ve nanotübüler formu AB'nin numunelerin gözeneklerinin içinde hapsoldüğünü göstermektedir. AC-NTC ve AC-NFC örneklerinin fiber ve tüp çapları sırasıyla  $25,89 \pm 2,36$  nm ve  $64,58 \pm 16,61$  nm olarak belirlendi. Numunelerin EDS spektrumuna dayanarak, borun keskin zirvesine sahip yapıda AB'nin kanıtı da bulunmaktadır (Şekil 6.5).



**Şekil 6.5** AB nanosınırlı asitle aktifleştirilmiş killerin (AB@NFC ve AB@NTC) EDS karakterizasyon sonuçları

AB'nin yapıya hapsedilmesinden sonra, karakteristik zirveler, (%100 I için 23,928° (1 1 0), %65 I için 24,432° (1 0 1) ve %27,9 I için 34,095 (2 0 0)) kompozit yapıda NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> kristalinin (JCPDS No:01-074 0894) varlığını gösteriyordu (Şekil 6.6).



**Şekil 6.6** Nanosınırlı asitle aktifleştirilmiş killerin N<sub>2</sub> sorpsiyonunun AB@NFC ve AB@NTC olarak karakterizasyon sonuçları

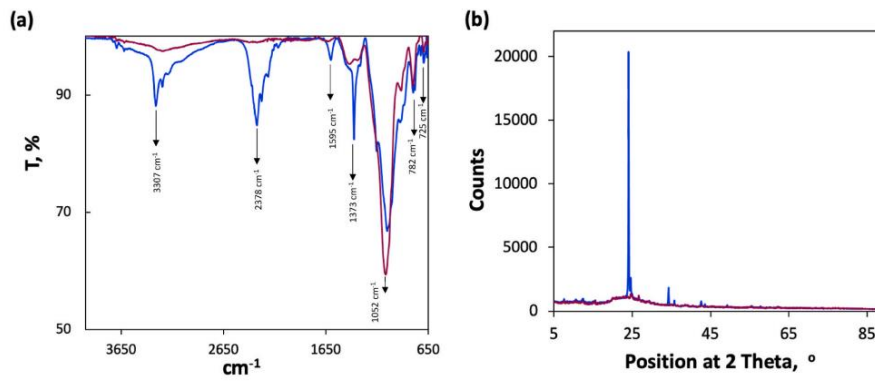
AB ile sınırlandırılmış asitle aktifleştirilen yapı iskeleleri, N–H ve B–H, 1595 cm<sup>-1</sup> ve 1242-1052 cm<sup>-1</sup>'nin gerilme moduyla ilişkili olarak 3307 cm<sup>-1</sup> ve 2378-2150 cm<sup>-1</sup>, 782 cm<sup>-1</sup> ve 725 cm<sup>-1</sup>'de zirveler gösterdi Şekil 5a'da N–H ve B–H'nin bükülme modu; 1373 cm<sup>-1</sup> sallanma modu ile ilişkilidir [43]. Numunenin N<sub>2</sub> sorpsiyon özellikleri, Şekil 6.6.'da gösterildiği gibi AB'nin yapıya hapsedilmesinden sonra etip IV izotermi açısından da değişmedi. 38 nm'lik AB nano-sınırlı yapıların mezo-gözenekli yapısı hala devam ediyordu; bu, 0,5-1,0 P/P<sub>0</sub> arasında N<sub>2</sub> yoğunlaşmasıyla ilgili çemberin bir arada bulunmasıyla da doğrulandı. Bu gözlem sonucunda, kompozit elde etmek için AB hapsedilmesi yüzey özelliklerini izotermiler açısından değiştirmemiş olduğunu ancak toplam yüzey alanını etkilemiş olduğu belirtildi. Şekil 6.6.'daki nitrojen adsorpsiyonu/desorpsiyonu, AB@AC-NTC yüzeyinin, AC-NTC'nin BET yüzey alanı (240 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) ve gözenek hacmine (0.9271 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) kıyasla BET yüzey alanı (41 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) ve gözenek hacmi (0.3915 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) açısından önemli bir azalmaya sahip olduğunu göstermektedir.

Yüzey özellikleri sonuçları, sınırlı AB'nin AC-NTC'nin gözeneklerini yaklaşık %57 oranında doldurduğunu gösterdi (bkz. Şekil 6.6).

BET yüzey hesaplaması AC-NTC yüzeyinin %83'ünün AB tarafından doldurulduğunu göstermektedir. AB'nin nano-sınırlandırılmasından sonra yüzey özelliklerinde azalma, AB parçacıklarının AC-NTC kanallarına dahil edildiğini gösterir. Hapsetme yaklaşımında prosesin etkin bir şekilde yürütülmesi için organik

solvent THF kullanılmaktadır. Bildirilen çalışmalara göre, % 50'nin altındaki AB, önce kilin kanallarına etkili bir şekilde dahil edilir, ardından fazla miktar kanalların dışını yüklemeye başlar [86-88].

Tüm karakterizasyon sonuçları, kompozit malzeme oluşturmak üzere sınırlandırılmış AB parçacıklarının, yalnızca SEM ve BET sonuçlarından görüldüğü gibi gözenek yapısının değişmediğini, aynı zamanda AB bileşiğinin EDS ve FTIR sonuçlarına göre belirlenen yapı içinde sınırlandırıldığını gösterdi (bkz. Şekil 6.5 ve Şekil 6.7a).



**Şekil 6.7** AB'nin FT-IR spektrumları (a) ve XRD deseni (b), AB@AC-NTC kompozitlerini reaksiyondan önce (mavi çizgi) ve reaksiyondan sonra (mor çizgi) (120°C'de 60 dakika boyunca)

Hem taze hazırlanmış AB@AC-NTC'nin hem de termoliz sonrası kullanılmış formunun diğer karakteristik özellikleri, nano-sınırlama işleminin etkisini anlamak için araştırıldı. Şekil 6.7, en gelişmiş katı hal hidrojen depolama özelliklerini sergileyen AB@AC-NTC kodlu kompozitin FT-IR spektrumunu ve XRD modelini sunmaktadır. Şekil 6.7a, AB@AC-NTC kompozitlerinin reaksiyondan önce (mavi çizgi) ve reaksiyondan sonra (mor çizgi) 120 °C'de 60 dakika boyunca FT-IR spektrumunu gösterir. Bu analiz, AC-NTC örneklerinde AB termolizinin reaksiyon mekanizmasını anlamak için yapılmıştır.

Saf AB, AB yapısının göstergesi olan N–H (3307 cm<sup>-1</sup>) ve B–H'nin (2378-2150 cm<sup>-1</sup>, 782 cm<sup>-1</sup> ve 725 cm<sup>-1</sup>) gerilme modu, N–H (1595 cm<sup>-1</sup>) ve B–H'nin (1242-1052 cm<sup>-1</sup>) bükülme modu ve N–H'nin (1373 cm<sup>-1</sup>) sallanma modu ile ilgili soğurma tepe noktaları sergiler. Şekil 6.7b'de, AB@AC-NTC kompozitlerinin reaksiyondan önceki FT-IR spektrumu (mavi çizgi), AB'nin karakteristik tepe noktalarını sergiler. Ancak Şekil 6.7., reaksiyondan sonra kompozitin kimyasal yapılarında meydana

gelen önemli değişikliği göstermektedir. N-H ve B-H ile ilgili pikler ısıtmadan sonra kaybolmuştur, bu da AB'nin termolizi sırasında hidrojenin salındığını göstermektedir. XRD sonuçları ayrıca FT-IR spektrumlarından elde edilen gözlemleri doğrulamaktadır.

Reaksiyondan önce AB@AC-NTC kompozitleri (mavi çizgi), tetragonal kristal yapılı AB kristal fazına (JCPDS No:01-074-0894) karşılık gelen %100 yoğunlukla (1 1 0) 23,928°, %65 yoğunlukla (1 0 1) 24,432° ve %27,9 (2 0 0) yoğunlukla 34,095°'de karakteristik kırınım zirveleri gösterdi ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $a = b = 5,2550 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0480 \text{ \AA}$ ). Reaksiyondan önce ve sonra AB'nin karakteristik piklerinin karşılaştırılması, AB yapısının ayrışmasını ortaya çıkarır; bu, keskin karakteristik piklerin 20–30° aralığında geniş bir pike sahip amorf bir yapıya indirgenmesinde açıkça görülür [43].

# 7

## SONUÇ

---

Bu tez çalışmasının Sonuçlar ve Öneriler kısmında, Amonyum Boran Temelli Enerji Depolama Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Verimlilik Analizleri üzerine yapılan derinlemesine araştırmanın sonuçları verilmektedir. Araştırma sürecinde elde edilen veriler, çeşitli analiz metodları kullanılarak değerlendirilmeye alınmıştır. Sonuç bölümünde, hipotez sorularının yanıtları detaylı bir şekilde incelenmekte ve hipotezlerin doğruluk durumları değerlendirilmektedir. Ayrıca, elde edilen bulguların hidrojen depolama üzerindeki etkileri tartışılacak ve ileri araştırmalar için öncü bilgiler edinilecektir. Bu çalışmanın, killerin hidrojen depolayabilme kapasitesinin geliştirilmesinin daha iyi ve net bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunması ve ileride yapılacak olan çalışmalara yol göstermesi hedeflenmektedir.

Araştırmamız, AB nano-hapsetme kullanarak katı hal hidrojen depolama alanında çığır açan bir yaklaşım sunmaktadır. Nano yapılandırılmış killer üzerine uygulanan modifiye ultra-filtrasyon yöntemi, düşük sıcaklıklarda olağanüstü hidrojen üretim kapasitesine sahip AB@AC-NTC kompozitlerinin oluşturulmasını sağlamıştır. Yapılan karakterizasyon, asit aktivasyonu sonrasında yapısal bütünlüğün geliştiğini ortaya koymuş ve konfinman stratejisinin etkinliğini vurgulamıştır. Laboratuvar ölçeğinde bir hidrojen reaktöründe termoliz özelliklerinin kapsamlı bir şekilde incelemesi, aktivasyon etkilerinin kompozitin termal stabilitesi ve kontrollü hidrojen desorpsiyonu üzerindeki olumlu etkisini belirtmiştir. Bu kompozit, özellikle temiz enerji ve sürdürülebilir taşımacılık alanlarında güvenli ve verimli hidrojen depolama uygulamaları için umut vaat eden bir çözüm sunmaktadır. Özellikle, asit aktive edilmiş nano-tübüler kil içerisinde 120 °C'de sıkıştırılmış  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB mol başına hidrojen eşdeğeri olarak %98'lik bir iyileşme ve ilk

hidrojen üretim hızında %233'lük bir artış göstererek, hidrojen depolama teknolojilerini ilerletme konusunda önemli bir ilerleme kaydedilmiştir.

Bu çalışmada, kontrollü koşullarda, saf AB, AB@NTC ve AB@NFC örnekleri 120 °C'de termal işleme tabi tutulmuş ve hidrojen üretim profilleri incelenmiştir. Detaylı bir grafik analiziyle 120 °C'de saf AB termolizinden 1.06 mol eşdeğer H<sub>2</sub>'nin depolanması elde edilmiştir. Kompozitler, sırasıyla NFC ve NTC için 120 °C'de 60 dakikada AB başına 1.32 ve 1.72 mol eşdeğer H<sub>2</sub> üretmişlerdir. Yaklaşık olarak 120 °C'de teorik hidrojen verimi, AB@AC-NTC kompozitinden sağlanan literatüre göre 2.0-2.2 mol H<sub>2</sub>/mol AB olarak hesaplanmıştır. Saf AB termolizi durumunda, teorik hidrojenin salınması için 60 dakikadan fazla bir süre gereklidir. Bu durumda giriş süresi ve toplam reaksiyon süresi uzarken, H<sub>2</sub> verimi 8,48 wt.% olarak ölçülmüştür. Kompozitlerin hidrojen üretim profillerine dayanarak, asit-aktive edilmiş nanotakviyeler, farklı aktivasyon yöntemleriyle hazırlanan diğer NFC kompozitlerine kıyasla iyileşme göstermiştir. AC-NTC'ye %33 AB yüklemesi durumunda, hidrojen üretim kinetiği iyileştirilmiştir. AB@A-NTC numunesinin ise diğer asit ile aktive edilmiş AB@A-NFC numunesine kıyasla %14 daha fazla, 5,60 wr.% hidrojen verimine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

## KAYNAKÇA

---

- [1] N. Peşkircioğlu, “2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri: Küresel Verimlilik Hareketine Doğru”, *Anahtar Dergisi*, vol. 22, no. 335, pp. 4–9, 2016.
- [2] B. Özcan, “Sürdürülebilir Kalkınma ve Hidrojen Enerjisi”, *Humanities Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 152–160, 2008. <https://doi.org/10.12739/10.12739>
- [3] Z. Özdemir and H. Mutlubaş, “Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Üretim Yöntemleri”, *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, vol. 2, no. 1, pp. 16-34, 2019.
- [4] H. Mutlubaş and Z. Ö. Özdemir, “Hidrojenin Kullanım Alanları ve Hidrojen Ekonomisi”, *Yekarum*, vol. 8, no. 1, pp. 20-31, 2023.
- [5] H. N. Bayraç, “Enerji Kullanımının Küresel Isınmaya Etkisi ve Önleyici Politikalar”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, vol. 11, no. 2, pp. 229–259, 2010.
- [6] I. Scoones, “Sustainability”, *Development in Practice*, vol. 17, no. 4-5, pp. 589-596, 2007. <https://doi.org/10.1080/09614520701469609>
- [7] G. Chichilnisky, “The Costs and Benefits of Benefit-Cost Analysis”, *Environment and Development Economics*, vol. 2, no. 2, pp. 195–221, 1997. <https://doi.org/10.1017/S1355770X97230160>
- [8] B. Labonne, “The Mining Industry and the Community: Joining Forces for Sustainable Social Development”, *Natural Resources Forum*, vol. 23, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, pp. 315–322, 1999. <https://doi.org/10.1111/j.1477-8947.1999.tb00919.x>
- [9] M. R. Usman, “Hydrogen Storage Methods: Review and Current Status”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 167, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743>
- [10] Q. Xu and M. Chandra, “Catalytic Activities of Non-Noble Metals for Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia-Borane at Room

- Temperature”, *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 1, pp. 364–370, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.043>
- [11] F. H. Stephens, V. Pons, R.T. Baker, “Ammonia–Borane: The Hydrogen Source Par Excellence” *Dalton Transactions*, vol. 25, pp. 2613–2626, 2007. <https://doi.org/10.1039/B703053C>
- [12] V. Babenko et al., “Time Dependent Decomposition of Ammonia Borane for The Controlled Production of 2D Hexagonal Boron Nitride”, *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [13] T. Kobayashi, S. Gupta, M. A. Caporini, V. K. Pecharsky, and M. Pruski, “Mechanism of Solid-State Thermolysis of Ammonia Borane: A <sup>15</sup>N NMR Study Using Fast Magic-Angle Spinning and Dynamic Nuclear Polarization”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 34, pp. 19548–19555, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp504328x>
- [14] K. Turani-I-Belloto, C. A. Castilla-Martinez, D. Cot, E. Petit, S. Benarib, and U. B. Demirci, “Nanosized Ammonia Borane for Solid-State Hydrogen Storage: Outcomes, Limitations, Challenges and Opportunities”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 10, pp. 7351–7370, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.224>
- [15] A. D. Sutton et al., “Regeneration of Ammonia Borane Spent Fuel By Direct Reaction with Hydrazine and Liquid Ammonia”, *Science*, vol. 331, no. 6023, pp. 1426–1429, 2011. <https://doi.org/10.1126/science.1199003>
- [16] C. Yuan, T. Xu, M. Guo, T. Zhang, and X. Yu, “Cation/Anion-Doping Induced Electronic Structure Regulation Strategy to Boost the Catalytic Hydrogen Evolution from Ammonia Borane Hydrolysis”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 321, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122044>
- [17] Y. Meng et al., “Cobalt-Promoted Noble-Metal Catalysts for Efficient Hydrogen Generation from Ammonia Borane Hydrolysis”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 145, no. 9, pp. 5486–5495, 2023. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00047>
- [18] A. M. Gorlova, O. V. Komova, O. V. Netskina, O. A. Bulavchenko, I. L. Lipatnikova, and V. I. Simagina, “Hydrogen for Fuel Cells: Effect of Copper and Iron Oxides on the Catalytic Hydrolysis and Hydrothermolysis of

- Ammonia Borane”, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 56, pp. 170–173, 2020. <https://doi.org/10.1134/S1023193520020044>
- [19] O.V. Komova, V.I. Simagina, A.A. Pochtar, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, G.V. Odegova, ... & O.V. Netskina, “Catalytic Behavior of Iron-Containing Cubic Spinel in the Hydrolysis and Hydrothermolysis of Ammonia Borane”, *Materials*, vol. 14, no. 18, pp. 5422, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14185422>
- [20] O.V. Komova, O.V. Netskina, A.M. Ozerova, G.V. Odegova, S.S. Arzumanov, & V.I. Simagina, “The Effect of Storage-Induced Changes in Ammonia Borane on Hydrogen Release During its Low-Temperature Thermolysis”, *Inorganics*, vol. 7, no. 8, pp. 96, 2019. <https://doi.org/10.3390/inorganics7080096>
- [21] U. B. Demirci, “Mechanistic Insights into the Thermal Decomposition of Ammonia Borane, a Material Studied for Chemical Hydrogen Storage”, *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 8, no. 7, pp. 1900–1930, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0QI01366H>
- [22] J. Huo et al., “A Review on Hydrogen Production from Ammonia Borane: Experimental and Theoretical Studies”, *Chinese Chemical Letters*, vol. 34, no. 12, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.108280>
- [23] N. Kang, C. Wang, & D. Astruc, “Hydrogen Evolution Upon Ammonia Borane Solvolysis: Comparison Between the Hydrolysis and Methanolysis Reactions”, *Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 886-899, 2023. <https://doi.org/10.3390/chemistry5020060>
- [24] U. Sanyal, U.B. Demirci, B.R. Jagirdar, P. Miele, “Hydrolysis of Ammonia Borane as a Hydrogen Source: Fundamental Issues and Potential Solutions Towards Implementation”, *ChemSusChem*, vol. 4, no. 12, pp. 1731-1739, 2011. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100318>
- [25] J. Sparks, J. E. Worcester, F. Bowen & G. P. Sanger, “The American Almanac and Repository of Useful Knowledge for the Year”, *Gray and Bowen*, vol. 32, 1861.
- [26] D. J. Heldebrant et al., “The Effects of Chemical Additives on the Induction Phase in Solid-State Thermal Decomposition of Ammonia Borane”, *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5332–5336, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm801253u>

- [27] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler, and G. Leitner, “Thermal Decomposition of B-N-H Compounds Investigated by Using Combined Thermoanalytical Methods”, *Thermochimica Acta*, vol. 391, no. 1–2, pp. 159–168, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00173-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00173-9)
- [28] U. B. Demirci, “Ammonia Borane: an Extensively Studied, Though Not Yet Implemented, Hydrogen Carrier”, *Energies*, vol. 13, no. 12, pp. 3071, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13123071>
- [29] U. B. Demirci, S. Bernard, R. Chiriac, F. Toche, and P. Miele, “Hydrogen Release by Thermolysis of Ammonia Borane  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  and then Hydrolysis of its By-Product”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 279–286, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.031>
- [30] P. Wang, “Solid-State Thermolysis of Ammonia Borane and Related Materials for High-Capacity Hydrogen Storage”, *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 15, pp. 4296–4302, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2DT11778A>
- [31] M. A. Wahab, H. Zhao, and X. D. Yao, “Nano-Confined Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage”, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 6, pp. 27–33, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11705-011-1171-3>
- [32] M. Diwan, V. Diakov, E. Shafirovich, and A. Varma, “Noncatalytic Hydrothermolysis of Ammonia Borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1135–1141, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.049>
- [33] P. Ngene, P. Adelhelm, A. M. Beale, K. P. Jong, and P. E. De Jongh, “ $\text{LiBH}_4/\text{SBA-15}$  Nanocomposites Prepared by Melt Infiltration Under Hydrogen Pressure: Synthesis and Hydrogen Sorption Properties”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 13, pp. 6163–6168, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp9065949>
- [34] R. Mokaya and W. Jones, “Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative-Study of Physical, Acidic, and Catalytic Properties”, *Journal of Catalysis*, vol. 153, no. 1, pp. 76–85, 1995. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1109>
- [35] A. Z. Khalifa et al., “Advances in Alkali-Activation of Clay Minerals”, *Cement and Concrete Research*, vol. 132, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>

- [36] İ. Teğın and C. Saka, “Chemical and Thermal Activation of Clay Sample for Improvement Adsorption Capacity of Methylene Blue”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 103, no. 16, pp. 4503–4514, 2023. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1928105>
- [37] A. Khan, S.H.J. Naqvi, M.A. Kazmi, & Z. Ashraf, “Surface Activation of Fuller’s Earth (Bentonite Clay) Using Organic Acids”, *Sci. Int. (Lahore)*, vol. 27, no. 1, pp. 329-332, 2015.
- [38] G. Tian, G. Han, F. Wang, and J. Liang, “Sepiolite Nanomaterials: Structure, Properties and Functional Applications”, *Nanomaterials from Clay Minerals*, pp. 135–201, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00003-X>
- [39] F. Bergaya and G. Lagaly, “General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science”, *Developments in Clay Science*, vol. 1, pp. 1–18, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
- [40] E. Mendelovici, “Comparative Study of the Effects of Thermal and Mechanical Treatments on the Structures of Clay Minerals”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, no. 3, pp. 1385–1397, 1997. <https://doi.org/10.1007/BF01983697>
- [41] L. T. Evans and E. W. Russell, “The Adsorption of Humic and Fulvic Acids by Clays”, *Journal of Soil Science*, vol. 10, no. 1, pp. 119–132, 1959. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1959.tb00672.x>
- [42] J. Y. Chung *et al.*, “Influence of Metal-Organic Framework Porosity on Hydrogen Generation from Nanoconfined Ammonia Borane”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 49, pp. 27369–27378, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10526>
- [43] G. Srinivas *et al.*, “Nanoconfined Ammonia Borane in a Flexible Metal-Organic Framework Fe-MIL-53: Clean Hydrogen Release with Fast Kinetics”, *Developments in Clay Science*, vol. 1, pp. 33–65, 2011. <https://doi.org/10.1039/C3TA00037K>
- [44] F. Bergaya and G. Lagaly, “General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science”, *Developments in Clay Science*, vol. 1, pp. 1–18, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
- [45] S. Mukherjee, “The Science of Clays”, *Netherlands: Springer Science and Business Media*, pp. 54-68, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9>

- [46] L.A. Utracki, “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, *Smithers Rapra Publishing*, vol. 1, pp. 106, 2004.
- [47] H. Kodama, L. S. Kotlyar, and J. A. Ripmeester, “Quantification of Crystalline and Noncrystalline Material in Ground Kaolinite by X-Ray Powder Diffraction, Infrared, Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, and Chemical-Dissolution Analyses”, *Clays and Clay Minerals*, vol. 37, pp. 364–370, 1989. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370410>
- [48] A.D. de Oliveira, C.A.G. Beatrice, “Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller”, *Nanocomposites-Recent Evolutions*, vol. 37, no. 4, pp. 103-104, 2018.
- [49] G. Bhat, R. R. Hegde, M. G. Kamath, and B. Deshpande, “Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens”, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 3, no. 3, 2008. <https://doi.org/10.1177/155892500800300303>
- [50] D. Rawtani, Y.K. Agrawal, “Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review”, *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 30, no. 3, pp. 282-295, 2012.
- [51] Y. Fu and L. Zhang, “Simultaneous Deposition of Ni Nanoparticles and Wires on a Tubular Halloysite Template: A Novel Metallized Ceramic Microstructure”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 11, pp. 3595–3600, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.022>
- [52] H. Chen, M. Zheng, H. Sun, and Q. Jia, “Characterization and Properties of Sepiolite/Polyurethane Nanocomposites”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445, pp. 725–730, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.008>
- [53] H. Chen, D. Zeng, X. Xiao, M. Zheng, C. Ke, and Y. Li, “Influence of Organic Modification on the Structure and Properties of Polyurethane/Sepiolite Nanocomposites”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 3, pp. 1656–1661, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.087>
- [54] D. García-López, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. Santarén, and J. M. Pastor, “Effect of Organic Modification of Sepiolite for PA 6 Polymer/Organoclay Nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 10, pp. 1429–1436, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.020>

- [55] G. Del Campo *et al.*, “Functional Hybrid Nanopaper by Assembling Nanofibers of Cellulose and Sepiolite”, *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 27, 2018. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703048>
- [56] R. Mokaya and W. Jones, “Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative-Study of Physical, Acidic, And Catalytic Properties”, *Journal of Catalysis*, vol. 153, no. 1, pp. 76–85, 1995. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1109>
- [57] A. Z. Khalifa *et al.*, “Advances in Alkali-Activation of Clay Minerals”, *Cement and Concrete Research*, vol. 132, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>
- [58] Ī. Teġin, C. Saka, “Chemical and Thermal Activation of Clay Sample for Improvement Adsorption Capacity of Methylene Blue”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 103, no. 16, pp. 4503–4514, 2023. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1928105>
- [59] A. Khan, S.H.J. Naqvi, M.A. Kazmi, Z. Ashraf, “Surface Activation of Fuller’s Earth (Bentonite Clay) Using Organic Acids”, *Sci. Int. (Lahore)*, vol. 27, no. 1, pp. 329-332, 2015.
- [60] G. Tian, G. Han, F. Wang, and J. Liang, “Sepiolite Nanomaterials: Structure, Properties and Functional Applications”, *Nanomaterials from Clay Minerals, Elsevier*, pp. 135–201, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00003-X>
- [61] P. Komadel, J. Madejová, “Acid Activation of Clay Minerals”, *Developments in Clay Science*, vol. 1, pp. 263–287, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01008-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01008-1)
- [62] S. Yariv & H. Cross, “Organo-Clay Complexes and Interactio”, *CRC Press*, pp. 1-39, 2001.
- [63] H.H. Murray, “Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays”, *Elsevier*, pp. 20-28, 2006.
- [64] E. Mendelovici, “Comparative Study of the Effects of Thermal and Mechanical Treatments on the Structures of Clay Minerals”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, no. 3, pp. 1385–1397, 1997. <https://doi.org/10.1007/BF01983697>

- [65] L. T. Evans, E. W. Russell, “The Adsorption of Humic and Fulvic Acids by Clays”, *Journal of Soil Science*, vol. 10, no. 1, pp. 119–132, 1959. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1959.tb00672.x>
- [66] H. H. Murray, “Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, And Common Clays” *Elsevier*, pp. 131-141, 2006.
- [67] G. Brown, “Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification”, *The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*, vol. 5, 1982.
- [68] G. Moussa, S. Bernard, U.B. Demirci, R. Chiriac, P. Miele, “Room-Temperature Hydrogen Release from Activated Carbon-Confined Ammonia Borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37(18), pp. 13437-13445, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.086>
- [69] S. F. Li, Z. W. Tang, Y. B. Tan, X. B. Yu, “Polyacrylamide Blending with Ammonia Borane: A Polymer Supported Hydrogen Storage Composite”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 1544–1549, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp209234f>
- [70] S. Basu, Y. Zheng, J. P. Gore, “An Experimental Study of Neat and Ionic Liquid-Aided Ammonia Borane Thermolysis”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 734–740, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.085>
- [71] M. Kaur, M. Faizan, H. Song, “Plasmonic Titanium Nitride Based Ammonia Synthesis by Photo-Electrocatalytic Reduction of Nitrogen”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 474, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145963>
- [72] D. S. Aydın, B. C. Filiz, and A. K. Figen, “Confined Ammonia Borane Nanocarriers: Tubular and Fibrous Structures Based Solid-State Hydrogen Storage Composites”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 75, pp. 284-293, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.247>
- [73] P. Krishnaiah *et al.*, “Mechanical, Thermal and Dynamic-Mechanical Studies of Functionalized Halloysite Nanotubes Reinforced Polypropylene Composites”, *Polymers and Polymer Composites*, vol. 29, no. 8, pp. 1212–1221, 2021. <https://doi.org/10.1177/096739112096511>

- [74] E. Meşe, A. K. Figen, B. C. Filiz, S. Pişkin, “Cobalt-Boron Loaded Thermal Activated Turkish Sepiolite Composites (Co-B@ Tse) as a Catalyst for Hydrogen Delivery”, *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 95–106, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.008>
- [75] Y. Ma and G. Zhang, “Sepiolite Nanofiber-Supported Platinum Nanoparticle Catalysts Toward the Catalytic Oxidation of Formaldehyde at Ambient Temperature: Efficient and Stable Performance and Mechanism”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 288, pp. 70–78, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.077>
- [76] L. Zhang, Y. Zhu, Y. Shi, Y. Wang, J. Li, B. Cui, “Activation of Persulfate by Heterogeneous Nano Zero-Valent Iron/Halloysite Nanotubes: Reaction Behavior, Mechanism, And Implication for Tetracycline Hydrochloride Degradation”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 36, pp. 85822–85834, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28354-7>
- [77] Q. Z. Yao *et al.*, “Enhanced Potential Toxic Metal Removal Using a Novel Hierarchical  $\text{SiO}_2\text{-Mg}(\text{OH})_2$  Nanocomposite Derived from Sepiolite Minerals”, vol. 9, no. 5, pp. 298, 2019. <https://doi.org/10.3390/min9050298>
- [78] Z.A. AlOthman, “A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials” *Materials*, vol. 5, no. 12, pp. 2874-2902, 2012. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- [79] H. Liu, W. Chen, C. Liu, Y. U. Liu, C. Dong, “Magnetic Mesoporous Clay Adsorbent: Preparation, Characterization and Adsorption Capacity for Atrazine”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 194, pp. 72–78, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.038>
- [80] Y. Zhao, J. Zhang, D. L. Akins, and J. W. Lee, “Effect of Composition on Dehydrogenation of Mesoporous Silica/Ammonia Borane Nanocomposites”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 17, pp. 10024–10028, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie200330x>
- [81] A. Gutowska *et al.*, “Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane”, *Angewandte Chemie*, vol. 117, no. 23, pp. 3644–3648, 2005. <https://doi.org/10.1002/ange.200462602>

- [82] M. Rueda, L. M. Sanz-Moral, A. Nieto-Márquez, P. Longone, F. Mattea, Á. Martín, “Production of Silica Aerogel Microparticles Loaded with Ammonia Borane by Batch and Semicontinuous Supercritical Drying Techniques”, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 92, pp. 299–310, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.012>
- [83] X. Wang *et al.*, “Pore Characterization of Different Clay Minerals and Its Impact on Methane Adsorption Capacity”, *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 10, pp. 12204–12214, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01922>
- [84] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of Gases, With Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9, pp. 1051–1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [85] C. P. Marshall, A. Marshall, “The Potential of Raman Spectroscopy for the Analysis of Diagenetically Transformed Carotenoids”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 368, pp. 3137–3144, 1922. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0016>
- [86] S. Basu, Y. Zheng, J. P. Gore, “An Experimental Study of Neat and Ionic Liquid-Aided Ammonia Borane Thermolysis”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 734–740, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.085>
- [87] S. Shin, J. H. Jin, J. Jung, “Sugar Acid-Assisted Thermolysis of All-Solid-State Ammonia Borane Hydrogen Fuel”, *Energy Technology*, vol. 8, no. 3, 2020. <https://doi.org/10.1002/ente.201901195>
- [88] A.C. Gangal, P. Kale, R. Edla, J. Manna, P. Sharma, “Study of Kinetics And Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Presence of Silicon Nanoparticles”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, vol. 37(8), pp. 6741–6748, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.017>

## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Makaleler

1. D. S. Aydın, B. C. Filiz, and A. K. Figen, ‘Confined ammonia borane nanocarriers: Tubular and fibrous structures based solid-state hydrogen storage composites’, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 75, pp. 284-293, 2024.

