

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DİMETİLAMİN BORANIN DEHİDROJENASYONU İÇİN
GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RUTENYUM BAZLI
BİMETALİK KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

RABİA SATIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

ŞUBAT 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DİMETİLAMİN BORANIN DEHİDROJENASYONU İÇİN
GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RUTENYUM BAZLI
BİMETALİK KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

RABİA SATIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

ŞUBAT 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE SUPPORTED
RUTHENIUM BASED BIMETALLIC CATALYSTS FOR THE
DEHYDROGENATION OF DIMETHYLAMINE BORANE**

RABIA SATIN

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

ŞUBAT 2025

YÜKSEKLİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 03/02/2025 tarih ve 2025/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/02/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Rabia SATİN'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ercan Özdemir

ÜYE

: Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mehbare DOĞRUSÖZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Anneme

ÖZET

Enerji, modern yaşamın vazgeçilmez bir unsuru olup, küresel enerji talebi sürekli olarak artmaktadır. Bu artan ihtiyacı karşılamak ve çevresel sürdürülebilirliği sağlamak amacıyla dünya genelinde fosil yakıtların yanı sıra yenilenebilir enerji kaynaklarına ve alternatif enerji taşıyıcılarına yönelim artmaktadır. Hidrojen, doğrudan bir enerji kaynağı olmasa da, yenilenebilir kaynaklardan elde edildiğinde temiz bir enerji taşıyıcısı olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Hidrojen depolama teknolojilerindeki ilerlemeler, hidrojenin enerji sistemlerinde, ulaşımda ve endüstride yaygınlaşmasına olanak tanıyacaktır.

Katı hidrojen depolama malzemeleri arasında amin boranlar, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sayesinde umut vadeden bir sınıf oluşturmaktadır. Özellikle, dimetilamin boran (DMAB), sahip olduğu yüksek hidrojen içeriği, kararlılığı, suda iyi çözünürlüğü ve ekonomik potansiyeli ile hidrojen üretimi için dikkat çekici bir amin borandır. DMAB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu, 1 mol DMAB başına 3 mol hidrojen gazı açığa çıkarmasıyla, saf organik ortamda gerçekleştirilen dehidrojenasyonuna kıyasla daha verimli bir hidrojen üretim yöntemi sunmaktadır. Bununla birlikte, DMAB'ın dehidrojenasyon hızını artırmak için etkin katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, çoklu aktif bölgeye ve yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin tasarımı büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, yüksek hidrojen içeriğine sahip dimetilamin boranın katalitik hidrolizi, grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) destekli rutenyum bazlı bimetalik nanokatalizörler (Ru-M) üzerinde incelenmiştir. Rutenyum katalizörünün aktivitesini ve kararlılığını artırmak amacıyla farklı metaller ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) kullanılarak bimetalik nanokatalizörler sentezlenmiştir. Katalizörün aktif yüzey alanını genişletmek için destek malzemesi olarak grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) tercih edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, dimetilamin boranın hidroliz reaksiyonlarında en yüksek aktiviteyi Ru-Fe/ $g-C_3N_4$ nanokatalizörünün gösterdiği belirlenmiştir.

Aktif katalizörün belirlenmesinin ardından, hidroliz reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar saptandıktan sonra, 20 – 35 °C sıcaklık aralığında hidrojen üretim ölçümleri yapılmış ve Arrhenius denklemi yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, Ru_{0.70}-Fe_{0.30}/ $g-C_3N_4$ katalizörü kullanılarak spesifik katalitik aktivite (TOF) değeri 13074 saat⁻¹, aktivasyon enerjisi ise 57.56 kJ/mol olarak bulunmuştur. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği, art arda beş döngü boyunca test edilmiştir. Ayrıca, aktif katalizör ile yerinde hidrojen üretimi için Zn²⁺/EDTA⁻²Na açma-kapama sistemi denenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler arasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), zeta potansiyeli ölçümü ve dinamik ışık saçılması (DLS) yer almaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Depolama, Dimetilamin Boran, Metal Katalizör, Hidroliz

ABSTRACT

Energy is an indispensable element of modern life and global energy demand is constantly increasing. In order to meet this increasing need and to ensure environmental sustainability, the tendency towards renewable energy sources and alternative energy carriers as well as fossil fuels is increasing worldwide. Although hydrogen is not a direct energy source, it has significant potential as a clean energy carrier when obtained from renewable sources. Advances in hydrogen storage technologies will allow hydrogen to become widespread in energy systems, transportation and industry.

Among solid hydrogen storage materials, amine boranes constitute a promising class due to their high hydrogen storage capacity. In particular, dimethylamine borane (DMAB) is a remarkable amine borane for hydrogen production due to its high hydrogen content, stability, good water solubility and economic potential. The hydrolytic dehydrogenation of DMAB offers a more efficient hydrogen production method compared to its dehydrogenation in pure organic media, releasing 3 moles of hydrogen gas per 1 mole of DMAB. However, efficient catalysts are needed to increase the dehydrogenation rate of DMAB. In this context, the design of catalysts with multiple active sites and high catalytic activity is of great importance.

In this thesis, the catalytic hydrolysis of dimethylamine borane with high hydrogen content was investigated on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) supported ruthenium based bimetallic nanocatalysts (Ru-M). Bimetallic nanocatalysts were synthesised using different metals (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) in order to increase the activity and stability of the ruthenium catalyst. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was preferred as support material to increase the active surface area of the catalyst. As a result of the experiments, it was determined that Ru-Fe/g-C₃N₄ nanocatalyst showed the highest activity in the hydrolysis reactions of dimethylamine borane.

Following the determination of the active catalyst, the hydrolysis reaction parameters were optimised. After the optimum conditions were determined, hydrogen production measurements were performed in the temperature range of 20-35 °C and the activation energy was calculated with the help of Arrhenius equation. Under the optimised conditions, the specific catalytic activity (TOF) value was found to be 13074 h⁻¹ and the activation energy was 57.56 kJ/mol using Ru_{0.70}-Fe_{0.30}/g-C₃N₄ catalyst. The reusability of the catalyst was tested for five consecutive cycles. In addition, Zn²⁺/EDTA⁻²Na on-off system was tested for in situ hydrogen production with the activated catalyst.

Various characterisation techniques were used to investigate the structural and chemical properties of the synthesised catalysts in detail. These techniques include scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), zeta potential measurement and dynamic light scattering (DLS).

Keywords: Hydrogen Storage, Dimethylamine Borane, Metal Catalyst, Hydrolysis

TEŞEKKÜR

Öğrencisi olma şansını yakaladığım ve öğrencisi olmaktan daima gurur duyacağım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR'e bana olan inancı ve desteği için her zaman minnettar olacağım. Onun bana kattığı değerler ve bakış açısı hayatımın geri kalanında her daim rehberim olacaktır. Yüksek lisans eğitimim boyunca benden hiçbir zaman esirgemediği bilgi birikimi ve tecrübesi, çalışmalarım boyunca bana göstermiş olduğu sabrı, anlayışı, güler yüzü ve verdiği tüm emekler için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan kıymetli arkadaşım Selina KÜÇÜKHASANOĞLU'na her türlü desteği ve dostluğu için çok teşekkür ederim. Bu yolu benden daha önce yürümüş olduğu için her zaman tecrübesine başvurduğum ve sorularımı yanıtızsız bırakmayan akademik büyüğüm Ceyhun YILDIRIM'a ve bu zorlu süreçte bana her zaman destek olan, moralimi yüksek tutan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Öznur KARA'ya ayrıca teşekkür ederim. Akademik sohbetlerimizle bana ilham veren, ufkumu açan, değerli fikirleriyle beni destekleyen tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma da teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamın karakterizasyon sürecindeki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Mehmet Emre AKÖZ, Arş. Gör. Onur Alp AKSAN, Dr. Okan ÖZDEMİR, Öğr. Gör. Adem ŞEN, Öğr. Gör. Ahmet NAZIM ve Öğr. Gör. Hatice Yasemin İSKENDER'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca duasını ve desteğini benden hiçbir zaman eksik etmeyen kıymetli annem Fadime SATİN'e ve verdiğim her kararda yanımda olan kardeşim Abdulkadir SATİN'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	4
2.1. HİDROJEN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ	7
2.1.1. Termokimyasal Üretim	7
2.1.2. Elektrokimyasal Üretim	10
2.1.3. Biyolojik Üretim	13
2.2. HİDROJEN DEPOLAMA	13
2.1.1. Gaz Halinde Depolama Sistemi	13
2.1.2. Sıvı Hal Depolama Sistemi	14
2.1.3. Katı Hal Depolama Sistemi	14
3. KATALİZ	16
3.1. Homojen Katalizörler	17
3.2. Heterojen Katalizörler	18
3.3. Destekli Katalizörler	19
3.3.1. Destekli Katalizörlerin Avantajları	19
3.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	20
3.5. Destekli Katalizörlerin Tasarımı ve Geliştirilmesi	21
4. HİDROJEN DEPOLAMA KAYNAĞI OLARAK DİMETİLAMİN BORAN	22
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
5.1. Kimyasallar	29
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	31
5.3. Yöntem	32
5.3.1. Grafitik Karbon Nitrürün Sentezi	32
5.3.2. Monometalik Katalizör Sentezi	32
5.3.1. Bimetalik Katalizör Sentezi	33
5.4. Katalitik Aktivite Test Düzenegi	33
5.5. Karakterizasyon	34
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
6.1. Karakterizasyon	36
6.1.1. Katalizörlerin SEM-EDX Analizleri	36
6.1.2. Katalizörlerin TEM Analizleri	38
6.1.3. Katalizörlerin XRD Analizleri	39

6.1.4. Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ Katalizörünün XPS analizi	41
6.1.5. Grafitik Karbon Nitrür Zeta Potansiyel Ölçümü	42
6.1.6. Grafitik Karbon Nitrür FT-IR Analizi	43
6.1.7. Grafitik Karbon Nitrür DLS Analizi	45
7. KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİ	46
7.1. Katalitik Aktivite Testleri	46
7.1.1. DMAB Hidrolizi İçin Mono Metalik Katalizörlerinin Aktivite Testleri	46
7.1.2. Ru/g-C ₃ N ₄ ve Ru-M/g-C ₃ N ₄ Katalizörlerinin Aktivite Testleri	48
7.1.3. Ru-Fe/g-C ₃ N ₄ Katalizöründe Fe Metal Öncül Seçiminin Katalitik Aktiviteye Etkisi	49
7.1.4. Ru-Fe/g-C ₃ N ₄ Katalizöründe Ru:Fe Stokiyometrik Oranının Aktivite Üzerindeki Etkisi	51
7.2. Optimizasyon testleri	54
7.2.1. Ru:DMAB Molar Oranının Optimizasyonu	55
7.2.2. DMBA:Ru Molar Oranının Optimizasyonu	57
7.2.3. NaOH Molar Oranının Optimizasyonu	58
7.2.4. Sıcaklığının TOF değeri üzerindeki Etkisi	60
7.2.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	62
7.3. Tekrarlanabilirlik Testleri	63
7.4. On-Off (Yerinde Hidrojen Üretimi) Testleri	65
7.5. Çalışmanın Literatüre Katkısı	67
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	85
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	86

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alfa
θ	: Teta
β	: Beta
Ω	: Ohm (Direnç birimi)
λ	: Lamda
Å	: Angstrom (10^{-10} m)
°C	: Santigrat derece
μm	: Mikrometre (10^{-6} m)
AB	: Amonyak Boran
AEM	: Anyon değişim membranlı yakıt hücresi
atm	: Standart Atmosfer
ATR	: Ototermal Reformasyon (Autothermal Reformation)
CNS	: Karbon Nanoküre (Carbon Nanosphere)
CTAB	: Setiltrimetilamonyum bromür
DLS	: Dinamik Işık Saçılması
DMAB	: Dimetilamin Boran
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını spektroskopisi
eV	: Elektron volt
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	: Maksimum yüksekliğin yarısındaki genişlik
g-C ₃ N ₄	: Grafitik karbon nitrür
GO	: Grafen Oksit
IEP	: İzoelektrik nokta
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birlięi
JCPDS	: Toz Kırınımı Standartları Ortak Komitesi
kJ	: Kilojoule
kPa	: kilopascal
LNG	: Sıvılaştırılmış Doğal Gaz
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
M	: Molar (mol/L)
mbar	: Milibar
MeAB	: Metilamin Boran
MJ	: Megajoule
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
MOF	: Metal Organik Çerçeve
mV	: milivolt
MWCNT	: Çok duvarlı Karbon Nano Tüp
nm	: Nanometre (10^{-9} m)
NPC	: Nitrürlenmiş gözenekli karbon
PDI	: Polidispersite İndeksi
PEDOT	: Poli(3,4-etilen dioksitiyofen
PEM	: Proton değişim membranlı yakıt hücresi
ppm	: Milyonda bir birim (parts per million)
PVP	: Polivinilpirolidon

PZC	: Sıfır yük noktası (Point of Zero Charge)
R	: İdeal gaz sabiti
R&D	: Araştırma ve Geliştirme
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
rpm	: Dönme hızı
Ru-M	: Rutenyum bimetalik katalizör
SCTD	: Sodyum Sitrat Dihidrat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMR	: Buhar Metan Reformasyonu (Steam methane reforming)
SOEC	: Katı Oksit Elektroliz Hücresi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TOF	: Devir frekansı (Turnover frequency)
TON	: Devir sayısı (Turnover number)
UV	: Ultraviyole
VC	: Vulcan Karbon
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
YSZ	: İtiryumla ile stabilize edilmiş zirkonya
ZIF	: Zeolitik imidazolat çerçeve

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyondaki potansiyel enerji farkının gösterimi.	17
Şekil 5.1: Katalitik Aktivite Test Düzenegi	34
Şekil 6.1: a) g-C ₃ N ₄ desteği ve b) Ru/ g-C ₃ N ₄ , c) Fe/ g-C ₃ N ₄ , d) Ru _{0,70} -Fe _{0,30} / g-C ₃ N ₄ SEM görüntüleri (sırasıyla 2µm ve 500 nm ölçeğinde) ve EDS spektrumları.	36
Şekil 6.2: g-C ₃ N ₄ desteği (1 µm, 500 nm ve 100 nm ölçeğinde) ve b) Ru/ g-C ₃ N ₄ , c)Fe/ g-C ₃ N ₄ , d) Ru _{0,70} -Fe _{0,30} / g-C ₃ N ₄ (500 nm, 200 nm ve 100 nm ölçeğinde) TEM görüntüleri ve Parçacık boyutu dağılımları.	38
Şekil 6.3: g-C ₃ N ₄ desteğinin ve Ru/g-C ₃ N ₄ , Fe/g-C ₃ N ₄ , Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörlerinin XRD grafikleri.	40
Şekil 6.4: Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ Katalizörüne ait a) tarama, b) C1s-Ru3d c)N1s d) Ru3p ve e) Fe2p XPS spektrumları.	41
Şekil 6.5: g-C ₃ N ₄ süspansiyonlarının farklı pH değerlerinde zeta potansiyel değerleri.	43
Şekil 6.6: Grafitik karbon nitrüre ait FTIR spektrumu.	44
Şekil 6.7: Grafitik karbon nitrüre ait DLS parçacık boyutu dağılımı.	45
Şekil 7.1: Mono metalik katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları.	47
Şekil 7.2: Mono metalik katalizörlere ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.	47
Şekil 7.3: Bimetalik katalizörlerin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	49
Şekil 7.4: Bimetalik katalizörlere ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.	49
Şekil 7.5: Farklı Fe metal öncülleri ile hazırlanmış Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörlerinin aktivite karşılaştırılması.	50
Şekil 7.6: Farklı Fe metal öncülleri ile hazırlanmış Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörlerine ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.	51
Şekil 7.7: Farklı stokiyometrik oranlarda sentezlenen Ru-Fe/ g-C ₃ N ₄ katalizörüne ait aktivite test sonuçları.	52
Şekil 7.8: Farklı stokiyometrik oranlarda sentezlenen Ru-Fe/ g-C ₃ N ₄ katalizörüne ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.	53
Şekil 7.9: Ru-Fe/g-C ₃ N ₄ katalizöründe Fe oranının Katalitik aktiviteye etkisi.	53
Şekil 7.10: Ru/DMAB farklı molar oranlarındaki optimizasyon aktivite karşılaştırılması.	55
Şekil 7.11: Katalizör miktarının TOF değerlerinin karşılaştırılması.	56

Şekil 7.12:	DMAB/Ru farklı molar oranlarındaki optimizasyon Aktivite karşılaştırılması.	58
Şekil 7.13:	DMAB/Ru farklı molar oranlarındaki optimizasyon Aktivite karşılaştırılması.	58
Şekil 7.14:	NaOH molar oranının katalitik aktiviteye etkisi.	60
Şekil 7.15:	Farklı NaOH molar oranında elde edilen TOF değerlerinin karşılaştırılması.	60
Şekil 7.16:	Sıcaklığın katalitik aktiviteye etkisi.	61
Şekil 7.17:	Farklı Sıcaklıklarda elde edilen TOF değerlerinin karşılaştırılması.	62
Şekil 7.18:	Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörünün Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.	63
Şekil 7.19:	Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik testleri.	64
Şekil 7.20:	Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik verimi.	65
Şekil 7.21:	DMAB için Zn ²⁺ /EDTA- 2Na açma-kapama sistemi aktivite testi.	66

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	5
Tablo 2.2: Hidrojenin bazı seçilmiş yakıtlarla enerji içeriklerinin karşılaştırılması.	6
Tablo 2.3: Elektroliz teknolojilerinin karşılaştırılması.	11
Tablo 4.1: Dimetilamin Boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	23
Tablo 5.1: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar.	29
Tablo 5.2: Deney Ekipmanları.	31
Tablo 7.1: Stokiyometrik çalışmalardaki katalizörlerin sentez parametreleri.	52
Tablo 7.2: Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ katalizörünün literatürdeki yeri.	67

1. GİRİŞ

Günümüzde azalan fosil yakıt rezervleri ve artan çevresel sorunları, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan talep hızlandırmıştır. Bundan dolayı hidrojen, temiz, verimli ve toksik olmayan bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmakta ve bilim dünyasının büyük ilgisini çekmektedir [1]. Hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu ve kullanımı sırasında sadece su ortaya çıkarması gibi avantajları sayesinde, geleceğin en önemli enerji taşıyıcılarından biri olacağı öngörülmektedir. Ancak hidrojenin yaygın kullanımının önündeki en büyük engellerden biri, uygun maliyetli ve güvenli bir şekilde depolanması problemi [2].

Gaz veya sıvı halde hidrojen depolamak teknik açısından zor ve maliyetlidir; yüksek basınçlı tanklar veya kriyojenik koşullar gerektirmesi pratik kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, hidrojenin kimyasal bileşikler içerisinde depolanması ve gerektiğinde bu bileşiklerden geri kazanılması önemli bir araştırma alanıdır [3]. Özellikle bor içeren hidrojen depolama malzemeleri bu alanda dikkat çekmektedir. Örneğin, sodyum borhidrür (NaBH_4) yaklaşık %10,8 ve amonyak boran (NH_3BH_3 , kısaca AB) %19,6 gibi yüksek ağırlıkça hidrojen içeriğine sahip kararlı bileşiklerdir. Amin-boran türevleri olarak adlandırılan bu tür bileşikler, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sayesinde hidrojen ekonomisinde umut vadeden malzemelerdir [4].

Dimetilamin boran (DMAB, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$), amin boranın bir türevi olup hidrojen depolama amacıyla öne çıkan bir bileşiktir. Katı halde bulunabilen DMAB'ın gravimetrik hidrojen kapasitesi %17,1 olup, yüksek kimyasal kararlılık ve ekosisteme dost özellikler sergilemektedir. Bu değer, bazı depolama malzemelerine kıyasla daha düşük görünse de DMAB'ın sağladığı diğer avantajlar nedeniyle ilgi çekicidir. DMAB, uygun bir katalizör varlığında her bir molekülünden bir mol H_2 açığa çıkarabilmektedir. Bununla birlikte, DMAB'ın depoladığı hidrojeni kullanılabilir hale getirmek (dehidrojenasyon) için uygun bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Oda sıcaklığında veya hafif koşullarda DMAB kendiliğinden hidrojen salımı yapmaz; genellikle bir metal katalizör varlığında ısıtma veya çözelti ortamı ile reaksiyona sokularak hidrojen elde edilir [5], [6], [7]. Nitekim literatürde DMAB'nin dehidrojenasyonunu sağlamak için çeşitli metal katalizörler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu katalizörler arasında altın, platin, palladyum, rutenyum gibi soy metallerin yanı sıra nikel, kobalt, bakır gibi

geçiş metalleri de yer almaktadır. Uygun katalizör sayesinde DMAB'in düşük sıcaklıklarda ve yüksek hızda H₂ salması mümkün olabilmektedir [8], [9], [4].

Katalizörler, reaksiyonları hızlandıran ve reaksiyon sonunda kimyasal olarak değişmeden kalan maddelerdir. Heterojen katalizde katalizör, reaksiyon karışımından fazca farklı (genelde katı fazda) bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda katalizör kolaylıkla geri kazanılabilir. Heterojen katalizörlerin etkinliği, büyük ölçüde yüzeylerinde bulunan aktif merkezlerin miktarına ve ulaşılabilirliğine bağlıdır. Bu nedenle pratikte katalizör metal nanoparçacıklarının destek adı verilen yüksek yüzey alanlı katı bir malzeme üzerinde dağılmış halde kullanılması yaygındır. Destek, katalizör etkin bileşenin yüzeyde tutulmasını sağlar ve aktif metal yüzeyinin genişlemesine yardımcı olur. Böylece metalin yüzey atomlarının oranı artarak reaksiyon hızı ve verimi yükselir. Destek malzemesi inert olabilir veya bazen reaksiyona doğrudan katkı da sağlayabilir. Ayrıca destek, nanoparçacıkları yüzeyinde sabitleyerek aglomerasyonunu (büyüyüp birleşmelerini) engeller ve katalizörün kararlılığını artırır. Endüstride ve araştırmada yaygın olarak kullanılan destek malzemelerine örnek olarak aktif karbon, alümina (Al₂O₃) ve silika (SiO₂) gibi yüksek yüzey alanlı katılar verilebilir [10], [11], [12].

g-C₃N₄, karbon ve azot elementlerinden oluşan, grafit benzer tabakalı bir yapıya sahip polimerik bir yarıiletken malzemedir. İstisnai kimyasal ve termal kararlılığı, benzersiz bant yapısı ve iletkenliği ile dikkat çeken g-C₃N₄, kolayca ve ucuz malzemelerle üretilmesi sayesinde de ilgi görmektedir. Nitekim bu malzeme, basitçe üretilen azotlu öncüllerin piroliziyle kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Yüksek miktarda azot içermesi, g-C₃N₄'ün metal nanoparçacıklarını kuvvetli etkileşimlerle tutabilmesini ve onları stabilize etmesini mümkün kılar. Bu özellikleri sayesinde g-C₃N₄, katalitik uygulamalarda hem aktif bir destek hem de bazı durumlarda metale yardımcı olabilecek bir kofaktör görevi görebilir. Grafitik karbon nitrür, özellikle foto katalizör olarak suyun hidroliziyle hidrojen üretimi, organik kirleticilerin temizlenmesi gibi alanlarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Destek malzemesi olarak kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Benzer şekilde, literatürde Ru gibi metallerin gözenekli g-C₃N₄ yapıları üzerinde yüksek oranda homojen dağılabilmesi sayesinde stabilize edilerek amonyak boran gibi bileşiklerin hidrolizinde üstün katalitik performans sergilediği rapor edilmiştir. Dolayısıyla, g-C₃N₄ destekli katalizörler hidrojen depolama ve dönüşüm reaksiyonlarında önemli bir potansiyele sahiptir [13], [14], [15].

Platin grubu metallere rutenyum (Ru), hidrojen üretimi ve depolanmasıyla ilgili reaksiyonlarda öne çıkan yüksek aktiflikte bir katalizördür. Özellikle borlu bileşiklerin dehidrojenasyonunda Ru'nun etkinliği iyi bilinmektedir. Üstün katalitik özellikleri sayesinde Ru, hidrojen taşıyıcı bileşiklerin yakıt hücreleri veya gaz üretim sistemleri için parçalanmasında tercih edilen metallere biridir. Ancak, Ru gibi kıymetli metallere yüksek maliyeti ve bazen tek başına istenen tüm özellikleri sağlayamaması nedeniyle, bimetalik katalizörler büyük ilgi görmektedir. İki farklı metalin birlikte kullanıldığı bimetalik katalizörlerde, metallere elektronik ve yapısal etkileşimleri sayesinde tek metal içeren katalizörlere göre daha yüksek aktivite veya daha iyi dayanıklılık elde edilebilir; literatürde bu tür sinerjik etkilere dair pek çok örnek mevcuttur. Ru tabanlı bimetalik sistemlerde ikinci metal olarak demir (Fe) kullanılması, hem Fe'nin Ru'ya kıyasla bol ve ucuz bir metal olması hem de belirli oranlarda birlikte yer aldıklarında katalitik performansı artırıcı etkilerinin bulunması nedeniyle özellikle çekicidir. Fe ilavesi, Ru parçacıklarının dağılımını ve kararlılığını iyileştirmesini sağlar [16] [10] [12].

Yukarıda özetlenen arka plan ışığında, bu yüksek lisans tezinin amacı, DMAB'in dehidrojenasyonu için g-C₃N₄ destekli rutenyum bazlı bimetalik katalizörlerin geliştirilmesidir. Literatürde DMAB'den hidrojen elde edilmesi konusunda çeşitli katalizör çalışmaları bulunmakla birlikte, g-C₃N₄ destekli Ru-Fe bimetalik katalizörler üzerine yapılmış kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışması, söz konusu boşluğu doldurarak g-C₃N₄ desteğinin ve Ru-Fe ikili metal kombinasyonunun DMAB dehidrojenasyonundaki etkisini ortaya koymayı hedeflemektedir. Bu kapsamda, öncelikle g-C₃N₄ destekli Ru-Fe nanoparçacık katalizörler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ardından, bu katalizörlerin DMAB'in hidrolitik dehidrojenasyonu yoluyla hidrojen üretme performansları incelenmiştir. Çalışmanın özgünlüğü, grafitik karbon nitrür gibi yeni nesil bir destek malzemesi ile Ru-Fe bimetalik aktif fazını birleştirerek, hidrojen depolama ve üretimine yönelik katalizör teknolojisine yenilikçi bir yaklaşım getirmesidir. Elde edilecek sonuçlarla, DMAB ile temiz hidrojeni verimli şekilde açığa çıkarabilecek, aktif ve tekrar kullanılabilir bir katalizör sistemi geliştirilerek literatüre özgün bir katkı sağlanmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Fosil yakıtlar 1990 yılında toplam dünya enerji talebinin yaklaşık %80'ini karşılamıştır ve petrol ve doğal gaz kullanımını 1990'ların ortalarındaki oranda devam ederse, bilinen rezervlerin 2030 yılına kadar dayanması beklenmemektedir. Kömür rezervleri çok daha büyüktür, ancak tüm fosil yakıtlar arasında kömürün çevreye en az zarar veren olduğu düşünülmektedir [2].

Fosil yakıtların yakılması atmosfere çeşitli kirleticiler yayar, yani karbondioksit; nitrik ve nitroz oksitler, NO_x ve kömür gibi kükürt içeren yakıtlardan ve karbon monoksit, yanmamış hidrokarbonlar ve partiküller gibi eksik yanma ürünlerinden kaynaklanan kükürt dioksit üretilir. Ancak hidrojen yakıldığında esas olarak su üretir [1].

Hidrojen, evrendeki en bol bulunan, bir elektron ve bir protondan oluşan, renksiz, kokusuz, yanıcı bir gaz olan en hafif ve en basit elementtir. Hidrojenin atom ağırlığı, 1.008'e yuvarlanmış 1.00794 atom kütlesi birimidir. Hidrojen doğada serbest halde bulunamaz, doğada en çok su veya organik bileşikler gibi moleküler formlarda bulunur. Saf hidrojenin normal hali, tüm gazların en hafifi olan hidrojen molekülü H_2 'dir. Moleküler hidrojen birçok reaksiyonun bir ürünüdür, ancak dünya atmosferinde yalnızca düşük seviyelerde (0,1 ppm) bulunur. Üç temel işlevi bulunmaktadır. Bunlar yakıt, enerji taşıyıcısı ve diğer kimyasallarla alternatif yakıtlar (etanol, metanol, amonyak vb.) için ham madde olarak sayılabilir [17].

Hidrojen en önemli endüstriyel emtialardan biridir. Sıfır emisyon ile üretilmesi, doğada bol miktarda bulunması, farklı şekillerde depolanabilmesi, en az kayıpla uzun mesafeler boyunca taşınabilmesi, geleneksel fosil yakıtlara göre daha yüksek alt ve üst ısı değerlerine sahip olması ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretildiğinde çevreye hiçbir şekilde zarar vermemesi gibi özellikleri sayesinde önemli bir enerji taşıyıcısı olmaktadır. **Tablo 2.1**'de Hidrojenin özellikleri verilmiştir [18], [19].

Tablo 2.1: Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellikler	SI Birimleri
Kimyasal formül	H ₂
Keşif Tarihi/Keşfeden Bilim İnsanı	1766/Henry Cavendish
İzotoplar	¹ H (%99,98), ² H, ³ H, (⁴ H- ⁷ H Kararsız)
Eşdeğerlikler; Hidrojen katı, sıvı ve gaz Basınç = 981 mbar ve Sıcaklık = 20 °C	1 kg = 14.104 l = 12.126 m ³
Moleküler ağırlık	1.00794
Kaynama Noktasındaki (-252,8 °C) buhar basıncı	101.283 kPa
Kaynama noktasında ve 1 atm'de gazın yoğunluğu	1,331 kg/ m ³
Gazın 0 °C ve 1 atm'deki özgül ağırlığı (hava = 1)	0,0696
21,1 °C ve 1 atm'de gazın özgül hacmi	11,99 m ³ /kg
Sıvının kaynama noktasında ve 1 atm'de özgül ağırlığı	0,0710
Sıvının kaynama noktasında ve 1 atm'deki yoğunluğu	67,76 kg/m ³
(101.283 kPa) kaynama noktası	-252,8 °C
Donma/Erime noktası (101.283 kPa)	-259,2 °C
Kritik sıcaklık	-239,9 °C
Kritik basınç	1296.212 kPa,
Kritik yoğunluk	30,12 kg/ m ³
Üçlü nokta	7,042 kPa'da -259,3 °C
Çp	14,34 kJ/(kg) (°C)
Cv	10,12 kJ/(kg) (°C)
Özgül ısıların oranı (C _p /C _v)	1,42
En düşük ısıtma değeri, ağırlık olarak	120 MJ/kg
En yüksek ısıtma değeri, ağırlık olarak	141,8 MJ/kg
En düşük ısıtma değeri, 1 atm'de hacim olarak	11 MJ/ m ³
En Yüksek yüksek ısıtma değeri, 1 atm'de hacim olarak	13 MJ/ m ³
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	400 °C

Hidrojenin müthiş bir enerji depolama kapasitesi vardır ve hesaplamalardan 1 kg hidrojenin içerdiği enerjinin yaklaşık 120 MJ (=33,33 kWh) olduğu gösterilmiştir; bu, çoğu geleneksel yakıtın iki katından fazladır. **Tablo 2.2'**de, hidrojenin ve diğer alternatif yakıtların enerji içeriklerinin karşılaştırmasını göstermektedir [2].

Tablo 2.2: Hidrojenin bazı seçilmiş yakıtlarla enerji içeriklerinin karşılaştırılması.

Yakıt	Enerji içeriği [MJ/kg]	
	En Düşük Isıl değer	En yüksek Isıl değer
Gaz halindeki hidrojen	119,96	141,88
Sıvı hidrojen	120.04	141,77
Doğal gaz	47.13	52.21
Sıvılaştırılmış Doğal Gaz (LNG)	48.62	55.19
Ham petrol	42.68	45.53
Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)	46.60	50.14
Geleneksel benzin	43.44	46.52
Konvansiyonel dizel	42,78	45,76
Düşük Kükürtlü Dizel	42.60	45.56
Kömür	22.73	23.96
Bitümlü kömür	26.12	27.26
Kok kömürü	28.60	29.86
Metanol	20.09	22.88
Etanol	26,95	29.84

Hidrojen, suyun hidrojen ve oksijene ayrılmasıyla üretilir, bu da enerji kullanan bir işlemdir; bu nedenle hidrojen genellikle bir enerji kaynağı olarak değil, depolanmış bir enerji biçimi olarak kabul edilir. Sudan hidrojen üretmek için gereken enerji, güneş enerjisi, rüzgar, hidroelektrik, nükleer, doğal gaz reformasyonu veya kömür gazlaştırması gibi çok çeşitli kaynaklardan gelebilir. Üretilen hidrojen daha sonra depolanabilir, taşınabilir ve otomobiller ve gazlı aletler gibi geleneksel enerji tüketim cihazlarında kullanılabilir [3].

2.1. HİDROJEN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Hidrojen üretim teknolojileri, farklı kaynaklardan hidrojen üretmek için kullanılan çeşitli yöntem ve süreçleri ifade eder. Termokimyasal üretim, elektrokimyasal üretim, biyolojik üretim ve fotokatalitik üretim dahil olmak üzere çeşitli hidrojen üretim teknolojileri bulunmaktadır.

2.2.1. Termokimyasal Üretim

Hidrojen üretimi için termokimyasal prosesler çeşitli hammaddelerden hidrojen üretmek için ısı ve kimyasal reaksiyonların kullanımını içerir. Temel termokimyasal prosesler arasında buhar metan reformasyonu (SMR), kısmi oksidasyon, ototermal reform ve gazlaştırma bulunur.

2.2.1.1. Buhar Metan Reformasyonu

Buhar metan reformasyonu (SMR), büyük ölçekli hidrojen üretiminin en yaygın yöntemidir. Genellikle nikel bazlı bir katalizör varlığında doğal gazın (metan) yüksek sıcaklıktaki buharla (yaklaşık 700–1000 °C) reaksiyonunu içerir.

Metan reformasyonu süreci genellikle üç ana aşamadan oluşur: ilk aşama, metanın yüksek sıcaklıklarda ve basınç altında su buharı ile tepkimeye sokulmasıdır. Bu aşamada metan, hidrojen, karbon monoksit ve az miktarda karbon dioksit üretilir. İkinci aşamada ilk aşamada oluşan sıcak gaz, bir ısı değiştirici aracılığıyla soğutularak daha düşük sıcaklıklara indirilir. Bu aşamada su buharı, daha fazla hidrojen üretimi için metan ile tepkimeye girer. Son aşamada Su-Gaz dönüştürme Tepkimesinde ilk iki aşamadan elde edilen gazın karbon monoksit içeriğini azaltmak için kullanılır. Bu yöntem, su buharının karbon monoksit ile tepkimeye girerek karbon dioksit ve hidrojen üretmesini içerir.

SMR'deki ana reaksiyonlar şunlardır:



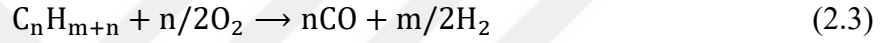
Denklem (2.2), Su-gaz dönüştürme reaksiyonu olarak adlandırılır.

Üretilen hidrojen daha sonra diğer gazlardan ayrılır, saflaştırılır. Ardından depolama veya taşıma için sıkıştırılır veya sıvılaştırılır [20].

2.2.1.2. Kısmi Oksidasyon

Kısmi Oksidasyon işlemi, kömür, yağ gibi bir hidrokarbon hammaddesinin, refrakter astarlı bir reaktörde yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1150-1500°C) hava veya oksijenle kısmi olarak yanmasıdır. Kısmi oksidasyon olarak tanımlanmasının nedeni Yakıt, yeterli oksijenle reaksiyona girmediği için tam yanma gerçekleşmez. Yakıt, sınırlı miktarda oksijenle tepkimeye girdiği için tam yanma olmadan bir dizi yan ürünün oluşmasına neden olur.

Kısmi oksidasyonda ana reaksiyonlar şunlardır:



Elde edilen sentez gazı, hidrojen ve karbon monoksit karışımı soğutulur ve hidrojen ayrıştırılıp saflaştırılır.

Kısmi oksidasyonun bir sonucu olarak, karbon monoksit (CO) gibi yan ürünler ortaya çıkabilir. Parçalı oksidasyon genellikle sıcaklık kontrolü gerektiren bir süreçtir. Sıcaklık, istenmeyen reaksiyonları ve yan ürün oluşumunu denetlemek için dikkatlice ayarlanmalıdır. Hidrojen üretimi için parçalı oksidasyon, gaz tür- binlerinde ve yakıt hücrelerinde kullanılan bir yöntemdir. Bu süreç, yakıtın kontrol edilen bir ortamda kısmi olarak yanmasını sağlar ancak hidrojenin yanı sıra istenmeyen karbon monoksit gibi yan ürünlerin oluşmasına neden olur. Buharla reformasyona bir seçenek olan kısmi oksidasyon işlemi, metandan kömüre kadar ağır yakıtlarla çalışabilen ve hidrojen üretilen bir yöntemdir [21].

2.2.1.3. Ototermal Reformasyon

Ototermal Reformasyon yönteminde SMR ve kısmi oksidasyon birleştirilir, böylece endotermik buhar reformasyonu ve gaz halindeki yakıtın kısmi oksidasyonu sonucu açığa çıkan enerjiden faydalanılabilir ve böylece Hidrojen üretimi için verimli bir süreç elde edilebilir. Bu işlemde, hidrokarbon hammaddesi kısmen hava veya oksijenle oksitlenir ve reaksiyona buhar eklenir. ATR, yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 900–1100 °C) ve orta basınçlarda gerçekleşir.

Ototermal Reformasyondaki ana reaksiyonlar SMR ve Kısmi oksidasyondaki reaksiyonlara benzerdir.



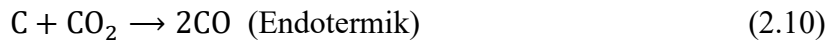
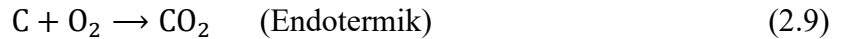
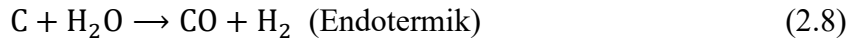
Reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımı soğutulur, elde edilen hidrojen ayrılır saflaştırılır. Ardından Depolama ve taşıma için sıkıştırılır veya sıvılaştırılır [22].

2.2.1.4. Gazlaştırma

Gazlaştırma sürecinde karbon içeren malzemelerin (kömür, biyokütle, veya biyoatıklar v.b.) yüksek sıcaklık ve basınç altında gazlara dönüştürülmesidir.

Gazlaştırma işleminde karbon bazlı malzeme, bir gazlaştırıcıda buhar, hava veya oksijen varlığında yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 800–1000 °C) ısıtılır.

Gazlaştırmanın başlıca reaksiyonları endotermiktir ve bunların meydana gelmesi için gerekli enerji genellikle karbon kaynağının bir kısmının allotermal veya ototermal bir faz aracılığıyla oksidasyonu ile sağlanır. Gazlaştırmanın en önemli avantajı farklı ham maddelerin kullanılabilmesidir. Gazlaştırmada yöntemindeki ana reaksiyonlar şunlardır:



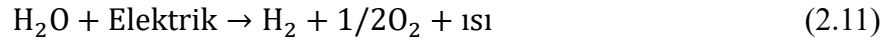
Üretilen sentez gazı hidrojen, CO ve CO₂ karışımı, soğutulur, temizlenir ve hidrojen verimini artırmak için bir su-gaz dönüştürme reaktöründen geçirilir [23].

Termokimyasal proseslerle üretilen hidrojen çeşitli kimyasal proseslerde hammadde olarak kullanılır. Termokimyasal prosesler yüksek dönüşüm verimliliklerine rağmen genellikle fosil yakıtlara dayanır ve bu da sera gazı emisyonlarına yol açar. Yukarıda anlatılan başlıca dört termokimyasal prosesler dışında Sorpsiyonla geliştirilmiş buhar metan reformasyonu, plazma reformasyonu, süperkritik su gazlaştırması gibi daha verimli ve uygun maliyetli prosesler bildirilmiştir [23].

2.2.2. Elektrokimyasal Üretim

Elektroliz, bir elektrolit içindeki iki elektrot arasında oluşan kimyasal tepkime yoluyla bir maddenin ayrıştırılması işlemidir. Su elektrolizi, bu yöntemin belirli bir uygulamasıdır, ancak elektroliz daha genel bir terimdir. Elektrokimyasal hidrojen üretim teknolojileri arasında, su elektrolizi en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde Suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için suya elektrik akımı uygulanır [9].

Su elektrolizin temel reaksiyonu Denklem (2.11)'de verilmiştir.



Oda sıcaklığında suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için 1,23 V teorik termodinamik hücre voltajı gerektirir.

Elektroliz İşlemi, bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrottan (anot ve katot) oluşan bir elektrolizörde gerçekleşir. Elektrolit içine daldırılmış olan anot ve katot boyunca bir elektrik akımı uygulanır. Anotta, su molekülleri oksitlenir ve elektroliz türüne göre OH⁻, H⁺, O₂⁻ iyonlarını üretir. Anotta üretilen iyonlar elektrolitten katoda geçer. Katotta iyonlar indirgenerek hidrojen gazı oluşturur. Üretilen hidrojen ve oksijen gazları ayrılır, toplanır ve depolama için sıkıştırılır veya sıvılaştırılır.

Çalışma koşulları ve iyonik ajanlarına bağlı olarak dört ana tip su elektroliz teknolojisi tanımlanmıştır. Bunlar Alkali Su elektrolizi, AEM, PEM ve katı oksit su elektrolizidir. Çalışma prensipleri tüm elektrolizör tipleri için aynıdır.

Alkali elektroliz, elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) sulu bir çözeltisini kullanır. PEM elektrolizi, tipik olarak proton ileten bir membran olan katı bir polimer elektrolit kullanır. Katı Oksit Elektroliz, yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 700–1000 °C) çalışan itriya stabilize zirkonyum (YSZ) gibi katı oksit veya seramik elektrolit kullanır. Bu üç Elektroliz Teknolojilerinin malzeme, çalışma koşulları, avantaj ve dezavantaj Karşılaştırması özet halinde **Tablo 2.3**'te verilmiştir. AEM elektrolizi hem alkalın hem de PEM elektrolizinin avantajlarını birleştiren umut verici bir teknolojidir. Elektrolit olarak H⁺ yerine OH⁻ ileten bir AEM kullanır [19], [9], [24], [25].

Tablo 2.3: Elektroliz teknolojilerinin karşılaştırılması.

	Alkali	Anyon Değişim Membranı	PEM	Katı Oksit
Basit Gösterimi				
Anot reaksiyonu	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Katod Reaksiyon	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
Toplam Hücre Reaksiyonu	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$
Elektrolit	KOH/NaOH	Sıvı-katı hibrit: 1% KOH/anyon değişim membran	Proton Değişim Membranı (Nafion)	YSZ (Yttria stabilize edilmiş Zirkonyum)
Elektrot/Katalizör (Hidrojen)	Nikel kaplamalı delikli paslanmaz çelik	Nikel	İridyum oksit	Ni/YSZ
Elektrot/Katalizör (Oksijen)	Nikel kaplamalı delikli paslanmaz çelik	Nikel veya NiFeCo alaşımları	Pt/C	Perovskit (LSCF, LSM) (La, Sr, Co, Fe) (La, Sr, Mn)
Gaz Difüzyon Tabakası	Nikel ağ	Nikel Köpük/Karbon kumaş	Titanyum ağ/ Karbon Kumaş	Nikel Ağ/Köpük
Bipolar Plaka	Paslanmaz Çelik/Nikel kaplı paslanmaz çelik	Paslanmaz Çelik/Nikel kaplı paslanmaz çelik	Platinyum/Altın kaplama titanyum	Kobalt Kaplı paslanmaz Çelik
Nominal Akım Yoğunluğu	0.2–0.8 A/cm ²	0.2–2 A/cm ²	1–2 A/cm ²	0.3–1 A/cm ²
Voltaj Aralığı	1.4–3 V	1.4–2.0 V	1.4–2.5 V	1.0–1.5 V

Tablo 2.3: Devamı

İşletme Sıcaklığı	70–90°C	40–60 °C	50–80 °C	700–850 °C
Hücre Basıncı	<30 bar	<35 bar	<70 bar	1 bar
H ₂ Saflığı	99.5–99.9998%	99.9–99.9999%	99.9–99.9999%	99.9%
Verim	50%–78%	57%–59%	50%–83%	89% (laboratuvar koşullarında)
Yığın Ömrü	60 000 saat	>30 000 saat	50 000–80 000 saat	20 000 h
Gelişim	Olgun teknoloji	R&D	Ticarileşmiş	R&D
Avantajları	<ul style="list-style-type: none">• İyi Yerleşik Teknoloji• Endüstriyel uygulamalar için ticarileştirilmiş• Soy metal içermeyen elektro katalizörler• Nispeten düşük maliyet• Uzun vadeli kararlılık	<ul style="list-style-type: none">• Soy metal içermeyen elektro katalizörler• Düşük konsantrasyonlu (1M KOH) sıvı elektrolit• Sınırlı kararlılık• Geliştirme aşamasında	<ul style="list-style-type: none">• Ticari teknoloji• Daha yüksek akım yoğunluklarını çalıştırır• Gazların yüksek saflığı• Kompakt sistem tasarımı• Hızlı yanıt	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek çalışma sıcaklığı• Yüksek verimlilik
Dezavantajları	<ul style="list-style-type: none">• Sınırlı akım yoğunlukları• Gazların geçişi• Yüksek konsantrasyonlu (5M KOH) sıvı elektrolit	<ul style="list-style-type: none">• Sınırlı kararlılık• Geliştirme aşamasında	<ul style="list-style-type: none">• Hücre bileşenlerinin maliyeti• Soy metal elektro katalizörleri• Asidik elektrolit	<ul style="list-style-type: none">• Sınırlı kararlılık• Geliştirme aşamasında

Su elektrolizi yeşil hidrojen üretimi için iyi bilinen bir teknolojidir. Ancak, ekonomik sorunlar nedeniyle küresel olarak su elektrolizinden yalnızca %4 hidrojen (65 milyon ton) üretilmekte ve bu hidrojenin çoğu Klor-alkali endüstrisinden bir yan ürün olarak üretilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları daha yaygın hale geldikçe, elektroliz yeşil hidrojen üretmede ve şebeke kararlılığı için enerji depolamayı kolaylaştırmada önemli bir rol oynayabilir [24], [25].

2.2.3. Biyolojik Üretim

Biyolojik hidrojen üretim teknolojileri arasında karanlık fermantasyon ve fotofermentasyon bulunur [9], [26].

Karanlık Fermantasyon: Mikroorganizmaların organik malzemeleri kullanarak karanlık koşullarda (güneş ışığı olmaksızın) hidrojen üretme sürecidir. Bu yöntem, özellikle bakterilerin veya arkeaların (arkeobakteriler) çeşitli organik substratların (değişime uğrayan molekül veya bileşikler) fermantasyon yoluyla hidrojen ve yan ürün olarak organik asitler ürettiği bir biyolojik süreçtir.

Fotofermentasyon: Mikroorganizmaların ışık enerjisini kullanarak organik maddeleri hidrojen ve diğer yan ürünlere dönüştürdüğü bir biyolojik süreçtir. Bu yöntem, mikroorganizmaların özellikle fotosentetik bakterilerin ve yeşil alglerin katılımıyla gerçekleşir. Işığın varlığında fotosentetik organizmalar, organik maddeleri parçalayarak hidrojen ve karbondioksit üretirler.

Hidrojen üretimi için biyolojik prosesler, metabolik prosesler yoluyla hidrojen üretmek için canlı organizmaların kullanımını içerir. Hidrojen üretim teknolojileri için biyolojik proseslerin çeşitli uygulamaları ve avantajları mevcuttur. Biyolojik hidrojen üretimi, organik atıkları veya güneş ışığını hidrojene dönüştürerek yenilenebilir enerji karışımına katkıda bulunabilir. Biyolojik prosesler kullanılarak üretilen hidrojen, tarım sektöründe enerji üretimi için veya biyogübre ve biyoyakıt üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. [26].

2.2. HİDROJEN DEPOLAMA

Hidrojen depolama teknolojileri, Gaz depolama, sıvı depolama ve katı hal depolama olmak üzere üç temel hidrojen depolama teknolojisi vardır.

2.2.4. Gaz Halinde Depolama Sistemi

En yerleşik hidrojen depolama sistemi, basınçlı hidrojen gazı formundaki fiziksel depolamadır. Hidrojen gazının 1 gramı atmosferik basınç altında 11 litre hacim kaplamaktadır ve Hidrojenin $0,089 \text{ kg/m}^3$ gibi çok düşük bir yoğunluğu vardır bu nedenle depolanması yüksek basınç veya son derece düşük sıcaklıklar gerektirir. Hidrojen, genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda 200-250 barlık basınç altında

depolanmaktadır (bu basınç değeri 600-700 bar'a kadar çıkabilir). Mevcut yakıt hücresi uygulamaları hidrojenin 35 MPa ile 70 MPa arasında basınçlandırılmasını gerektirir. Hipotez olarak, hidrojen enerji içeriğinin %11 ila %13'ü basınçlandırmadan olumsuz etkilenir. Aşırı hafifliği nedeniyle, yüksek basınç altında içeren kaplardan hidrojen sızıntısı olma ihtimali vardır. Gaz halindeki hidrojen depolamanın bir diğer dezavantajı, sıkıştırma işi sırasında harcanan enerjidir. Hidrojeni 35 MPa' da depolamak için hidrojenin %12'si harcanır. 70 MPa' lık tanklarda bu oran %15' e kadar çıkmaktadır. Sıkıştırma esnasında, sıcaklığı ve basıncı güvenli seviyelerde tutmak ve mümkün olduğunca çok hidrojen depolamak için hidrojen tankının soğutulması gerekir. Soğutma işlemi de enerji sarfiyatını artıracaktır. Daha ekonomik ve pratik gaz halinde depolama seçenekleri araştırılmaya devam ediliyor [1], [2], [26], [24].

2.2.5. Sıvı Hal Depolama Sistemi

Hidrojenin fiziksel olarak depolanmasının bir başka yöntemi de kriyojenik sıvı formundadır. Sıvı hidrojen, aynı zamanda sulu hidrojen olarak da bilinir. Sıvı olarak depolama daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir. Sıvı hidrojenin normal kaynama noktası olan 20 K (-253°C)de yoğunluğu yaklaşık 71 g/L'dir; bu, 288 K'de 70 MPa 'ya kadar basınçlandırılmış hidrojenin yoğunluğunun yaklaşık 1,8 katıdır. Sıvı hidrojenin düşük kaynama noktası nedeniyle, soğutma teknolojisi toplam enerji içeriğinin yaklaşık %30'unu tüketen çok düşük sıcaklıklar gerektirir. Bu nedenle, ısı sızıntısını azaltmak için iyi yalıtım sistemleriyle donatılmış özel çift duvarlı kaplar esastır. Bu nedenle, daha kompakt ve hafif kriyojenik basınç kapları, sıkıştırılmış hidrojen kaplarından daha iyi güvenlik avantajları sağlar [2], [19], [24], [27].

2.2.6. Katı Hal Depolama Sistemi

Hidrojen gaz veya sıvı depolama yöntemleri, kapasite hedeflerini karşılamaya yakın olan en olgun teknolojiler olmasına rağmen, güvenlik ve enerji verimliliği bir depolama ortamı olarak uygulanmaları için bir engel oluşturmaktadır. Özellikle, yakıt hücresel bir araç için, yeterli hidrojenin araçta depolanması aşılması gereken büyük bir engeldir. Bu engellerin aşılması için Katı hal hidrojen depolama sistemleri önerilmiştir.

Hidrojenin kimyasal bileşikler olarak emilim veya karbon malzemeler üzerine adsorpsiyon yoluyla depolanması, hidrojenin sonraki kullanım için serbest bırakılması için bir tür dönüşüm veya enerji girişinin gerekli olduğu güvenlik açısından kesin avantajlara sahiptir.

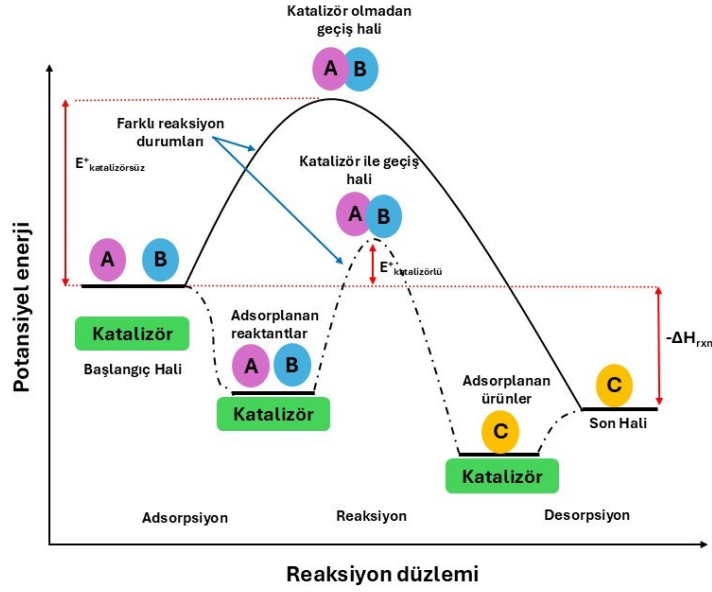
Katı hal hidrojen depolama malzemeleri Metal hidritler, Kompleks hidritler, karbon bazlı malzemeler olarak üç ana kategoriye ayrılabilir. Metal hidritlere MgH_2 , $LaNi_5H_6$, ZrV_2H_5 örnek olarak verilebilir. $NaAlH_4$, $LiBH_4$ ve $Mg(BH_4)_2$ yüksek hidrojen kapasiteli kompleks hidritlere, Grafen, karbon nanotüpler, metal organik çerçeve (MOF), karbon bazlı katı hal hidrojen depolama malzemelerine örnektir. Katı hal depolamada, hidrojen fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon ile malzemeye bağlanabilir [2], [3], [27], [28], [29].

Fiziksel adsorpsiyon, daha yüksek enerji verimliliği ve daha hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri avantajlarına sahipken, kimyasal adsorpsiyon daha büyük miktarda gazın adsorpsiyonuyla sonuçlanır ancak bazı durumlarda geri dönüşümlü değildir ve adsorplanan gazı serbest bırakmak için daha yüksek bir sıcaklık gerektirir [2].

3. KATALİZ

Kataliz, verimli kimyasal üretim için vazgeçilmezdir. Çoğu endüstriyel uygulama ve hemen hemen tüm biyolojik reaksiyonlar katalitiktir [27]. Kimyasal reaksiyonların dezavantajlarının üstesinden gelmek için zorlu koşullar altında gerçekleşen temel nokta, devam eden reaksiyon süreci için büyük bir zorluk olan enerji bariyerini azaltmaktır. Bu nedenle, aktivasyon enerjisini azaltma ve kimyasal reaksiyon hızını artırma yeteneğine sahip olan kataliz, önemli bir araştırma konusudur. Düşük aktivasyon enerjisi, reaksiyonu daha az enerji tüketen ve çevre dostu hale getirir.

Bir katalizör, kendisi önemli ölçüde tüketilmeden bir kimyasal reaksiyonun dengeye yaklaşma hızını artıran bir maddedir. Bir katalizör, reaksiyonun hızını değiştirir ancak dengesini değiştirmez. İdeal olarak, katalizör tüketilmeden ürün ve katalizör-ürün kompleksi arasında sonsuza kadar döngü yapmalıdır. Ancak gerçekte rekabet eden reaksiyonlar vardır ve katalizörler artık katalizör olmayan türlere dönüştürülür. Pratikte, katalizörün yenilenmesi ve değiştirilmesi gerekir. Katalizör üretimi büyük bir endüstridir. İdeal olarak kabul edildiğinde ve kataliz sürecinin basitçe anlaşılması için katalizörler, tepkime maddelerinin aksine, kimyasal reaksiyondan önce ve sonra tüketilmez ancak yine de ara madde veya madde veya geçiş durumları üretmek için reaksiyona katılır. Daha sonra, reaksiyon tamamlandığında yeniden üretilebilirler. Bu nedenle, **Şekil 3.1**'de gösterildiği gibi, aktivasyon enerjisini azaltmak için yalnızca az miktarda katalizör gerekir. Katalizörler genellikle heterojen, homojen ve biyokatalizörler olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Enzimler ve proteinler gibi biyokatalizörler genellikle metabolizma için biyolojik süreçlerde uygulanır. Bu tez ile ilgili olmadıkları için bu kategori detaylı olarak tartışılmayacaktır [28].



Şekil 3.1: Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyondaki potansiyel enerji farkının gösterimi.

Şekil 3.1, başlangıç ve son potansiyel enerjilerinin katalizörün varlığında veya yokluğunda etkilenmediğini açıkça göstermektedir [29]. Bu nedenle, katalizör reaksiyonun termodinamik dengesini değiştiremez. Katalizör, yalnızca katalizör olmadan karşılaştırıldığında aktivasyon enerjisini azaltır. Katalizör dahil olmadığına reaksiyon sisteminde reaktan moleküllerin adsorpsiyonu olmaz, bu da reaktanlar A ve B arasında büyük bir moleküller arası mesafenin varlığına neden olur. Bu nedenle, reaktan moleküller enerji bariyerini aşmak için birbirleriyle çarpışmaya yetecek kadar enerjiye sahip olmalıdır. Ancak katalizör varlığında durum değişir, çünkü katalizör etkili çarpışma ve elektron transferi için gereken enerjiyi düşürür.

3.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, reaktantlarda çözünen ve daha sonra normalde sıvı olan tek bir faz oluşturan çözünür katalizörlerdir. Homojen reaksiyonların en belirgin avantajı, aktif bölgeler ile reaktanlar arasındaki düzgün temastır.

Homojen katalizörleri geri dönüştürmek için kullanılan genel yöntem damıtmadır. Ancak, araştırmacılar homojen bir katalizörü yeniden kullanmaya çalıştıklarında, damıtmanın yüksek enerji tüketimi ve katalizörün termal kararlılığına gelebilecek potansiyel hasar dikkate alınmalıdır. Homojen katalizörler için bir diğer zorluk, içsel

termal kararlılıkları sorunudur. Bu katalizörler oldukça yüksek reaksiyon sıcaklıklarına tolerans göstermezler. Genel olarak, homojen bir katalizörün ömrü, metal bölgelerinin zor geri kazanımı ve yeniden stoklama sorunu nedeniyle heterojen katalizörlere göre daha kısadır [30], [11].

3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, katalizörlerin ve reaktanların reaksiyon sisteminde farklı fazlarda olduğu anlamına gelir, genellikle katalizör katı fazdır ve reaktanlar sıvı veya gaz fazıdır. Heterojen katalizörler, mükemmel termal kararlılıkları ve kolay geri kazanımları nedeniyle toplu kimya endüstrisinde homojen katalizle karşılaştırıldığında daha geniş bir uygulama alanına sahiptir. Heterojen katalitik işlemler genellikle üç ardışık adımı içerir. Reaktanların toplu fazdan arayüze difüzyonları ve ürünlerin arayüzden toplu faza desorpsiyonu da heterojen katalitik reaksiyonlar için gerekli adımlardır. Ancak, bu üç prosedürün net sınırları yoktur. Başka bir deyişle, desorpsiyon, farklı katalitik olarak aktif bölgelerdeki önceki emilim ve reaksiyon adımlarıyla eş zamanlı gerçekleşir [30], [11], [31].

Reaksiyonun hız sabiti (k), $mA + nB \rightarrow C$ reaksiyonu için Denklem (3.1)'de gösterildiği gibi, tepkime maddelerinin anlık konsantrasyonları ve reaksiyon süresiyle bir korelasyondur.

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k[A]^m[B]^n \quad (3.1)$$

Bu denklemde parantez [], ayrı ayrı reaktanların ve ürünlerin anlık konsantrasyonlarını temsil eder. Burada, kısmi reaksiyon derecelerinin stokiyometrik katsayılara eşit olduğunu varsayıyoruz. Reaksiyon derecelerini belirlemek için k birimi yararlıdır. r ve t , belirli bir sıcaklıktaki reaksiyon hızı ve reaksiyon süresidir. Reaksiyonun hız sabiti (k), Denklem (3.2)'de gösterildiği gibi Arrhenius denklemiyle ilişkilidir.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.2)$$

Bu denklemde A , ön-üssel faktörü, R , gaz sabitini, T , sıcaklığı ve E_a , aktivasyon enerjisini ifade eder. Genel olarak, Arrhenius denklemi doğal logaritmada alınmalı ve

Denklem (3.3)'te gösterildiği gibi yeniden düzenlenerek $\ln k$ ve $1/T$ arasında doğrusal bir ilişki elde edilmelidir.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A \quad (3.3)$$

Doğrusal eğrinin eğimi $-\frac{E_a}{R}$, aktivasyon enerjisini belirlemek için kullanılabilir.

Katalizörün katalitik aktivitesini değerlendirmek için, devir sayısı (TON, turn-over number) ve devir frekansı (TOF, Turn-over frequency) önemli parametrelerdir. TON ve TOF tanımları Denklem (3.4) ve Denklem (3.5)'te gösterilmiştir.

$$\text{TON} = \frac{\text{Ürünlerin mol miktarı}}{\text{katalizör mol miktarı}} \quad (3.4)$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{Ürünlerin mol miktarı}}{(\text{katalizör mol miktarı}) \times (\text{Reaksiyon süresi})} \quad (3.5)$$

TON değeri, katalizörün ömründen bağımsız olarak tamamen devre dışı bırakılıncaya kadar kararlılığını veya tüm yaşam değerlendirmesini temsil eder. TOF değeri, reaksiyon süresi dikkate alındığından katalitik performansı tahmin etmek için daha değerli bir parametredir.

3.3. Destekli Katalizörler

Destekli katalizörler, genellikle metaller olmak üzere nispeten az miktarda katalitik olarak aktif türlerin, bazen taşıyıcı olarak adlandırılan peletler, halkalar, ekstrüdatlar ve granüller gibi büyük ölçüde inert, gözenekli, şekillendirilmiş destek gövdelerinin yüzeyine biriktirildiği katı veya heterojen katalizörlerdir. Katalizör desteklerinde kullanılan malzemelere, grafen, aktif karbon, alümina, silika, magnezya, titanya, zirkonyum, alüminosilikatlar, zeolitler örnek verilebilir.

3.3.1. Destekli Katalizörlerin Avantajları

Destekli katalizörlerde reaksiyon ürünlerinden kolayca ayrılabilir. Aktif bileşen toplam katalizör ağırlığıyla kıyaslandığı çok küçük bir oranda olduğu için daha düşük maliyetlere elde edilebilir. Destek malzemesi katalizörün aktivite kayıpları azaltabilir ve seçililiği artırabilir. Yüzey alanı, katalizör performansı için son derece önemlidir çünkü genel olarak katalizör aktivitesi, katalizörün yüzey alanı arttıkça artar. Katalizör

yüzey alanının birincil belirleyicisi, aktif malzemenin son derece ince dispersiyonlarının elde edildiği belirli katalizör durumları hariç, destek yüzey alanıdır [12], [10].

3.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama yöntemleri katalizörün türüne ve kullanım amacına göre değişir. Literatürde çeşitli hazırlama yöntemleri rapor edilmiştir [32]. Bunlardan en çok bilinen yöntemler; İmpregnasyon, Birlikte çöktürme ve Sol-Jel yöntemleridir.

İmpregnasyon yöntemi bir destek gövdesinin gözenek yapısının katalizör bileşenlerinin bir çözeltisiyle doldurulmasını, çözücünün çıkarılmasını ve katalizörün aktive edilmesini içerir. Kuru impregnasyon yöntemi olarak adlandırılan yöntemde, katı desteğe eklenen çözelti miktarı, desteğin gözeneklerini tamamen doldurmak için hesaplanan miktardır. Çözelti, bir karıştırma işleminde desteğe püskürtülebilir ve genellikle kılcal etki nedeniyle hızla emilir. Ortaya çıkan karışım göze kuru görünür, bu nedenle kuru impregnasyon adı verilir. Kuru impregnasyonda impregnasyon çözeltisinin desteğe dolması zor ve yavaş olabilir. Bu nedenle desteğin katalitik olarak aktif bileşenleri içeren bir çözeltiye daldırılması genellikle daha etkilidir. Bu yöntemde çözeltinin miktarı daha çok olduğu için ıslak impregnasyon yöntemi denir [33].

Birlikte çöktürme yönteminde bir indirgeme ajanı eklenmesiyle süspansiyon halinde taşıyıcılar üzerine biriktirilir. Buradaki avantajlardan biri, çöktürmenin, yeni fazın doğrudan sıvıdan oluşmasına göre daha düşük bir aşırı doygunluk gerektirmesidir. Aşırı doygunluk, indirgenme ajanının kademeli olarak eklenmesiyle kontrol edilebilir ve sabit bir seviyede tutulabilir. Ancak maddelerin eklenme hızı ve sırası, karıştırma prosedürü, pH ve olgunlaşma süreci dikkatle kontrol edilmelidir [11].

Sol-Jel yöntemi aerojellerin veya kserojellerin hazırlanmasını olanak verir. Bir sol, kolloidal parçacıklar olarak bir sıvıda katı parçacıkların süspansiyonudur. Bir jel, solların (bir sıvıyı kapsülleyen katı) birikmiş ve koyulaşmış bir biçimidir. Sol-jel sentezi, polimerik oksit jel oluşturmak için hidrolize edilen monometalik alkoksitler kullanan yerleşik ve yaygın bir hazırlama tekniğidir [34].

Bu yöntemler dışında katalizör sentezinde; Kimyasal Buhar biriktirme [35], yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleşen Hidrotermal ve Solvotermal yöntemler [36]Elektrokimyasal biriktirme [37], UV ışık altında Fotokimyasal biriktirme [38],

Atomik katman kaplama [39] Ultrasonik ve Mikrodalga destekli katalizör üretimi [40] gibi yöntemler kullanılmaktadır.

3.5. Destekli Katalizörlerin Tasarımı ve Geliştirilmesi

Katalizörlerin nasıl tasarlanacağı ve kullanılacağı konusunda çok ilerleme kaydedildi, ancak pratik katalizörlerin tasarımı ve hazırlanması hala bilinen gerçeklerin ve sezginin deneme yanılma yöntemlerine uygulanmasına dayanmaktadır. Başarılı katalizör tasarımı, alınan ilk kararların en azından kısmen doğru olmasını gerektirir. Tipik bir tasarım deneyinde, belirli bir reaksiyon türüne karşı katalitik olarak aktif olduğu bilinen bir element, reaksiyon için uygun olduğu düşünülen bir destek malzemesiyle doğru şekilde birleştirilmelidir. Deney başarılı olursa, yani katalizör, reaktanın dönüşümünü ve istenen ürüne yeterli seçiciliği sağlarsa, deneysel katalizör daha fazla geliştirme için aday olabilir [31].

4. HİDROJEN DEPOLAMA KAYNAĞI OLARAK DİMETİLAMİN BORAN

Borun periyodik tablodaki benzersiz konumu, yani metalleri ve ametalleri ayıran çizginin tepesinde olması, onu kimyasal reaksiyonlarda ve hidrojen üretimi ve depolama ve elektrolit malzemeler gibi uygulamalarda oldukça çok yönlü hale getirir. Bu uygulamalar temel olarak borun elektron eksikliği ve çok çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip sayısız bileşiğin oluşumuna izin veren boş bir p orbitalinin varlığıyla ilişkilidir. [5].

Bor, boranlar ve borohidritler gibi çok çeşitli hidrojen açısından zengin moleküller oluşturabilir. Ağırlıkça yüksek hidrojen kapasitelerinin bir sonucu olarak, bu bileşikler hidrojen taşıyıcıları olarak kabul edilmiştir. Hidrojenin, yaygın karbon bazlı yakıtlardan çok daha yüksek olan özgül bir enerjisi vardır, ancak hacimce çok düşük bir enerji yoğunluğu da vardır. Hidrojenin sıkıştırılması veya sıvılaştırması yöntemleri oldukça düşük yoğunluk sunar ve H₂ gazını bu fiziksel durumlara dönüştürmenin enerji maliyeti daha yüksektir. Bu nedenle malzeme bazlı hidrojen depolamada, amin boranlar ve borohidritler yoğun bir şekilde incelenmiştir [44].

Hidrojen depolama için amin boranlara olan ilginin başlıca iki nedeni vardır. Amin boranlar yüksek hidrojen kapasitelerine sahiptir ve düşük sıcaklıklarda hidrojen salınımı yapabilirler. Yüksek kapasite, hafif nitrojen ve bor atomlarının tipik olarak birden fazla hidrojen atomuyla bağ yaptığı moleküler bileşimleriyle ilişkilidir. Amin boranlar protik (N-H) ve hidridik (B-H) hidrojen atomları taşır ve bu da H₂ oluşumuna elverişli dihidrojen etkileşimlerine yol açar. Bu amin boran bileşikleri arasında en iyi bilinen bileşiklerden biri olan ağırlıkça %19,6 hidrojen içeren amonyak boranın (NH₃BH₃, AB) ek olarak, metilamin boran (CH₃NH₂BH₃, MeAB, 17,96%H) ve dimetilamin boran ((CH₃)₂NHBH₃, DMAB, 17,11%H) gibi metil türevleri ve hidrazin boran (N₂H₄BH₃, HB, 15,38%H) bulunur [45], [46], [47].

Bunlar arasında Dimetilamin Borana (DMAB) olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. DMAB'ın katı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmasındaki avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- DMAB %17,11 değerinde yüksek gravimetrik hidrojen kapasitesine sahiptir.

- DMAB suda yüksek çözünürlüğe sahiptir (20 °C'de 125 g.L⁻¹). Bu da DMAB hidroliz reaksiyonu için bir avantajdır.
- DMAB'ın sulu çözeltisi oda sıcaklığında kendi kendine hidrolize karşı oldukça kararlıdır.
- Kolay bulunabilir ve diğer amin boran türevlerine göre nispeten daha ucuzdur.
- Toksik ve yanıcı değildir.

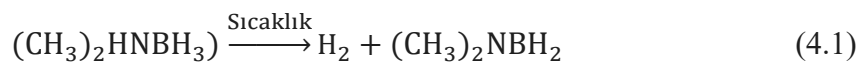
Dimetilamin boran düşük erime noktasına sahiptir (35°C) ve uygun katalizör eşliğinde dehidrojenlenme tepkimesi ile hidrojen gazı açığa çıkarır [48], [49], [50], [51], [8].

DMAB'ın bazı özellikleri **Tablo 4.1**'de verilmiştir [52].

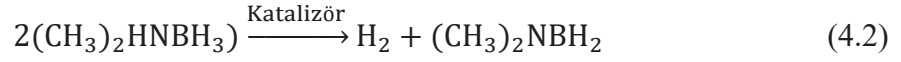
Tablo 4.1: Dimetilamin Boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Değer
Görünüm	Beyaz Katı
Moleküler Formülü	(CH ₃) ₂ NH · BH ₃
Moleküler Ağırlığı	58,92 g/mol
Erime Noktası	35,1 °C
Sudaki çözünürlük (20°C)	125 g/L
pH	8-9

DMAB'dan termoliz, solvoliz, ve dehidrojenlenme tepkimeleri ile hidrojen elde edilebilir. Termoliz tepkimesi ile hidrojen elde edilmesinde Dimetilamin boran ısıtılır ve Dimetilamino borana dönüşerek hidrojen çıkışı sağlar. Ancak bu yöntemde reaksiyon boyunca oluşan dimetilamino boran türevlerinin ya da tepkimeye girmemiş dimetilamin boranın reaksiyon ortamından ayrılması zordur. Dimetilamin boran 100 °C'de ısıtıldığı zaman önce hidrojen gazı ve dimetilamino boran elde edilirken reaksiyona devam edildiğinde ise dimetilamino boranın bozunarak bisdimetilamino boran ve dimetilamino diborana dönüştüğü gözlenmiştir [6]. Bu yöntemin diğer bir zorluğu hidrojen çıkışının ölçüldüğü uygun sıcaklık aralığında DMAB'ın dehidrojenasyon reaksiyonu (Denklemler (4.1)) sonucu dimer dimetilamino ve linear dimetilamino boran bozunur ve yeni ürünler oluşur. Bu da dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin kolaylıkla belirlenememesine neden olur.



Dehidrojenasyon Tepkimesi ile Hidrojen elde edilmesinde DMAB de termal dehidrojenasyona (Denklem (4.2)) uğrayarak uygun sıcaklıklarda dehidrojenlenme tepkimesiyle linear ya da halkalı aminoboran $[R_2B-NR_2]_x$ ($x=2$ veya 3) oluşturur. Bor ve Nitrojenden gelen Protik ($H^{\delta+}$) ve Hidritik ($H^{\delta-}$) hidrojen değiştiriciler, DMAB'ın hidrojen açığa çıkarmasını sağlar.

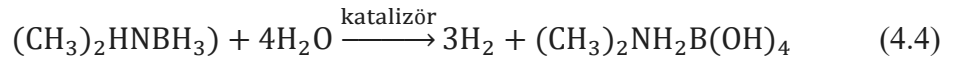
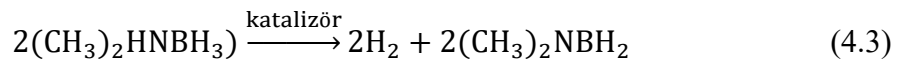


DMAB'nin dehidrojenasyonu, bir metal katalizör tarafından gerçekleşir. Oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) DMAB'nin dehidrojenasyonu için Titanyum, nikel, magnezyum, platin, paladyum rutenyum bazlı nanokatalizörler rapor edilmiştir [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61].

Rutenyum katalizörleri, dehidrojenasyondan sonra genellikle halkalı dimerler, yani $(H_2BNMe_2)_2$ olarak sonuçlanan siklik oligomerik bileşimin oluşumunu destekler. Bununla birlikte, platin ve paladyum bazlı katalizörler de oda sıcaklığında DMAB dimerlerini üretir. Bu örneklerde olduğu gibi kullanılan katalizör DMAB dehidrojenasyonun da reaksiyon ürünü değiştirmekte ve dehidrojenasyonunda seçiciliği etkilemektedir.

Solvoliz Tepkimesinde su veya saf organik çözücülerde (Toluen, Tetrahidrofur, oleylamin v.b.) DMAB'dan hidrojen elde edilir. Solvoliz, su veya alkol gibi çözücünün reaktiflerden biri olduğu ve reaksiyon için gerekli olandan çok daha fazla miktarda bulunduğu bir kimyasal reaksiyondur. Solvoliz reaksiyonları, çözücü su olduğunda "hidroliz" olarak adlandırılır.

Saf organik çözücülerdeki DMAB dehidrojenasyonu Denklem (4.3), suda hidrolitik dehidrojenasyonu(hidrolizi) Denklem (4.4)'te verilmiştir.



Soy metaller reaksiyonlarda yüksek kararlılık, yüksek aktivite ve seçicilik özellikleri nedeniyle daha küçük parçacıklara indirgenerek veya çeşitli destek malzemelerine yerleştirilerek DMAB dehidrojenasyon reaksiyonları için kullanılabilir. Re,Ru,Pd,Rh, Ir ve Pt gibi soy metaller ve alaşımlarının DMAB'ın solvolitik Dehidrojenasyonu için

aktif olduğu rapor edilmiştir. Bu katalizörler arasında en çok araştırılan ve en aktif olarak bulunan Pt, Pd ve Ru bazlı katalizörlerdir. Aktif soy metal katalizörler başka bir metalin yapıya eklenmesiyle metallerin yük transferini modüle ederek katalitik özelliklerin optimize edilmesini sağlar. İki metal öncülünün oranı ayarlanarak bimetalik katalizörlerin bileşimi kontrol edilebilir. Aktiviteyi, seçiciliği ve dayanıklılığı artırmak için soy metallerin bir diğer soy metalle ya da Cu, Co, Ni gibi geçiş metalleriyle oluşturduğu bimetalik katalizörler kullanılır. Yüzey alanını artırmak, termal kararlılık, gözeneklilik kazandırmak ve difüzyonu hızlandırmak, katalizör zehirlenmesini azaltmak için veya aktif bileşenin homojen dağılımı sağlanıp aktif bölgeleri çoğaltmak için farklı destek malzemeleri kullanılabilir. DMAB'ın solvolitik dehidrojenasyonu için hazırlanan katalizörlerde destek malzemeleri olarak grafitik, grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), aktif karbon, vulcanize karbon, karbon nano tüp (CNT), çok duvarlı nano tüp (MWCNT) gibi karbon malzemeleri, PEDOT, PVP, gibi polimerik malzemeler, alümina, seryum oksit, CTAB, ZIF-8 gibi çeşitli destek malzemeleri kullanılmaktadır. DMAB'ın solvolitik dehidrojenasyonu için Monometalik, bimetalik trimetalik katalizörler bildirilmiştir.

Organik çözücülerdeki DMAB dehidrojenasyonu için, Ru0/CeO₂ [62], Ru(0)/Grafitik [63], PdRu@PVP [64], RuCo [65], Ru(0)/APTS [66], RuCu@rGO [67], RuPtNi [7], Ru@PVP [68], PdRuNi@GO [69], Pd-Ir [70], PdCo@GO [71], Pd(0)/Al₂O₃ [72], Pd/Co [73], PdNi@VC [74], Pd-Ni@GO [75] gibi Ru, Pt ve Pd bazlı katalizörlerle saf organik ortamlara hidrojen başarıyla üretilmiştir. Ancak Saf organik ortamlardaki dehidrojenasyon ile 1 mol DMAB'dan yalnızca 1mol Hidrojen üretilebilir (Denklem (4.3)). DMAB'ın hidrolizinde ise 1 mol DMAB başına 3 mol H₂ üretilebilir (Denklem (4.4)). Organik çözücülerle karşılaştığında, yanıcı olmayan çevre dostu sulu koşullar aynı miktardaki yakıt için daha avantajlıdır. Ancak DMAB'ın hidrolizi üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. DMAB'nin hidrolizinden hidrojen üretimine dair ilk çalışmalar, 2007 yılında Ni-B alaşımlarının hazırlanması ile başlamıştır. Bunlar Ni-Re-B, Ni-W-B [76], Ni-Mo-B, NiSO₄/Na₂WO₄, NiSO₄/KReO₄, NiSO₄/Na₂MO₄ [77] Alaşımlarıdır. İlk çalışmalara diğer bir örnek olarak Pd /C [78], verilebilir. Ancak bu örneklerde sadece katalizörlerin sentezine çalışılmış ve kinetik veri rapor edilmemiştir. Literatürde DMAB hidrolizine ait kinetik çalışmalar 2012 yılında Çalışkan ve Özkar'ın Ru nanopartiküllerle yaptığı çalışmayla başlamıştır [79].

Bu çalışmada, suda dağılıbilir rutenyum nanopartükülleri oda koşullarında tetrabutylamonyum dihidrojenfosfat varlığında DMAB ile indirgenmiştir. Elde edilen Ru nanoparçacıkları katalizörleri DMAB'ın hidrolizini katalize etmiş ve 1 mol yakıtı karşılık 3 mol H₂ açığa çıkıştır. Ru NP'ler 500 saat⁻¹ TOF değerine sahiptir. Bu çalışma sulu ortamdaki katalitik reaksiyonunda yerinde metal nanoparçacık oluşumunun kinetiğini inceleyen ilk çalışmadır.

2016 yılında Cai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [80], Nanojel destekli Ni Nanoparçacıkları öncelikle çökeltme polimerizasyon reaksiyonu ile nanojel hazırlanıp ardından Ni⁺² emdirilmiş ve NaBH₄ ile indirgenmiştir. Ardından elektrolitik kaplama ile katalizör hazırlanmıştır. TOF değeri 376 saat⁻¹ olan bu katalizörün en büyük avantajı miknatis yardımıyla geri kazanılabilir olmasıdır. DMAB'ın hidrolizine dair çalışmalar toplamı oldukça sınırlıyken soy olmayan metal katalizörler ile ilgili birkaç çalışma vardır [81]. Zhou ve ekibi MoS₂, ZrO₂, CeO₂, AC, Fe₃O₄ destek malzemeleri ile hazırlanan Co katalizörlerini rapor etmişlerdir. Ancak bu katalizör aktivitesi oldukça düşüktür. Bir diğer Soy olmayan metal katalizör Ag/Co₃O₄ dir. Soy olmayan metal katalizörler değerlendirildiğinde literatürde 1372,77 saat⁻¹ TOF değeri ile katalitik aktivitesi en yüksek olan katalizördür. Reaksiyon ortamına NaOH eklenmesiyle TOF değeri (6596 saat⁻¹) yaklaşık 5 kat artmaktadır. Literatürde DMAB'ın hidrolizi için rapor edilen katalizörlerin çoğu hidrolizi için Rh, Ru, Pd, Pt ve Re Rh gibi soy metal katalizörlerdir. DMAB'ın hidrolizi için Rh soy metal katalizörlerine iki çalışmada yer verilmiştir. Günbatar ve ekibinin yayınladığı çalışmada [82], Rh@MWCNT katalizörü emdirme indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve Rh nanopartükülleri çok duvarlı nanotüplerin üzerindeki monodispersitesi yüksek olduğu için 3010,47 saat⁻¹ lik yüksek TOF değeri elde edilebilmiştir.

Bir diğer DMAB hidrolizi için rapor edilmiş Rh bazlı katalizör, Rh_{0,63}-Co_{0,37}@CTAB [45] katalizörüdür. Bu katalizörde destek olarak CTAB (heksadesiltrimetil amonyum bromür (CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃) yüzey aktif malzeme olarak kullanılmıştır. Rh ve Co tuzları NaBH₄ ile kimyasal indirgeme yöntemi ile indirgenmiştir. Katalizör MeAB ve DMAB'I hidrolizinde test edilmiştir. Katalizör MeAB hidrolizinde 8574 saat⁻¹ DMAB'ın hidrolizinde ise 8571,4 saat⁻¹ TOF değerine ulaşmıştır.

DMAB'ın Hidrolizi ile H₂ üretimi için Pd/NPC [83], Co-Pd/C, Pd/C [84] ve Hidrojel destekli Ni/Pd [51] alaşımları denenmiştir. Bu dört Pd bazlı katalizör

karşılaştırıldığında en yüksek aktivite $3435,46 \text{ saat}^{-1}$ TOF değeri ile Co-Pd/C katalizörüne aittir. Pd/C monometalik katalizörünün TOF değeri $481,2 \text{ saat}^{-1}$ iken Co-Pd/C Bimetalik katalizöründe Pd ve Co metalinin sinerjik etkisiyle aktivitesi 7 kat artmıştır. Pd/NPC katalizöründe destek malzemesi olan nitrürlenmiş gözenekli karbon (NPC) gözenekli karbon üre ile karıştırılıp yüksek sıcaklıkta ön işleme tabii tutulmuştur. Bu işlem NPC desteği yüzeyinde bol miktarda nitrojen içeren türler oluşturmuş ve Pd öncülünün afinitesini artırarak Pd nanopartiküllerinin kümelenmesini engellemiştir. Hidrojel Destekli Ni/Pd alaşımlarının TOF değeri (96 saat^{-1}) diğerlerine göre düşük kalsa da Hidrojel desteğinin metal parçacıkları etkili bir şekilde korumasıyla aktivite kaybı ihmal edilebilir düzeydedir ve en az 20 kez tekrar kullanılabilceği bildirilmiştir. Ayrıca %92 Ni içeriği ile diğer katalizörlere göre daha düşük maliyetlidir.

DMAB'ın hidrolizi ile H₂ üretimi için Ru bazlı diğer katalizörler bu ilk çalışmanın [79], dışında iki yayında ele alınmıştır, Karataş ve ekibinin yaptığı çalışmada [85], Metal çözeltilerin stabilizasyonunu sağlamak ve aglomerasyonu engellemek için destek malzemesi olarak PVP (polivinilpirolidon) kullanılmıştır. Ru@PVP nanoparçacıkları alkol ile indirgeme yöntemine göre hazırlanmış ve $2500,52 \text{ saat}^{-1}$ lik bir TOF değeri elde edilmiştir.

Bir diğer çalışmada [16], MoS₂, Co₃O₄, CeO₂, ZrO, Fe₃O₄, ZnO₂ gibi destekler ile emdirme-indirgenme yöntemi ile Ru-Ni bimetalik katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler arasında en yüksek katalitik aktiviteyi 7199 saat^{-1} TOF değeri ile Ru_{0.8}Ni_{0.2}/MoS₂ katalizörü göstermiştir. Ru_{0.8}Ni_{0.2}/Co₃O₄ 7098 saat^{-1} TOF değeri ile Ru_{0.8}Ni_{0.2}/MoS₂ katalizörüne yakın katalitik aktivite sergilemiştir.

Platinin katalitik reaksiyonlarda kullanılması muhtemelen platinin en önemli uygulamasını temsil etmektedir. DMAB'ın hidrolizi için de bildirilen katalizörler arasında en çok denemeler yapılan ve en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörler Pt bazlı katalizörlerdir. DMAB hidrolizi için bildirilen Pt bazlı çalışmalara PtRu/VC katalizörü [86] ile başlanmıştır. Bu çalışmada destek malzemesi olarak karbon siyahının bir türü olan Vulcan karbon kullanılmıştır. Vulcan karbon yüksek yüzey alanına, kimyasal kararlılığa ve gözenekli yapıya sahiptir. Katalizör alkol ile indirgeme yöntemi ile hazırlanmış ve $14926,2 \text{ saat}^{-1}$ TOF değerine sahip yüksek katalitik aktivite sergilemiştir. DMAB hidrolizi ile H₂ üretimine dair en yüksek katalitik aktivite 23880 saat^{-1} TOF değeri ile Pt-Co₃O₄ katalizörüne [87] aittir. Bu

çalışmada destek malzemesi olarak sahip olduğu oksijen boşluğu (Oxygen vacancy: Ov) ile metal destek etkileşimini artırmak için Co_3O_4 kullanılmıştır. Co_3O_4 nanopartikülleri Co öncülünün önce asit çözeltisinde bekletilip ardından 400°C sıcaklıkta kalsine edilmesiyle hazırlandı. Pt nanopartiküllerinin ultra ince Co_3O_4 desteğin sabitlenmesini ve katalizör yüzeyinde zengin metal destek arayüzü sağlaması için Pt- Co_3O_4 katalizörü, yapı yeniden yapılandırmasını içeren yerinde indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Destekteki Oksijen boşluğu sayesinde metalik Pt bölgeleri DMAB moleküllerinin adsorpsiyonun kolaylaştırdığı bildirilmiştir. Bildirilen Pt bazlı diğer NiPt/C, CoPt/C, FePt/C, Pt/C [88], Pt/Ni(OH)₂, Pt/Co(OH)₂ [89], Pt_{0.7}Ni_{0.3}/CNS, [90] katalizörleri verilebilir. DMAB hidrolizinde reaksiyon ortamına optimum miktarda NaOH eklenmesiyle Pt_{0.7}Ni_{0.3}/CNS katalizörünün aktivitesinin 3 kat, Pt/Ni(OH)₂ (0,3 M NaOH) katalizörlerinde ise 2 kat arttığı bildirilmiştir.

Soy metal katalizörler ile soy olmayan metal katalizörler karşılaştırıldığında soy metal katalizörler yüksek aktivite, yüksek verimlilik ve yüksek seçicilik sağlar. Fakat soy metaller doğada az bulunduğu için üretim maliyetleri oldukça yüksektir. Soy metallerin mükemmel performanslarını makul bir fiyatla sürdürmenin bir yolu, iki veya daha fazla metal türünü birleştirerek, ucuz geçiş metallerini (Ni, Co, Cu, Fe, Mn v.b.) destekleyici ve soy metalleri baz olarak kullanmaktır. İki veya daha fazla katalitik malzemenin birlikte kullanıldığı katalizörlerdeki etki sinerjik etki olarak adlandırılır. Soy metal ve soy olmayan metallerin oluşturduğu bimetalik katalizörlerdeki sinerjik etki o katalizörün mono metalik versiyonuna göre aktivitesini, seçiciliğini dayanıklılığı ve stabilitesini artırabilir. Bu sebeple soy metallerin soy olmayan metallerle birlikte kullanılarak katalitik aktivitesi korunurken, maliyetinin azaltılması gerekmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar listelenecek, destek malzemesi, mono metalik ve bimetalik katalizörlerin sentez ve karakterizasyon yöntemleri sunulacak, katalizör aktivite testlerinin yapıldığı deney düzeneği tanıtılacaktır.

5.1. Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasalların listesi çalışmalardaki kullanım sırasına göre **Tablo 5.1**'de verilmektedir.

Tablo 5.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Marka	Saflık
Melamin($C_3H_6N_6$)	Sigma Aldrich	%99
Paladyum (II) klorür (Cl_2Pd)	Sigma Aldrich	%99
Rutenyum (III) klorür hidratı($RuCl_3 \cdot xH_2O$)	Sigma Aldrich	%99,9
Sodyum heksaklororhodat(III) (Na_3RhCl_6)	Sigma Aldrich	$\geq\%90-\leq\%100$
Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)	Merck	%98
Dimetilamin boran ($(CH_3)_2NH \cdot BH_3$)	Sigma Aldrich	%97
Bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2 \cdot 6H_2O$)	Sigma Aldrich	%97
Kobalt (II) klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	Sigma Aldrich	%97
Krom (III)nitrat nonahidrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	Carlo Erba	%97
Manganez (II) sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$)	Merck Chemicals	%98
Nikel (II) klorür heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	Sigma Aldrich	%98
Anhidrit Demir (III) Klorür ($FeCl_3$)	Alfa Aesar	%98
Demir (III) nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	Kimyalab	%95
Demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	Kimyalab	%95
Sodyum hidroksit ($NaOH$)	ISOLAB	%99,5
Çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Alfa Aesar	%98
Etilendiamintetraasetik asit disodyum çözeltisi ($EDTA2Na, C_{10}H_{19}N_2NaO_9$)	Sigma Aldrich	0,01 M
Sodyum klorür ($NaCl$)	ISOLAB	%99,5
Hidroklorik asit (HCl)	VWR Chemicals	%37

Melamin($C_3H_6N_6$) destek malzemesi grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) sentezi için hammadde olarak kullanılmıştır. Paladyum (II) klorür (Cl_2Pd), Rutenyum (III) klorür hidratı ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) ve Sodyum heksaklororhodat(III) (Na_3RhCl_6) metal tuzları monometalik ve bimetalik katalizör sentezi için birincil metal öncülü olarak kullanılmıştır. Sodyum borhidrür ($NaBH_4$), katalizör sentezinde indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır. Bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2 \cdot 6H_2O$), Kobalt (II) klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), Krom (III) nitrat nonahidrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), Manganez (II) sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$), Nikel (II) klorür heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), Anhidrit Demir (III) Klorür ($FeCl_3$), Demir (III) nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), Demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) metal tuzları bimetalik katalizör sentezlerinde ikincil metal öncülü olarak kullanılmıştır. Sodyum hidroksit ($NaOH$), katalitik aktivite testlerinde, reaksiyon ortamının bazik hale getirilmesiyle katalitik aktivitenin artırılması için kullanılmıştır. Çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve Etilendiamintetraasetik asit disodyum çözeltisi ($EDTA-2Na$, $C_{10}H_{19}N_2NaO_9$), on-off testleri sırasında kimyasal açma-kapama anahtarları olarak kullanılmıştır. Sodyum klorür ($NaCl$), destek malzemesinin Zeta potansiyel ölçümünde iyonik çözelti hazırlamak için kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl) ve Sodyum hidroksit ($NaOH$), izoelektronik noktanın belirlenmesinde süspansiyonların pH ayarı için kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda tüm çözeltiler $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ iletkenlik değerine sahip saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm ekipmanlar kullanım sırasına göre **Tablo 5.2**'de verilmiştir.

Tablo 5.2: Deney ekipmanları.

Ekipman	Marka
Dijital Hassas Terazı	Kern&Sohn
Tüp Fırın	Protherm
Ultrasonik Banyo	U400S
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	IKA
Vakumlu Etüv	Nüve
Vakum Pompası	KNF
Kriyostat	Lauda Proline
Saf Su Sistemi	Sartorius Arium UV
Mikropipet	Transferpette S digital

Deneysel çalışmalarda kimyasalların tartımı için hassas terazi, katalizör sentezi sırasında hazırlanan çözeltiler için mikropipet, dispersiyonu için ultrasonik banyo, karıştırılması için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, sentezlenen katalizörlerin çözeltiden ayrılması, filtrasyonu için nuche erleni, katalizörlerin kurutulması için vakum pompası ve vakumlu etüv kullanılmıştır. Destek malzemesinin kalsinasyonu çeker ocak içerisine yerleştirmiş tüp fırın da yapılmıştır. Katalitik aktivite testleri için el yapımı dört boyunlu bir cam reaktör, yıkama şişesi ve büret kullanılmış, reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması soğutucu termostat ile sağlanmıştır. Bu ekipmanlar dışında deneysel çalışmalar sırasında çok sayıda beher, balon joje, seramik kroze, pastör pipeti, havan, santrifüj tüpü, büret, filtre kâğıdı, petri kabı, mezür gibi cam, seramik ve plastik sarf malzemeleri kullanılmış ve harcanmıştır.

5.3. Yöntem

5.3.1. Grafitik Karbon Nitrürün Sentezi

Grafitik Karbon Nitrür ($g-C_3N_4$) destek malzemesi, karbon ve azot açısından zengin bir malzeme olan melaminin doğrudan ısıtılmasıyla hazırlandı. Ayrıntılı olarak; 5 g melamin seramik krozeyle tartıldı. Krozenin kapağı yarısı açık kalacak şekilde kapatıldı. Daha sonra $4,125^{\circ}C$ /dakika artış hızıyla 2 saat boyunca kül fırınında $520^{\circ}C$ 'ye ısıtıldı. Ardından 2 saat boyunca $520^{\circ}C$ 'de kalsine edildi. Kalsinasyondan sonra elde edilen sarı katı ürün toplandı. Safsızlıkların uzaklaştırılması için saf suda çözündürülüp $80^{\circ}C$ ' de 90 dakika karıştırıldı. Daha sonra filtre edilip 1 gün boyunca $80^{\circ}C$ ' de $-0,07$ MPa vakum altında etüvde kurutuldu. Kurutulan ürün öğütülüp toz haline getirildi.

5.3.2. Monometalik Katalizör Sentezi

$Pd/g-C_3N_4$, $Rh/g-C_3N_4$, $Ru/g-C_3N_4$ Monometalik katalizörlerinin sentezi emdirme-indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentez için 2 mg/mL metal içeren Cl_2Pd , Na_3RhCl_6 ve $RuCl_3 \cdot xH_2O$ metal tuzlarının stok çözeltileri hazırlanmıştır. 100 mg katalizör sentezlemek için 1,5 mg metal (Pd,Rh,Ru) ve 98,5 mg destek malzemesi kullanılmıştır. Destek malzemesi tartılıp üzerine 10 ml saf su eklenmiştir. 10 dk ultrasonik banyoda dispersiyon haline getirilmiştir. Ardından 1,5 mg metale karşılık gelen hacimde stok çözeltisinden alınıp dispersiyona eklenmiştir. Metal adsorpsiyonunun en iyi şekilde sağlanması için 3 saat oda sıcaklığında 700 rpm hızda karıştırılmıştır. Metal iyonlarının maksimum seviyede indirgenmesi için gereken miktarın 5 katı fazla $NaBH_4$ alınarak, indirgenme çözeltisi (0,6 M) hazırlanmış ve oda sıcaklığında çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. İndirgenmenin en yüksek verimde tamamlanması için 2 saat daha karıştırılmıştır. Ardından katalizör nüchelerinde filtre edilip, ultra saf su ile yıkanmıştır. 24 saat boyunca $80^{\circ}C$ 'de, $-0,07$ MPa basınç vakum altında etüvde kurutulmuştur.

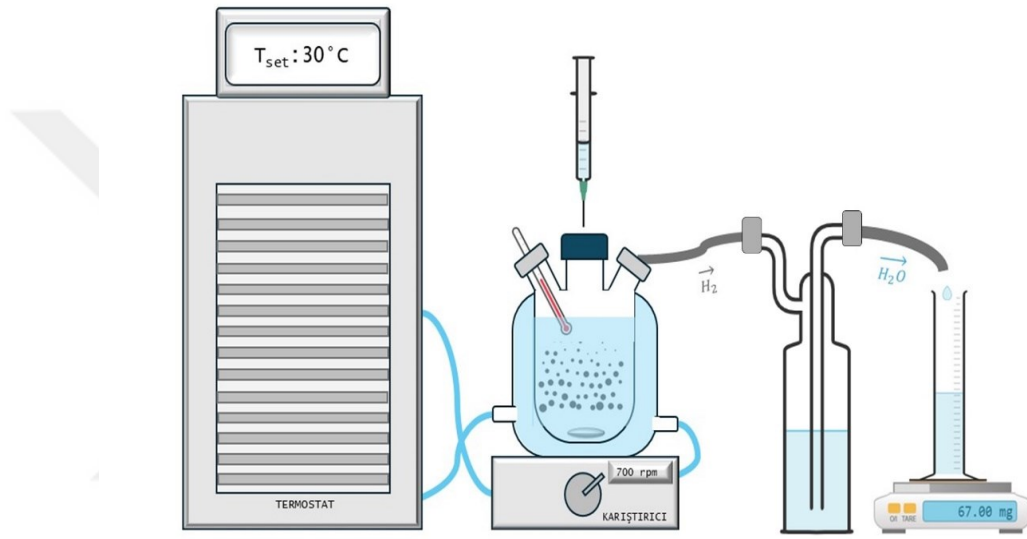
5.3.3. Bimetalik Katalizör Sentezi

Ağırlıkça %1,5 metal (Ru) içeren Ru-M(Cu,Co,Ni,Fe,Mn,Cr)/ g-C₃N₄ bimetalik katalizörlerinin sentezi indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentez için 2 mg/mL metal içeren RuCl₃.xH₂O metal tuzunun stok çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mg katalizör sentezlemek için 1,5 mg Ru metali, gerekli molar oranda ikinci metal ve gerekli miktarda destek malzemesi kullanılmıştır. Destek malzemesi tartılıp üzerine 10 ml saf su eklenmiştir. 10 dakika ultrasonik banyoda dispersiyon haline getirilmiştir. Ayrı bir beherde 5 ml saf su içerisine gerekli miktardaki RuCl₃.xH₂O stok çözeltisi ve metal stok çözeltilerinden mikropipet yardımıyla ilave edilip ultrasonik banyoda dispersiyon haline getirilmiştir. Destek çözeltisi karıştırmaya alınıp üzerine hazırlanan metal dispersiyonu eklenmiştir. Metal adsorpsiyonunun en iyi şekilde sağlanması için 3 saat oda sıcaklığında 700 rpm de karıştırılmıştır. Metal iyonlarının maksimum seviyede indirgenmesi için gereken miktarın 5 katı fazla NaBH₄ alınarak, indirgenme çözeltisi (0,6 M) hazırlanmış ve oda sıcaklığında çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. İndirgenmenin en yüksek verimde tamamlanması için 2 saat daha karıştırılmıştır. Ardından sentezlenen katalizörler nuçe erleninde filtre edilip, ultra saf su ile yıkanmıştır. 24 saat boyunca 80 °C’de, -0,07 MPa basınç vakum altında etüvde kurutulmuştur.

5.4. Katalitik Aktivite Test Düzenegi

Katalitik aktivite testleri Şekil 5.1’de verilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Bu deney düzenegini, dört boyunlu özel yapım 50 ml kapasite sahip bir cam ceketli reaktör, reaktörün sıcaklığını kontrol edilmesini ve sabit kalmasını sağlayan bir soğutucu termostat, karışmayı sağlamak için bir manyetik karıştırıcı, reaksiyon sonucu üretilen hidrojen miktarının ölçülmesi için bir gaz yıkama şişesi ve dereceli büret oluşturur. Standart bir aktivite testi için termostat reaksiyon sıcaklığına ayarlanır. Test için gerekli miktardaki (0,005 mmol Ru içeren eşdeğer destekli katalizör ağırlığı 33,69 mg) katalizör tartılır ve reaktöre eklenir. Üzerine 4 ml saf su eklenir ve 15 dakika karıştırılır. Reaktörün ağzı plastik kauçuk septa ile kapatılır. Ardından 1 mmol yakıt çözeltisi reaktöre bir şırınga yardımıyla basılır. Reaksiyon sonucu üretilen hidrojen reaktördeki tek çıkış noktası olan yıkama şişesinde birikir ve suyu itmeye başlar. Üretilen hidrojen miktarı kadar su büret içerisine birikir. Bürete gelen ilk damla ile

süre başlatılır ve biriken her 5 ml suda süre kaydedilir. Bir dakikada bir mmol katalizör başına üretilen hidrojen miktarı çevrim frekans (TOF: turn over frequency) değerini vermektedir. Aktivite testlerinde aktivasyon enerjisi ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi dışında bütün testler 30°C da gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 600 rpm, optimizasyon testleri hariç bütün testlerde yakıt miktarı 1 mmol DMAB, katalizör miktarı 0,005 mmol olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 5.1: Katalitik aktivite test düzeneği.

5.5. Karakterizasyon

Destek malzemesi grafitik karbon nitrürün element ve molekül dağılımı, yapısındaki bağların durumu ve bağlanma yerleri hakkında bilgi edinmek için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR, Bruker) kullanılmıştır. Destek malzemesinin parçacık boyutunun ölçümü, aglomerasyon eğiliminin tespiti ve yüzey yükünün ölçülmesi için Dinamik Işık saçılması (DLS-Zetasizer Nano ZS) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30 SFEG) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, Hitachi HT-7700) ile numunelerin morfolojik özellikleri, parçacıkların yüzeyinin görüntülenmesi, boyut, yapı, şekil, dağılma ve kümeleşmesi gibi özelliklerinin incelenmesi sağlanmıştır. X-ışını spektroskopisi (EDS, Bruker),

SEM ile kullanılarak numunenin elementel analizi hakkında bilgi edinilmiştir. Cu-K α radyasyonu kullanan 40 kV ve 40 mA voltaj ve akım değerinde alışan X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD, Rigaku D/Max-2200/PC) 4 ile 3°/dakika tarama hızıyla 5° ile 90° arasındaki 2 θ aralığındaki katalizör ve destek malzemesinin kristal yapılarının belirlenmesi için kullanılmıştır.

Katalizör ve destek malzemesinin Elementel bileşim analizi, oksidasyon durumlarının belirlenmesi ve kimyasal bağlarının analizi için Mg-K α radyasyonu ile X-ışını fotoelektronunu (XPS, Thermo Fischer Scientific) kullanılmıştır.

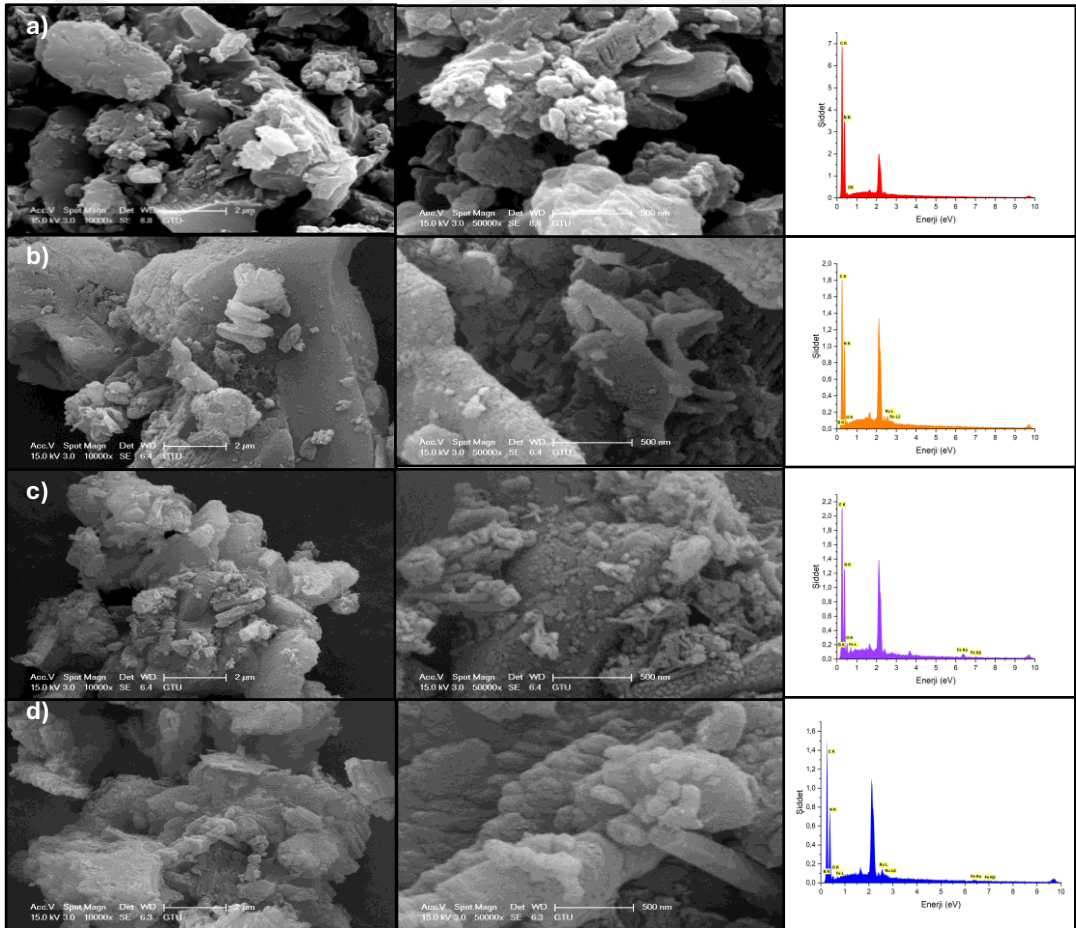


6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Karakterizasyon

6.1.1. Katalizörlerin SEM-EDX Analizleri

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en aktif katalizörün $\text{Ru}_{0,70}\text{-Fe}_{0,30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ olduğu bulunmuştur. $\text{Ru}_{0,70}\text{-Fe}_{0,30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün yüzey morfolojisi ve elementel bileşiminin daha iyi anlaşılabilmesi için $\text{g-C}_3\text{N}_4$ desteği ve $\text{Ru}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Fe}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Ru}_{0,70}\text{-Fe}_{0,30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörlerinin yüzey morfolojileri, element dağılımı ve kimyasal bileşimleri EDS destekli SEM ile karakterize edilmiştir ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.1: a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ desteği ve b) $\text{Ru}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, c) $\text{Fe}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, d) $\text{Ru}_{0,70}\text{-Fe}_{0,30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ SEM görüntüleri (sırasıyla 2 μm ve 500 nm ölçeğinde) ve EDS spektrumları.

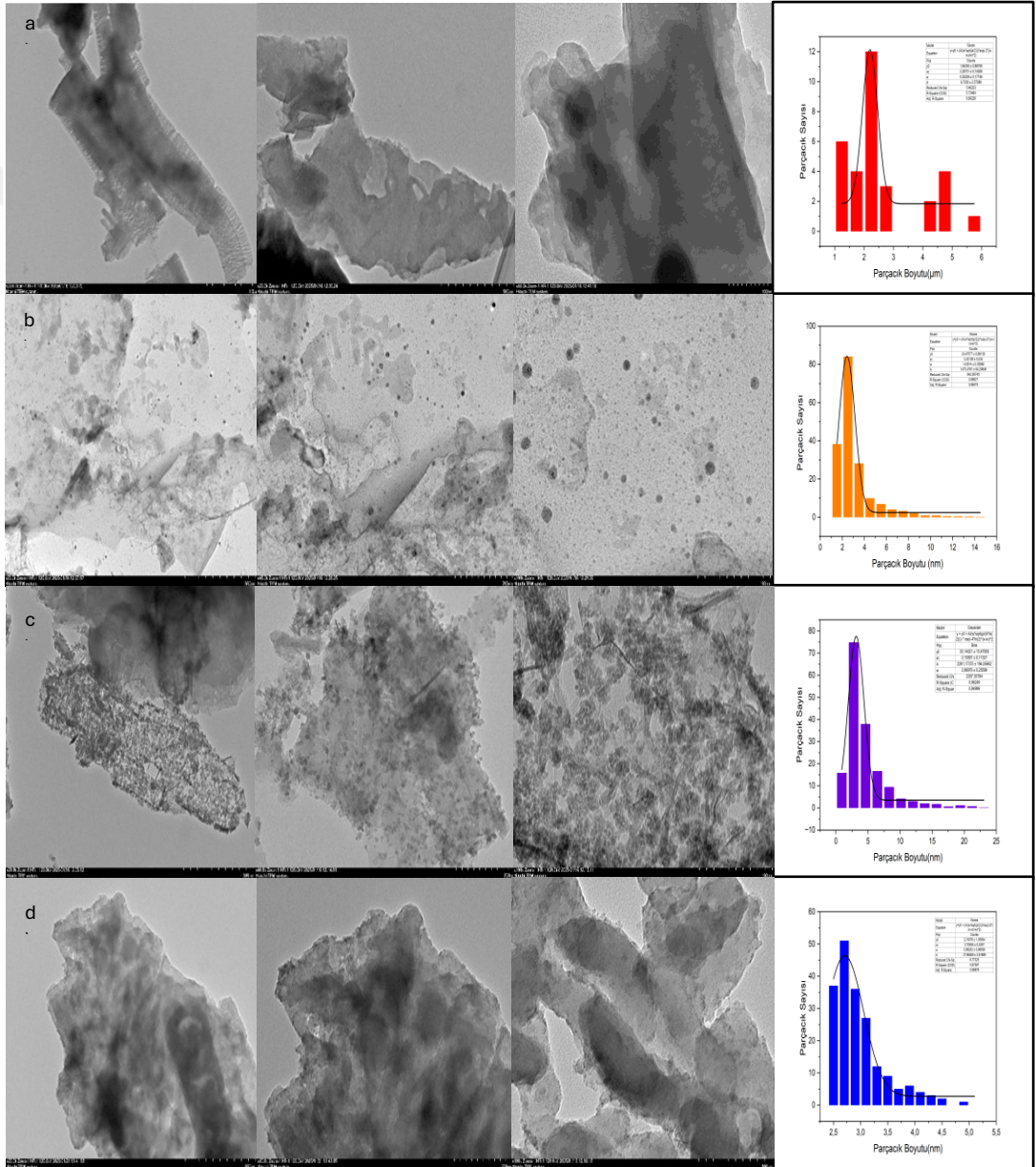
Şekil 6.1a'da görüldüğü gibi $g-C_3N_4$ heterojen olarak dağılmış, düzensiz şekilli ve kümelenmiş farklı boyutlarda yapılardan oluşmaktadır. Bu nanoyapılar yüzeyinde kıvrımlar ve boşluklar bulunan büyük tabaka benzeri düzensiz yığılmış katmanlardan oluşur. Bu katmanların pürüzlü bir yapıda olduğu görülmektedir. $g-C_3N_4$ 'ün sentezi sırasında başlangıçta, nispeten zayıf bağlanmış ilk birkaç katman yığın parçacıklarından ayrılarak çubuk benzeri parçacıklara da yol açtığı görülmektedir.

Şekil 6.1-b, c ve d incelendiğinde $g-C_3N_4$ üzerine Fe ve Ru metal nanoparçacıklarının biriktirilmesiyle $g-C_3N_4$ morfolojisinde köklü bir değişikliğe neden olmasa da metal nanoparçacıkların yapıyı daha pürüzlü bir hale getirdiği görülmektedir. **Şekil 6.1-b**'de 500 nm ölçeğindeki SEM görüntüsünde Ru nanoparçacıklarının $g-C_3N_4$ üzerinde homojen yayılıp $g-C_3N_4$ yüzeyini daha pürüzlü hale getirdiği görülmektedir. **Şekil 6.1-c**'de Fe nanoparçacıkları nanotabakalar halinde $g-C_3N_4$ üzerine birikmiştir. **Şekil 6.1-d**'de $Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C_3N_4$ katalizörünün morfolojik özelliği Ru molar oranının Fe molar oranından fazla olmasından dolayı $Ru/g-C_3N_4$ (**Şekil 6.1-b**) monometalik katalizörünün morfolojisine daha çok benzemektedir. Ru ve Fe metal nanoparçacıkları $g-C_3N_4$ yüzeyine, boşluklarına ve katmanlarının arasına düzgün bir şekilde gömülü halde olduğu düşünülmektedir. Bu gömülü yapı metal nanoparçacıkların aglomerasyonunu büyük ölçüde önleyebilir. Bu da katalitik aktivitenin önemli ölçüde artmasının sebebidir.

Katalizörlerin elementel bileşimi ve elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımı için EDS analiz spektrumları **Şekil 6.1**'de verilmiştir. Tüm spektrumlarda bulunan yaklaşık 2,1-2,2 keV aralığında bağlanma enerjisi olan pik, analiz sırasında numune yüzeyinde iletkenlik sağlamak için kullanılan altın kaplama malzemesine karşılık gelmektedir. EDS spektrumlarında Karbon (C), Oksijen (O), Nitrojen (N), Bor(B), Rutenyum (Ru), Demir (Fe) pikleri ilgili bağlanma enerjilerinde tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre destek malzemesi $g-C_3N_4$ yapısında yüzde %33,23 C, %62,56 N, %4,21 O olduğu tespit edilmiştir. $Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C_3N_4$ katalizörünün yapısında ise %33,46 C, %50,81 N, %3,07 O, %1,94 Ru ve %1,02 Fe olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler katalizör sentezindeki değerler ile yaklaşık olarak örtüşmektedir. Aradaki fark indirgenmiş Ru ve Fe metallerinin oksidasyonundan, yüzeyin homojen olmamasından ve hafif elementlerin (karbon, oksijen) sinyalinin daha zayıf olmasından kaynaklanıyor olabilir.

6.1.2. Katalizörlerin TEM Analizleri

g-C₃N₄ desteği ve Ru/g-C₃N₄ , Fe/g-C₃N₄, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerinin morfolojik özellikleri TEM analizi ile de incelenmiştir ve Şekil 6.2’de verilmiştir. Şekil 6.2-a’da görüldüğü gibi g-C₃N₄ katmanlı yapıdadır. Şekil 6.2-b, c, d’de daha koyu noktalarla gözlemlenen parçacıklar Ru ve Fe nanopartiküllerine karşılık gelmektedir.



Şekil 6.2: g-C₃N₄ desteği (1 μm, 500 nm ve 100 nm ölçeğinde) ve b) Ru/ g-C₃N₄, c)Fe/ g-C₃N₄, d) Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/ g-C₃N₄ (500 nm, 200 nm ve 100 nm ölçeğinde) TEM görüntüleri ve Parçacık boyutu dağılımları.

Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ ve mono metalik katalizörlerde Ru ve Fe yüklemesi g-C₃N₄'ün morfolojisinde önemli bir değişime neden olmamıştır, metal nanopartiküllerinin destek malzemesinin yüzeyinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. **Şekil 6.2-a**'da g-C₃N₄ 'ün ortalama parçacık boyutu 2,20 mikron, **Şekil 6.2-b** ve **c**'de Monometalik katalizörlerde Ru parçacıklarının ortalama boyutu 2-4 nm aralığında, Fe parçacıklarının ortalama boyutu 3,15 nm olarak bulunmuştur. Aktif katalizör Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ bimetalik nanoparçacıkların ortalama boyutu 2,70 olarak hesaplanmıştır.

6.1.3. Katalizörlerin XRD Analizleri

Destek malzemesi g-C₃N₄ ve Ru/g-C₃N₄, Fe/ g-C₃N₄, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerinin kristal yapılarını, fazlarını ve kristal boyutlarını araştırmak için XRD tekniği kullanılmıştır. Tüm numunelerin XRD desenleri **Şekil 6.3**' de verilmiştir. Tüm numunelerde g-C₃N₄ 'e ait iki belirgin kırınım piki vardır. X - ışını kırınım pikleri g-C₃N₄ 'ün hekzagonal fazına (JCPDS Kart numarası: 87-1526) ile uyum göstermektedir **[91] [92]**. g-C₃N₄'ün yapısı tri-s-triazin yapı birimlerinden oluştuğu, literatürde yaygın olarak kabul görmüştür. 27,31°'deki en yüksek pik grafitik malzemeler için aromatik sistemlerin karakteristik bir katmanlar arası yığılma (002) düzlemine karşılık gelir. 12,8°deki zayıf kırınım piki g-C₃N₄'ün düzlemler arası yapısal tabakalaşmayı temsil eden (100) düzlemine karşılık gelir **[15]**. g-C₃N₄'ün ortalama kristal boyutunu belirlemek için g-C₃N₄'e ait ana kırınım piki 27,31° kullanılarak Debye-Scherrer denklemi (Denklem (6.1)) ile hesaplanmıştır **[93], [94]**.

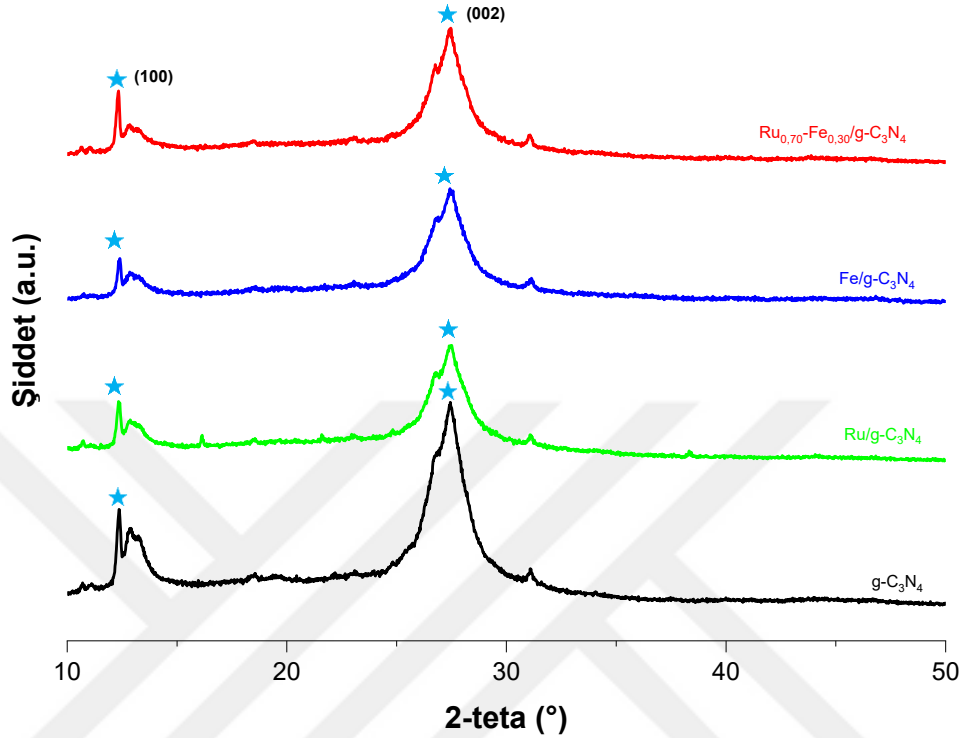
$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (6.1)$$

Kristal yapılarıdaki atom düzlemleri arasındaki mesafeyi bulmak için Bragg yasası kullanılmıştır. Denklem (6.2)'de verilmiştir **[93] [94]**.

$$n \times \lambda = 2d \sin \theta \quad (6.2)$$

Denklemlerde D Kristal boyutu(nm), K Scherrer sabiti, λ X-ışınının dalga boyutu, β Pik genişliği (radyan, Maksimum yüksekliğin yarısındaki genişlik (FWHM)), θ Bragg açısı yani pik konumu(radyan), d Kristal düzlem aralığı (Å), n Kırınım derecesidir. Hesaplamalarda $n=1$, Scherrer sabiti= 0,9 ve $\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu-K α için) olarak

alınmıştır g-C₃N₄'nin kristal boyutu Debye – Scherrer denkleminde göre 2,964 nm ve d düzlem aralığı değeri Bragg denkleminde göre 0,326 nm olarak hesaplanmıştır.

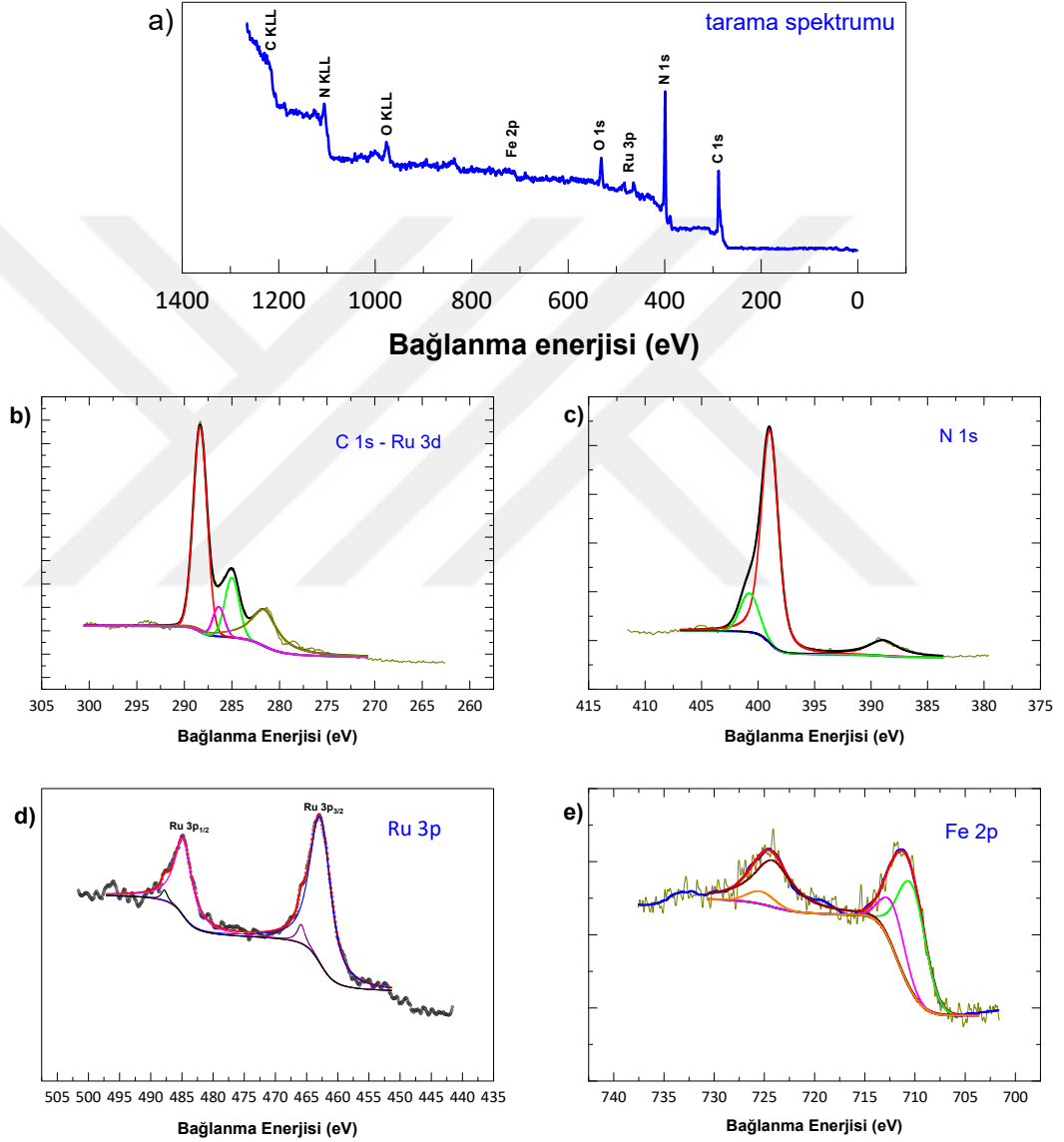


Şekil 6.3: g-C₃N₄ desteğinin ve Ru/g-C₃N₄, Fe/g-C₃N₄, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerinin XRD grafikleri.

Mono metalik katalizörlerde ve Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörüne ait XRD desenlerinde (002) ve (100) düzlemlerinin kırınım piki kaymamıştır, bu da Ru ve Fe atomlarının g-C₃N₄ün yalnızca yüzeyde biriktiği anlamına gelir. Metallerin eklenmesi ile g-C₃N₄ ün ana yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. Bunun nedenleri metallerin yüzeyde olması, metallerin amorf özellikte olması ve katalizör sentezi sırasında %1,5 oranında metal yüklemesi yapılmasıdır. XRD analizlerinde %3'ün altında olan metal konsantrasyonlarında metallere ait pikler gözlemlenemiyor. Fakat mono metalik katalizörlerde ve Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ de g-C₃N₄ ait belirgin iki pikin metal yüklemesinden sonra şiddetinin azaldığı görülmüştür, bu da g-C₃N₄ yüzeyinde hafif değişiklikler olduğunu gösterir [95], [91], [96], [97], [98].

6.1.4. Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ Katalizörünün XPS analizi

Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün yüzey kimyasal bileşimi ve elektronik yapısı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Genel tarama spektrumu (Şekil 6.4a), katalizör yapısında Ru, Fe, C ve N elementlerinin varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 6.4: Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ Katalizörüne ait a) tarama, b) C 1s-Ru 3d c) N 1s d) Ru 3p ve e) Fe 2p XPS spektrumları.

C1s spektrumunda (**Şekil 6.4b**), 284.7 eV ve 288.0 eV’de merkezlenen dekonvolüsyon tepeleri gözlemlenmiştir. Bu tepeler sırasıyla C–C ve N–C=N bağlarındaki sp³ hibritleşmiş karbona atfedilmektedir. N 1s spektrumu (**Şekil 6.4c**) incelendiğinde, 398.7 eV, 399,7 ve 401.1 eV’de üç ayrı belirgin tepe gözlenmiştir. Bu tepeler, iki koordinatlı N (C=N–C) ve yüzey amino türlerine (N–H grupları) karşılık gelmektedir [99]. Yaklaşık 398,7 eV’deki tepe, triazin veya heptazin halkalarındaki C N–C’ye karşılık gelir. 399,5 eV’deki tepe, C–N(–C) –C veya C–N(–H)–C’ye atfedilir ve 401,1 eV’deki tepe, heptazin halkalarındaki C–N–H₂ veya C–N–O’ya atanır.

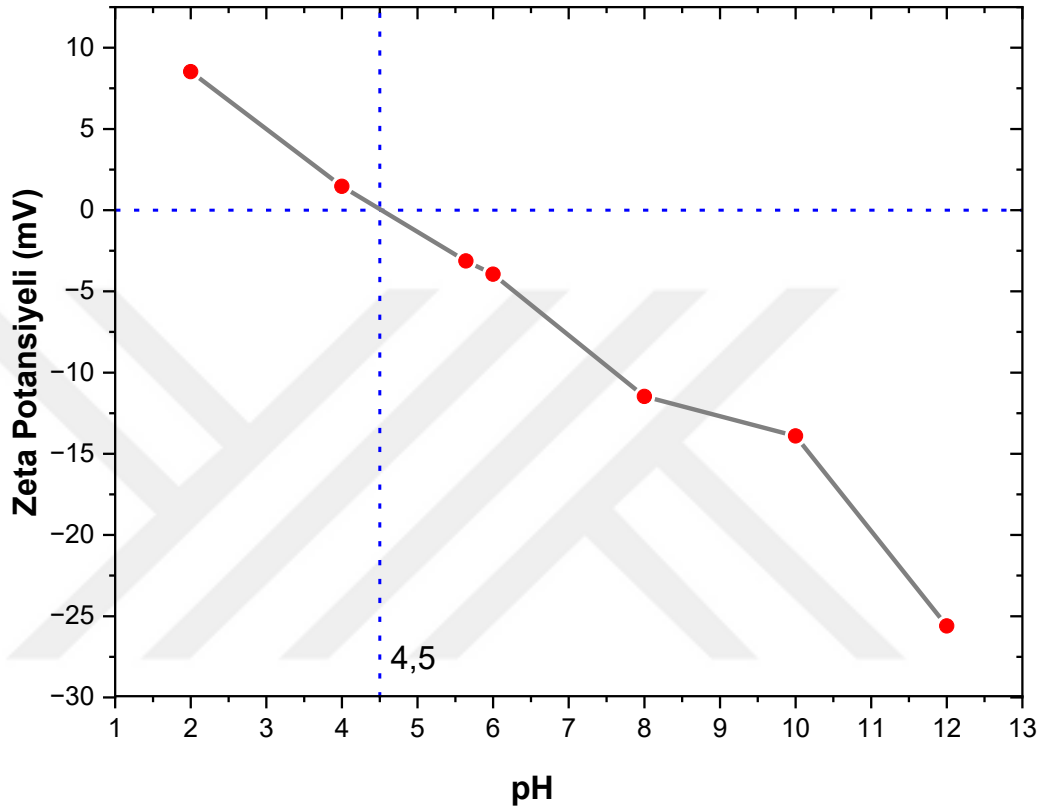
Ru 3d ve C 1s sinyalleri arasındaki bağ enerji örtüşmesi, XPS analizinde Ru 3d sinyallerinin doğru bir şekilde ayrıştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, Rutenyumun XPS analizi (**Şekil 6.4d**), elementinin kimyasal durumunu daha net değerlendirebilmek amacıyla Ru 3p bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Ru 3p spektrumunda, yaklaşık 484,5 eV ve 465,0 eV civarındaki bağlanma enerjisi değerlerinde Ru 3p_{3/2} ve Ru 3p_{1/2} spin yörünge durumu için iki karakteristik tepe belirlenmiştir ve Rutenyumun Ru⁰ türlerinin baskın olarak varlığını gösterir [100], [101].

Tarama spektrumunda (**Şekil 6.4a**) görülen 530,6 eV’de bulunan karakteristik pik, kafes oksijenine karşılık gelmektedir. Bu, Fe 2p spektrumundan daha da doğrulanmıştır (**Şekil 6.4e**). Çoğunlukla Fe³⁺’e atfedilen 710,6 ve 712,6 eV civarında bulunan bağlanma enerjisinin iki karakteristik tepe gözlenmiştir. Ayrıca, Fe²⁺’nin zirvesi 724,7 eV değerindeki bağlanma enerjisinde bulundu. Bu, Fe türlerinin g-C₃N₄ desteğinde Fe²⁺ ve Fe³⁺ şeklinde dağılmış olduğu anlamına gelmektedir [102].

6.1.5. Grafitik Karbon Nitrür Zeta Potansiyel Ölçümü

Destek malzemesi g-C₃N₄’ün yüzey yükünü araştırmak için farklı pH değerlerinde zeta potansiyelleri ölçülmüştür. **Şekil 6.5**’te zeta potansiyelleri pH değerinin bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümü için süspansiyonların pH değeri NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. Başlangıç pH (5,63) değerinde zeta potansiyeli –3,56 mV olarak ölçüldü. pH değeri arttıkça zeta potansiyeli giderek düşmüştür. İzoelektrik nokta 4,5 olarak bulunmuştur. Bu da g-C₃N₄ parçacıklarının pH=4,5 değerinin altında yüzey pozitif yüklü olduğu ve negatif yüklü iyonları daha iyi adsorbe edeceği, pH=4,5 değerinin üzerinde negatif yüklü olduğu ve pozitif yüklü metal iyonlarını daha iyi

adsorbe edeceği anlamına gelir. Katalizör sentezi sırasında pH ayarlaması yapılarak destek malzemesinin yüzey yükü optimize edilip metal iyonlarının adsorpsiyonu kontrol edilebilir, daha yüksek yüzey alanı ve iyi dağılmış metal nanopartikülleri elde edilebilir [103], [104], [92].



Şekil 6.5: g-C₃N₄ süspansiyonlarının farklı pH değerlerinde zeta potansiyel değerleri.

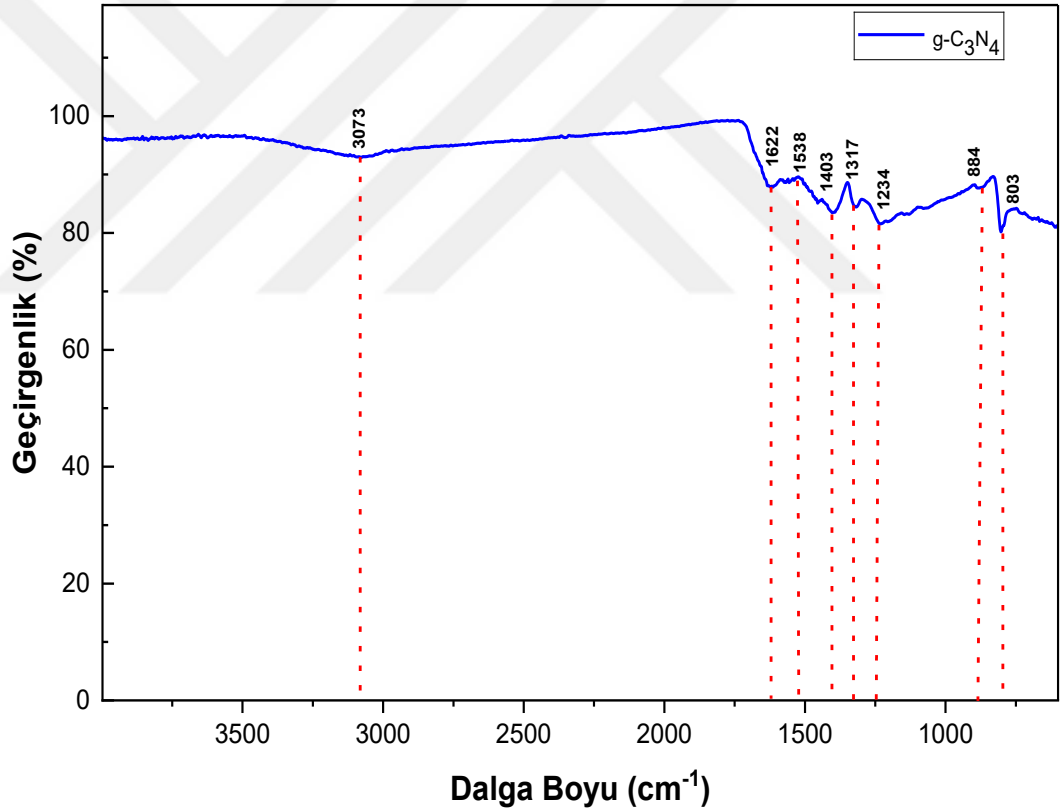
6.1.6. Grafitik Karbon Nitrür FT-IR Analizi

Destek malzemesi grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄) kimyasal yapısı FT-IR spektrumu ile daha ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. g-C₃N₄'e ait FT-IR spektrumu Şekil 6.6'da verilmiştir. FT-IR sonuçları önceki çalışmalarla benzer karakteristik pikler göstermiştir. g-C₃N₄ için, üç ana absorpsiyon bölgesi açıkça gözlemlenmiştir:

- 2800-3500 cm⁻¹ arasındaki bölgede yer alan geniş tepe noktaları kalan =NH ve -NH₂ gruplarının bağının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantların yoğunluğu sentezde kullanılan melamin öncüllerinden gelen muhtemel katkılar olabilir. Fakat spektrumun başka yerlerinde melamine dair karakteristik

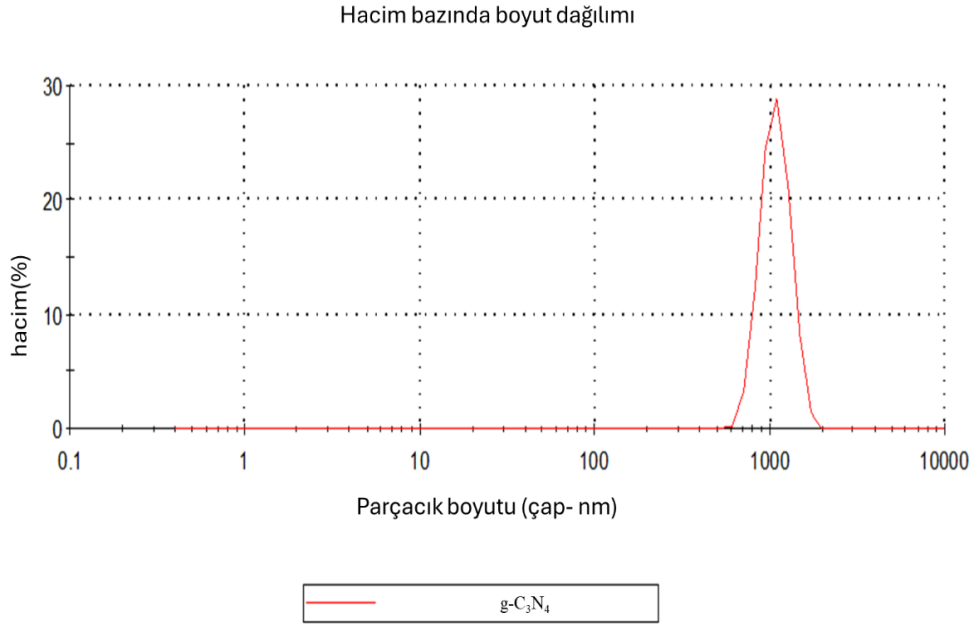
pikler gözlenmemiştir. Bu da öncüllerin yüksek oranda başarılı bir şekilde polimerizasyona uğradığını göstermektedir.

- 1200 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon bandı heterosiklik halkalar içindeki C–N bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir ve g-C₃N₄'ün yapısal omurgasını oluşturur. 1538 cm^{-1} ve 1402 cm^{-1} 'deki gözlenen bantlar aromatik C=N imin bağı gerilmelerine ve 1622 cm^{-1} 'deki tepe C=O karbonil bağının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.
- 803 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe, g-C₃N₄ yapısının temel yapı taşları olan triazin ve heptazin (tri-s-triazin) halkalarının eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $883,95\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe, N–H'nin deformasyon modu olarak tanımlanmaktadır [14], [105], [13], [106], [15], [107].



Şekil 6.6: Grafitik karbon nitrüre ait FTIR spektrumu.

6.2.7. Grafitik Karbon Nitrür DLS Analizi



Şekil 6.7: Grafitik karbon nitrüre ait DLS parçacık boyutu dağılımı.

Destek malzemesi grafitik karbon nitrürün parçacık boyut dağılımını belirlemek için TEM analizi dışında DLS (Dinamik Işık Saçılımı) metoduna başvurulmuştur. **Şekil 6.7'**de görüldüğü üzere, DLS sonuçlarında tek bir tepe noktası mevcuttur. Bu destek malzemesinin stabil olduğu ve aglomerasyonun küçük miktarda olduğunu gösterir. Parçacık boyutu aralığı 600 nm ile 4,0 μm arasında değişmektedir. En yüksek yüzdeye sahip ortalama parçacık boyutu yaklaşık 1,0 μm (1000 nm) olarak ölçülmüştür. Polidispersite İndeksi (PDI) değeri 0,65 olarak bulunmuştur, bu da destek malzemesinin orta derecede polidispers ve heterojen yapıda olduğu anlamına gelmektedir [107], [108] .

7. KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİ

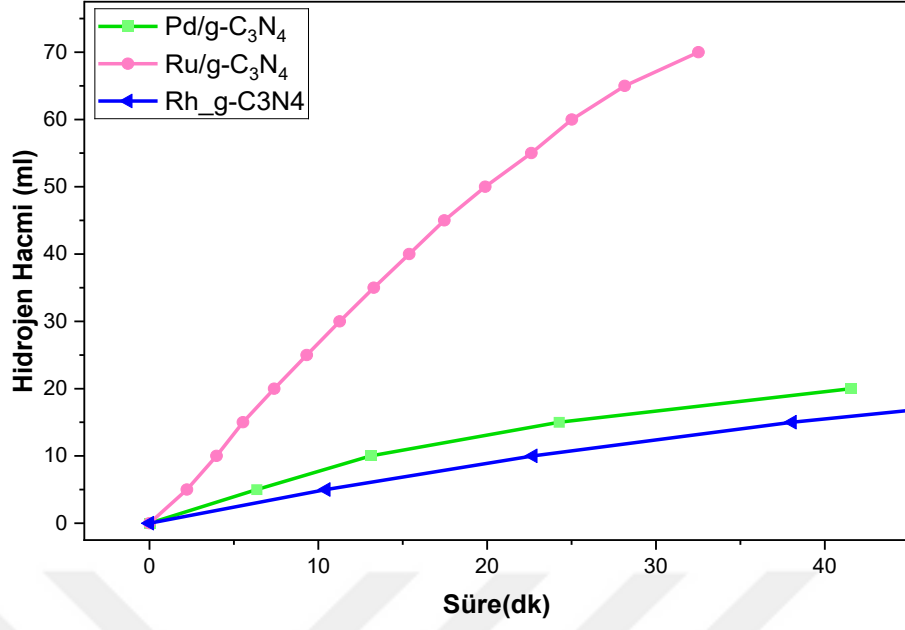
Bu bölümde Grafitik Karbon Nitrür destekli katalizörlerin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Başlangıçta Pd/g-C₃N₄, Rh/ g-C₃N₄ ve Ru/g-C₃N₄ mono metalik katalizörlerinin aktivitesi test edilmiştir. Bu testlerin sonucunda Ru/g-C₃N₄ mono metalik katalizörünün aktivitesinin diğer iki katalizörden daha yüksek olduğu görülmüş ve bimetalik katalizör sentezinde soy metal olarak rutenyum seçilmiştir. Ardından Ru-M/g-C₃N₄ (M: Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn) katalizörlerinin aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda en aktif katalizörün Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ olduğu belirlenmiştir. Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörü için stokiyometrik oran, Yakıt katalizör oranı, Sıcaklık, NaOH derişimi gibi parametreler incelenmiş ve optimum katalizör içeriği ve test koşullarını belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katalitik aktivite sonuçları kullanılarak Arrhenius denkleminde reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Katalizörün ömrü ve aktivite kaybı tekrarlanabilirlik testleri ile hesaplanmıştır. Yerinde hidrojen üretimi için Zn²⁺/EDTA-2Na açma kapama sistemi test edilmiştir. Aktivite testleri boyunca optimum koşullar belirleninceye kadar bütün testlerde sıcaklık 30°C, yakıt miktarı 1 mmol DMAB, katalizör miktarı 0,005 mmol (eş değer destekli ağırlık 33,69 mg katalizör) olarak sabit tutulmuştur.

7.1. Katalitik Aktivite Testleri

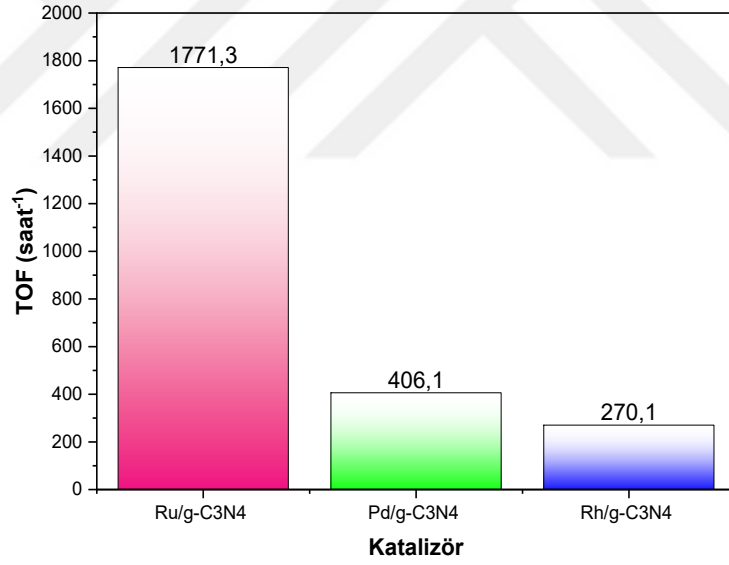
7.1.1. DMAB Hidrolizi İçin Mono Metalik Katalizörlerinin Aktivite Testleri

Aktivite testlerine ilk olarak g-C₃N₄ desteği için soy metal seçimiyle başlanmıştır. Bunun için Pd, Rh ve Ru soy metali ile, Pd/g-C₃N₄, Rh/g-C₃N₄ ve Ru/g-C₃N₄ katalizörleri sentezlenmiş ve katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Katalizörler için metal yüklemesi %1,5 mg metal olacak şekilde sentezlenmiştir.

Aktivite test sonuçları, zamana karşı hidrojen üretimi **Şekil 7.1**'de ve TOF değerleri **Şekil 7.2**'de verilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki en yüksek aktivite 1771 saat⁻¹ TOF değeri ile monometalik katalizör Ru/g-C₃N₄ gözlenmiştir. Bimetalik katalizör çalışmaları için ana metal olarak rutenyum seçilmiştir. g-C₃N₄ desteği, DMAB hidroliz reaksiyonu için herhangi bir aktivite göstermemiştir.



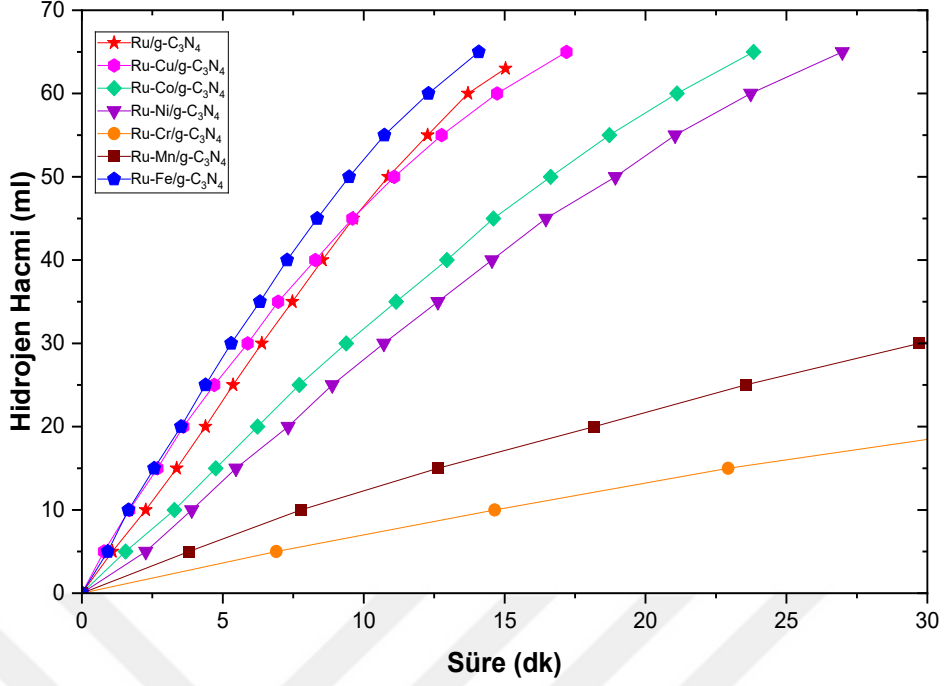
Şekil 7.1: Mono metalik katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları.



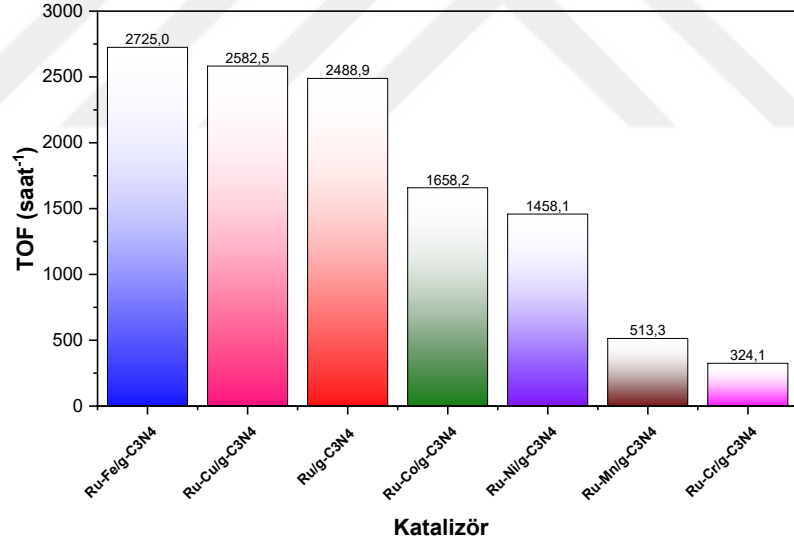
Şekil 7.2: Mono metalik katalizörlere ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.

7.1.2. Ru/g-C₃N₄ ve Ru-M/g-C₃N₄ Katalizörlerinin Aktivite Testleri

Soy metallilerin yüksek maliyetli ve sınırlı olması nedeniyle yapıya soy olmayan geçiş metalleri eklenerek maliyet düşürülür ve aktivite artırılabilir. Bu amaçla aktif olduğu belirlenen Ru/g-C₃N₄ katalizör bazı geçiş metalleri eklenmiş ve aktiviteleri test edilmiştir. Bu testler için Ru/g-C₃N₄, Ru-Cu/g-C₃N₄, Ru-Co/g-C₃N₄, Ru-Fe/g-C₃N₄, Ru-Ni/g-C₃N₄, Ru-Mn/g-C₃N₄, Ru-Cr/g-C₃N₄ katalizörleri hazırlanmıştır. Her bir katalizördeki Ru yüklemesi %1,5 olarak sabit tutulmuştur. Geçiş metalinin miktarı molce Ru yüklemesine karşılık gelen mol miktarına eşittir. Reaksiyon parametreleri sıcaklık 30°C, yakıt miktarı 1 mmol DMAB, katalizör miktarı 0,005 mmol (33,69 mg katalizör) olarak sabit tutulmuştur. Aktivite test sonuçları, zamana karşı hidrojen üretimi olarak **Şekil 7.3**'te ve katalizörlerin TOF değerlerinin karşılaştırması olarak **Şekil 7.4**'te verilmiştir. Aktivite test sonuçlarına göre aktivite sıralaması Ru-Fe/g-C₃N₄> Ru-Cu/g-C₃N₄> Ru/g-C₃N₄> Ru-Co/g-C₃N₄> Ru-Ni/g-C₃N₄> Ru-Mn/g-C₃N₄> Ru-Cr/g-C₃N₄ şeklinde olmuştur. Ru-Fe/g-C₃N₄ ve Ru-Cu/g-C₃N₄ katalizörleri Ru/g-C₃N₄ monometalik katalizöründen daha yüksek aktivite sergilemiştir. Bu iki katalizörün TOF değerleri birbirine yakın olsa da Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörü Ru-Cu/g-C₃N₄ katalizörüne göre daha avantajlıdır. Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörü, Ru-Fe/g-C₃N₄ monometalik katalizörüne göre %10 daha fazla aktivite göstermiştir. Ek olarak literatürde DMAB hidrolizi için bildirilen Fe atomunu ikincil metal olarak içeren sadece bir katalizör [88] bulunmaktadır ve Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörü bu katalizör ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir TOF değerine (2725 saat⁻¹) ulaşmıştır. Ayrıca Fe metali, yeryüzünde en çok bulunan geçiş metalidir ve diğer geçiş metallerine daha düşük maliyetlidir.



Şekil 7.3: Bimetalik katalizörlerin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

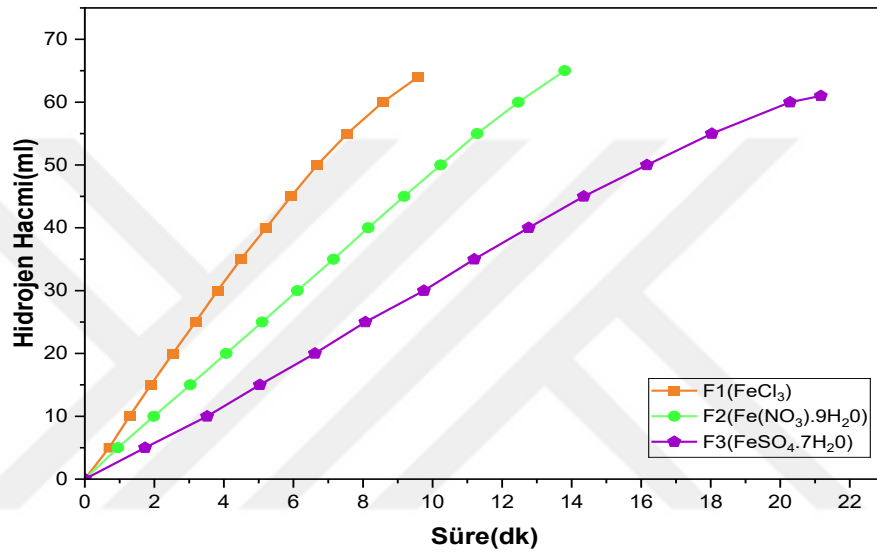


Şekil 7.4: Bimetalik katalizörlere ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.

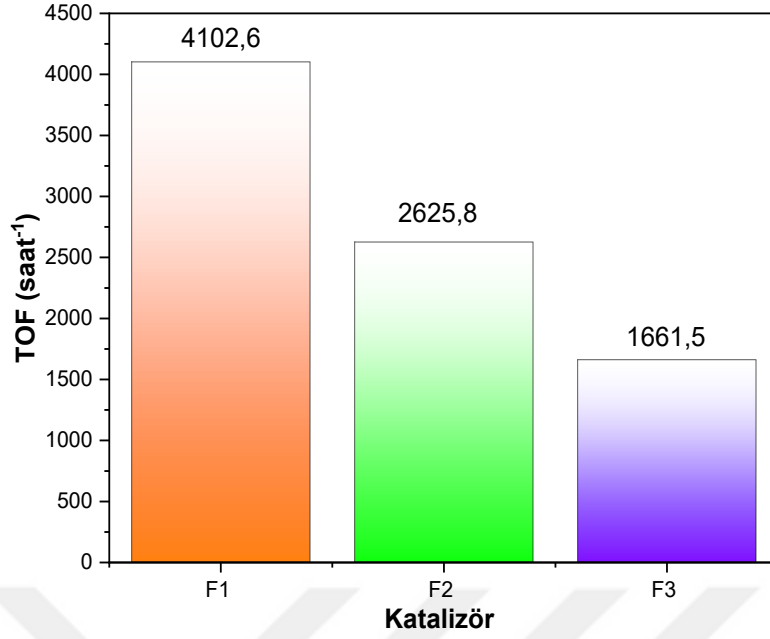
7.1.3. Ru-Fe/g-C₃N₄ Katalizöründe Fe Metal Öncül Seçiminin Katalitik Aktiviteye Etkisi

Katalizör sentezinde aktiviteyi etkileyen diğer bir parametre ise metal öncül seçimidir. Literatürde farklı metal tuzları kullanılarak, katalizörün aktivitesinin incelendiği çalışmalar mevcuttur [109], [110], [36], [111]. Bu çalışmalar gösteriyor ki metal öncül

seçimi katalizörün boyutunu, şeklini, faz ve yüzey alanını etkilemektedir. Bu çalışmada aktif katalizör belirlenmiş ve katalitik aktivitenin en yüksek olduğu metal öncülü araştırılmıştır. Destekleyici metal yani Fe için farklı metal tuzları kullanılarak Ru-Fe/g-C₃N₄ sentezi yapılmıştır. Üç farklı metal öncülü denenmiştir. Bu metal öncülleri FeCl₃, Fe (NO₃).9H₂O VE FeSO₄.7H₂O metal tuzlarıdır. Farklı demir öncülleri ile sentezlenen katalizörlere ait aktivite sonuçları Şekil 7.5'te katalizörlerin TOF değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.5: Farklı Fe metal öncülleri ile hazırlanmış Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerinin aktivite karşılaştırılması.



Şekil 7.6: Farklı Fe metal öncülleri ile hazırlanmış Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerine ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.

FeCl₃ metal tuzu ile sentezlenen Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörü, Fe (NO₃).9H₂O ile sentezlenene göre yaklaşık 1,5 kat, FeSO₄.7H₂O ile sentezlenene göre ise 2,5 kat daha aktif olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, farklı metal tuzları ile Fe atomunun oksidasyon durumundaki değişimdir. Ayrıca sentez çözeltisindeki iyon çeşitliliği FeCl₃ tuzu ile daha düşüktür, dolayısıyla ortamda çok fazla iyonun olmaması indirgenmeyi hızlandırdığı düşünülmektedir. Böylece katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin arttığı söylenebilir.

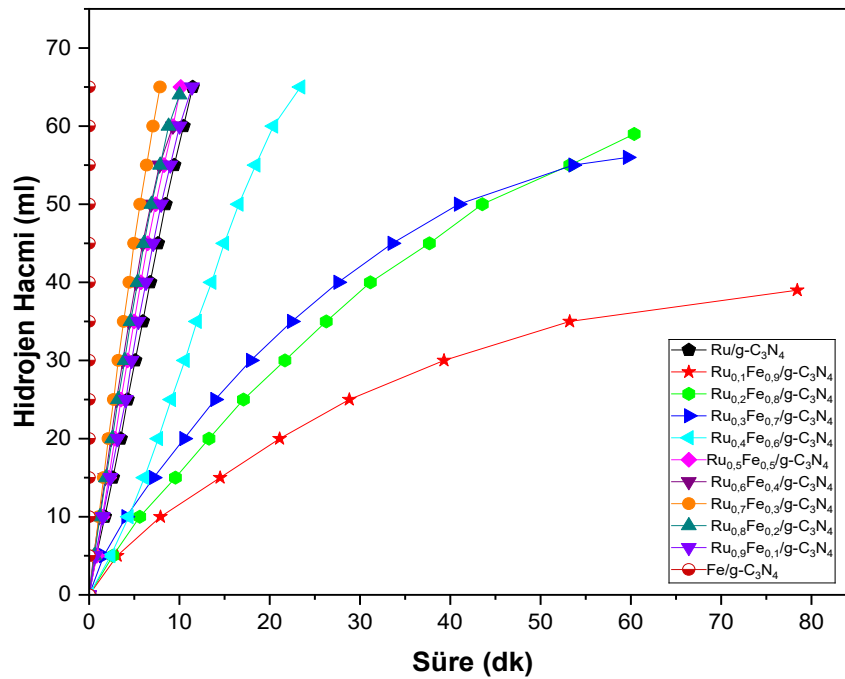
7.1.4. Ru-Fe/g-C₃N₄ Katalizöründe Ru:Fe Stokiyometrik Oranının Aktivite Üzerindeki Etkisi

Parçacık boyutu, şekli, fazı, katalizör yapısını ve katalizör destek etkileşimi stokiyometriden etkilenebilir. Bunun sonucunda katalizörün aktivitesinde değişim gözlemlenir. Stokiyometrinin Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizöründeki etkisini gözlemleyebilmek ve sinerjik etkinin en yüksek olduğu oranı belirlemek için 11 farklı stokiyometrik orana sahip katalizör sentezlenmiş ve test edilmiştir. Bu katalizörler sırasıyla Ru₁-Fe₀/g-C₃N₄, Ru_{0,1}-Fe_{0,9}/g-C₃N₄, Ru_{0,2}-Fe_{0,8}/g-C₃N₄, Ru_{0,3}-Fe_{0,7}/g-C₃N₄, Ru_{0,4}-Fe_{0,6}/g-C₃N₄, Ru_{0,5}-Fe_{0,5}/g-C₃N₄, Ru_{0,6}-Fe_{0,4}/g-C₃N₄, Ru_{0,7}-Fe_{0,3}/g-C₃N₄, Ru_{0,8}-Fe_{0,2}/g-C₃N₄, Ru_{0,9}-Fe_{0,1}/g-C₃N₄, Ru₀-Fe_{1,0}/g-C₃N₄ bimetalik katalizörleridir. Sentez

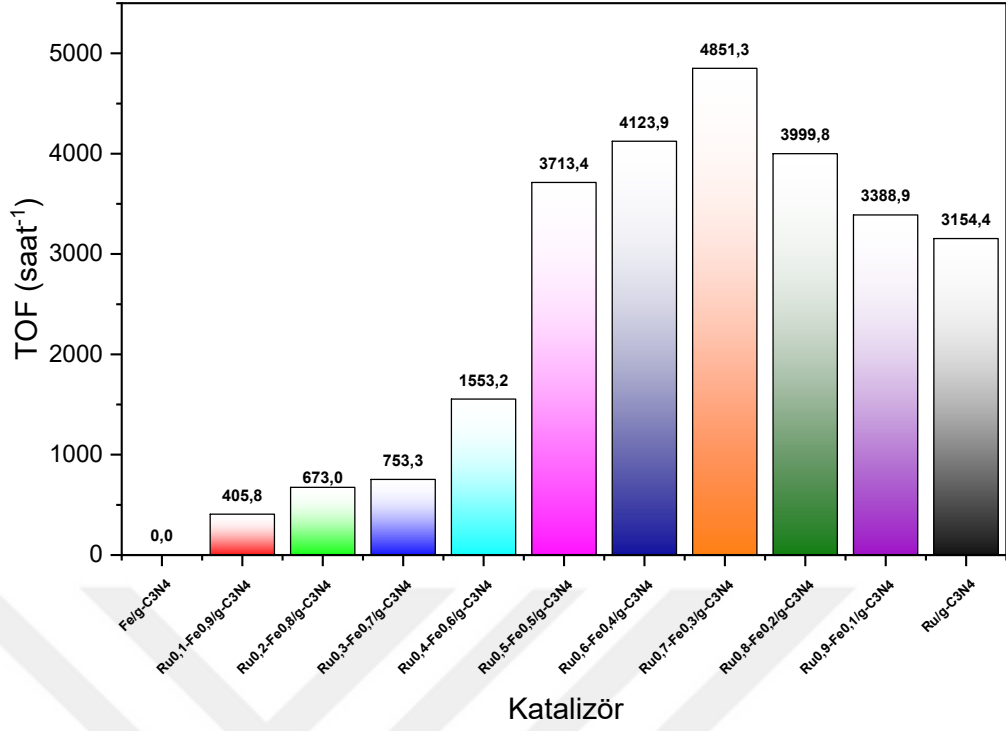
parametreleri **Tablo 7.1**'de belirtilmiştir. Katalizörlerin zamana karşı hidrojen üretimi **Şekil 7.7**'de ve TOF değerleri **Şekil 7.8**'de verilmiştir.

Tablo 7.1: Stokiyometrik çalışmalardaki katalizörlerin sentez parametreleri.

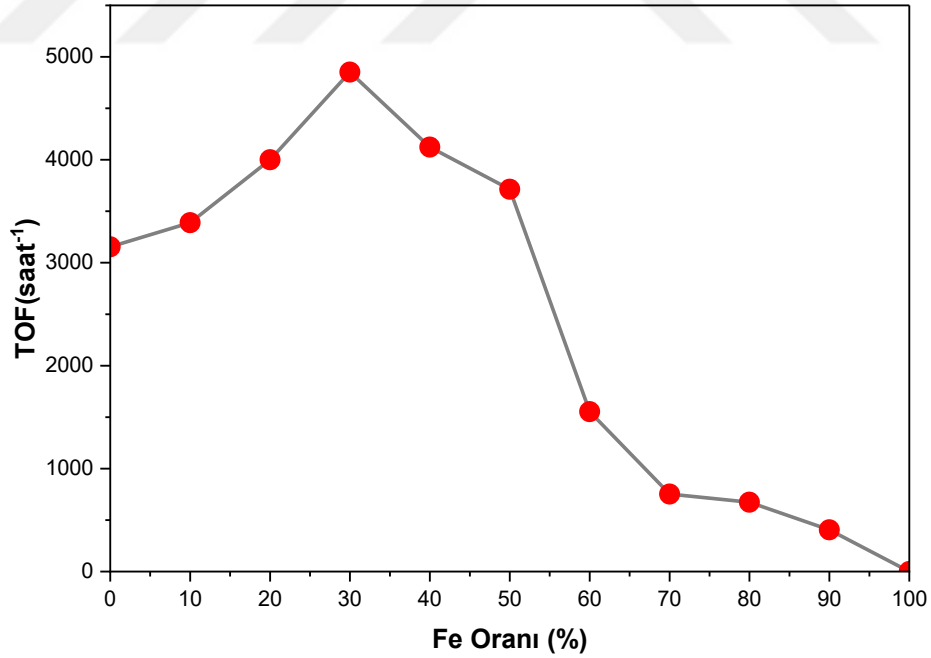
Katalizör	Stokiyometrik Oran	Ru (mg)	Fe (mmol)	Fe (mg)	Toplam metal ağırlığı (mg)	g-C ₃ N ₄ ağırlığı (mg)
Ru/g-C ₃ N ₄	1:0	1,5	0,000	0,000	1,500	98,500
Ru _{0,1} -Fe _{0,9} /g-C ₃ N ₄	0,1:0,9	1,5	0,134	7,459	8,959	91,041
Ru _{0,2} -Fe _{0,8} /g-C ₃ N ₄	0,2:0,8	1,5	0,059	3,315	4,815	95,185
Ru _{0,3} -Fe _{0,7} /g-C ₃ N ₄	0,3:0,7	1,5	0,035	1,934	3,434	96,566
Ru _{0,4} -Fe _{0,6} /g-C ₃ N ₄	0,4:0,6	1,5	0,022	1,243	2,743	97,257
Ru _{0,5} -Fe _{0,5} /g-C ₃ N ₄	0,5:0,5	1,5	0,015	0,829	2,329	97,671
Ru _{0,6} -Fe _{0,4} /g-C ₃ N ₄	0,6:0,4	1,5	0,010	0,553	2,053	97,947
Ru _{0,7} -Fe _{0,3} /g-C ₃ N ₄	0,7:0,3	1,5	0,006	0,355	1,855	98,145
Ru _{0,8} -Fe _{0,2} /g-C ₃ N ₄	0,8:0,2	1,5	0,004	0,207	1,707	98,293
Ru _{0,9} -Fe _{0,1} /g-C ₃ N ₄	0,9:0,1	1,5	0,002	0,092	1,592	98,408
Fe / g-C ₃ N ₄	0:1	0,0	0,027	1,500	1,500	98,500



Şekil 7.7: Farklı stokiyometrik oranlarda sentezlenen Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörüne ait aktivite test sonuçları.



Şekil 7.8: Farklı stokiyometrik oranlarda sentezlenen Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörüne ait TOF değerlerinin karşılaştırılması.



Şekil 7.9: Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizöründe Fe oranının katalitik aktiviteye etkisi.

Katalizörlerin sentezinde Rutenyum miktarı sabit tutularak Fe miktarı Ru mol miktarına oranı olarak değiştirilmiştir. Şekil 7.7’de ve Şekil 7.8’de görüldüğü üzere

Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörleri arasında en yüksek katalitik aktivite 4851 saat⁻¹ TOF değeri ile Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörüne aittir. Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün H₂ üretiminde mükemmel sinerjik etki göstermiştir.

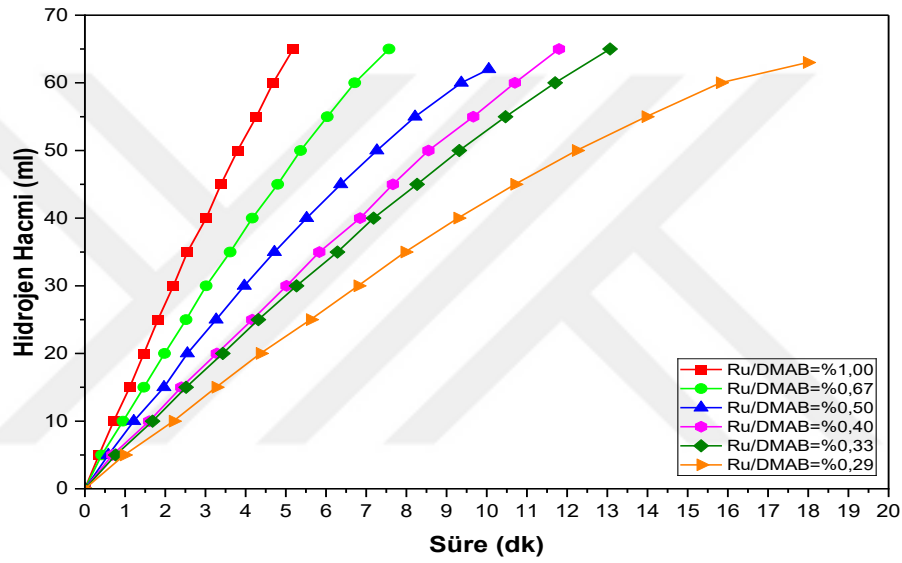
Şekil 7.9, Fe oranının katalitik aktiviteye etkisini göstermektedir. Ru mol oranı %70, Fe %30 oluncaya kadar sinerjik etki lineer olarak artmıştır. Fe mol oranının Ru-Fe/g-C₃N₄ bimetalik katalizörde, Ru monometalik katalizörden daha iyi aktivite göstermesi için en fazla %50 oranında olması gerekmektedir. Bu oranın üzerinde Fe yüklemesi katalizörün aktivitesini azalmıştır. Bunun nedeni, Ru ve Fe metali g-C₃N₄ desteğine eklendikten sonra aktif metal nanopartiküller destek üzerinde biriktikçe toplam gözenek sayısı gittikçe azalır. %50 Fe mol oranının üzerinde çıktıkça Fe parçacıkları g-C₃N₄ gözeneklerinde boşluk alanını kısmen işgal eder. Bu da gözenek boyutunu azaltır. g-C₃N₄ desteğinin gözenekli yapısına yüksek miktarda metal öncüllerinin difüze edilmesi durumunda, Ru ve Fe türlerinin parçacık boyutunun, aglomerasyonları nedeniyle önemli ölçüde artabilmesi mümkündür. Alternatif olarak, Hidrojen üretimindeki azalma, Ru parçacıklarının değişen yüzey özelliklerinden kaynaklanıyor olabilir, çünkü Ru parçacıkları demir oksitler (FeO_x) tarafından kısmen bloke edilebilir. Fe içeriğinin artmasıyla, düzgün dağılmış FeO_x türlerinin sayısı artmış, bu da Ru parçacıklarının yüzeyini bloke etme olasılığını artırması ve bunun sonucunda aktif bölgelerin azaltılmasıyla DMAB'ın düşük adsorpsiyonuna yol açmış olabilir. Özetle %50 mol oranından fazla g-C₃N₄ üzerinde immobilize edilen aşırı demirin muhtemelen demir nanopartiküllerinin toplanmasına yol açmasından kaynaklı homojen dağılımını engellemesi ve hidroliz için aktif alanları azaltması ile açıklanabilir. Bu da aktivitenin düşmesine neden olur [112], [113].

7.2. Optimizasyon testleri

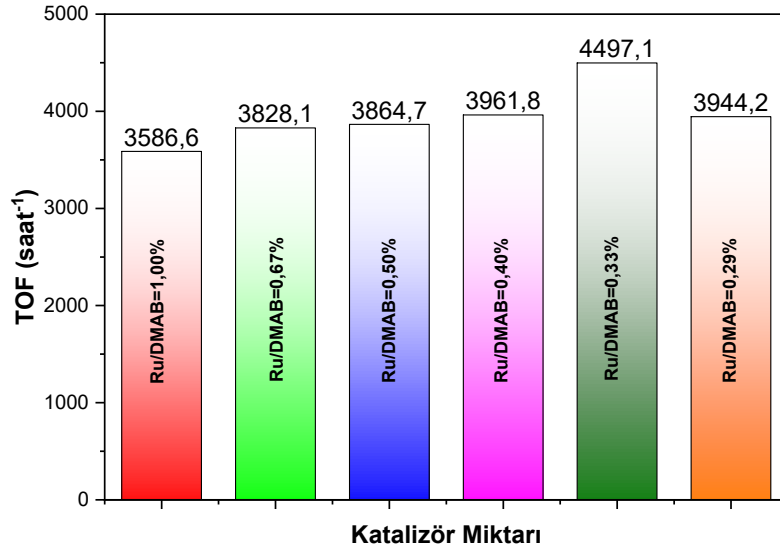
DMAB'nin Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü varlığında hidrolitik dehidrojenasyonunun reaksiyon kinetiğini anlamak için hidroliz deneyleri sırasıyla katalizör molar oranı, yakıt molar oranı, NaOH konsantrasyonunu ve reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Arrhenius denkleminde dayanarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

7.2.1. Ru:DMAB Molar Oranının Optimizasyonu

DMAB'ın $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü varlığında hidroliz reaksiyon kinetiğini anlamak için ilk önce hidroliz deneyleri sırasıyla farklı Ru konsantrasyonlarında bir dizi test yapılmıştır. DMAB mol miktarı bu testlerde 1mmol olarak sabit tutulmuştur. Ru:DMAB molar oranı %1 ila %0,29 arasında değiştirilerek Katalizör mol miktarının hidrojen üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aktivite test sonuçları Şekil 7.10'da zamana karşı hidrojen üretimi şeklinde verilmiştir. Elde edilen TOF değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.11'de verilmiştir.



Şekil 7.10: Ru/DMAB farklı molar oranlarındaki optimizasyon aktivite karşılaştırılması.



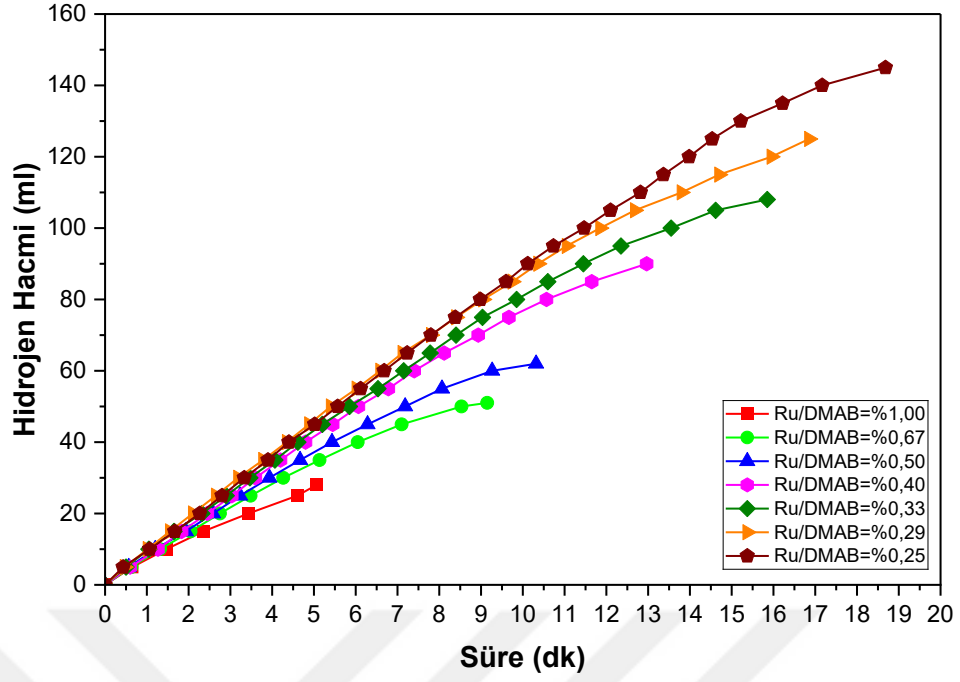
Şekil 7.11: Katalizör miktarının TOF değerlerinin karşılaştırılması.

Ru:DMAB mol oranlarındaki farklılıklar katalizör yapısından ziyade, sentez sonrası uygulanan hidroliz reaksiyon ortamı koşullarıyla ilişkilidir. Bu testler, katalizör performansının anlaşılmasının yanı sıra cihaz tasarımı açısından da yol gösterici olabilecek veriler elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Katalizör yapısında doğrudan bir değişiklik olmamasına rağmen, katalitik aktivitelerin Ru:DMAB molar oranına bağlı olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. **Şekil 7.10** incelendiğinde katalizör mol miktarı arttıkça, hidroliz reaksiyonunu tamamlama süresi gittikçe kısalmaktadır. En yüksek katalitik aktivite, Ru:DMAB oranının%0,33 olduğunda gözlenmiştir. Zamana karşı hidrojen üretimi (**Şekil 7.10**) katalizörün miktarının hidroliz ortamında artması aktif bölgeleri artırarak reaksiyon süresi kısalmıştır. **Şekil 7.11**'de TOF değerlerinin karşılaştırılmasına bakıldığında en yüksek TOF değerinin Ru:DMAB oranı %0,33 olduğunda gözlenmiştir. Bu durum, düşük katalizör miktarına karşılık daha yüksek miktarda DMAB kompleksinin yer almasıyla açıklanabilir; böylece katalizörün daha geniş aktif yüzey alanları en etkin şekilde kullanılmakta ve bu da doğal olarak TOF değerini artırmaktadır.

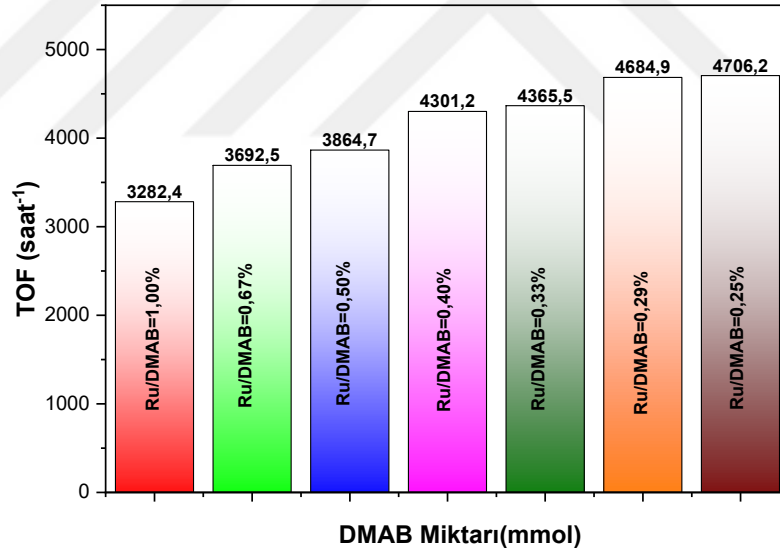
Daha yüksek miktarda katalizör kullanımı aktif bölgelerin artmasına neden olarak reaksiyonu hızlandırır. Ancak en yüksek TOF değeri ve Ru metalinin maliyeti göz önüne alındığında Ru:DMAB %0,33 en yüksek TOF değeri 4491 saat⁻¹ ile optimum yakıt oranı olarak belirlenmiştir.

7.2.2. DMAB:Ru Molar Oranının Optimizasyonu

DMAB'nin Ru_{0.70}-Fe_{0.30}/g-C₃N₄ katalizörü varlığında hidroliz reaksiyon kinetiğini anlamak için hidroliz deneylerine farklı DMAB konsantrasyonları test edilerek devam edilmiştir. Aktivite test sonuçları **Şekil 7.12**'de ve TOF değerlerinin karşılaştırılması **Şekil 7.13**'te verilmiştir. Ru:DMAB molce oranı %1,0 ile %0,25 arasında farklı oranlarda test edilmiştir. Bu test serisinde yalnızca yakıt (DMAB) konsantrasyonu değiştirilmiş, Ru konsantrasyonu 0,005 mmol olarak, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, reaksiyon hacmi 5 ml, karıştırma hızı 700 rpm olarak sabit tutulmuştur. **Şekil 7.12**'de görüleceği üzere en yüksek hidrojen üretimi doğal olarak 2 mmol DMAB yani DMAB/Ru oranının (DMAB:Ru) en fazla olduğu oranda elde edilmiştir. TOF değeri TOF değeri Ru:DMAB oranı azaldıkça yükselmiştir. Katalizör miktarının sabit olduğu düşünüldüğü yakıt miktarı azaldıkça TOF değerinin artması olağan bir sonuçtur. Çünkü reaksiyon ortamında yakıt azaldıkça aktif bölge başına daha az katalizlenecek reaktant bulunmaktadır. Bu da reaksiyonun hızlı gerçekleşmesini sağlar. DMAB konsantrasyonunun artırılması yakıt çözeltisindeki gravimetrik hidrojen konsantrasyonunun yüksek olmasını sağlar. Ancak yakıt çözeltisinin viskozitesini artmasına hem de reaksiyon ilerledikçe daha fazla yan ürünün oluşmasına neden olacağı için DMAB konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekmektedir. Yan ürün ve viskozite arttıkça DMAB'ın katalizör yüzeyine kütle transferi zorlaşır. Bu da aktivitenin azalmasına neden olur. **Şekil 7.13**'te görüleceği gibi Ru:DMAB %0,25 (DMAB mol miktarı: 2mmol) ve %0,29 (DMAB mol miktarı: 1,75 mmol) konsantrasyonlarının aktivite sonuçları birbirine çok yakındır. 2 mmol konsantrasyonunun üzerine çıkılabilsydi aktivitenin ya aynı kalacağı ya da azalabileceği öngörülebilmektedir. Bu iki değer birbirine bu kadar yakın olması bu öngörüü desteklemektedir. Optimum yakıt konsantrasyonu ve Ru konsantrasyonunun belirlenmesinde optimizasyon testlerinin tamamını incelemek gerekir. Yakıt miktarının sabit tutulup katalizör oranlarının değiştirildiği, Katalizör miktarının sabit tutulup, Yakıt konsantrasyonlarının değiştirildiği testlerde aynı orana ait en yüksek TOF değeri 0,0033 mmol Ru (1mmol DMAB) ve 1,50 mmol DMAB (0,005 mmol Ru) olarak belirlenmiştir. Sonraki deneylerde Katalizör konsantrasyonu 0,0033 mmol Yakıt konsantrasyonu 1 mmol olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 7.12: DMAB/Ru farklı molar oranlarındaki optimizasyon aktivite karşılaştırılması.



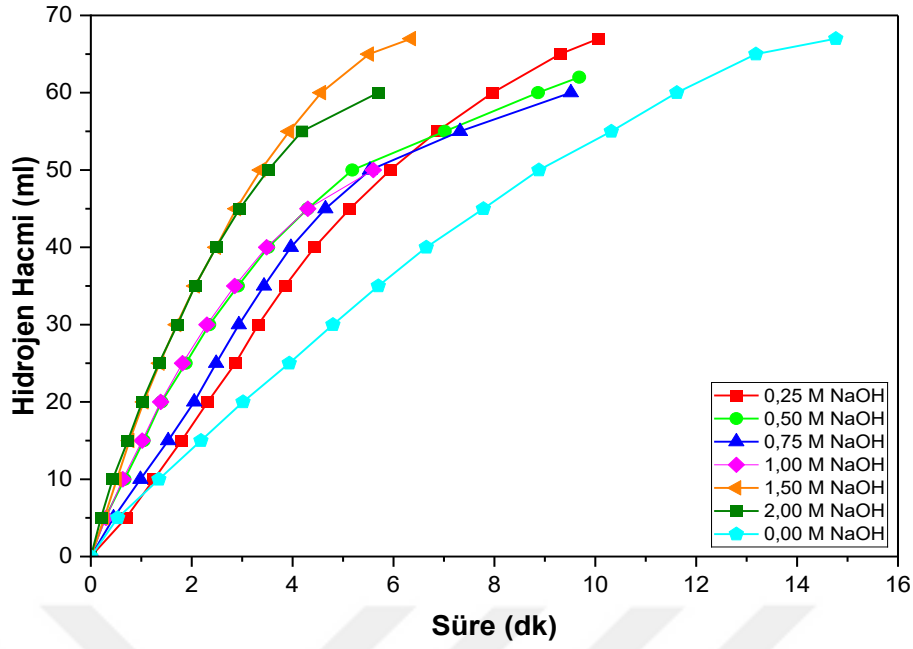
Şekil 7.13: DMAB/Ru farklı molar oranlarındaki optimizasyon aktivite karşılaştırılması.

7.2.3. NaOH Molar Oranının Optimizasyonu

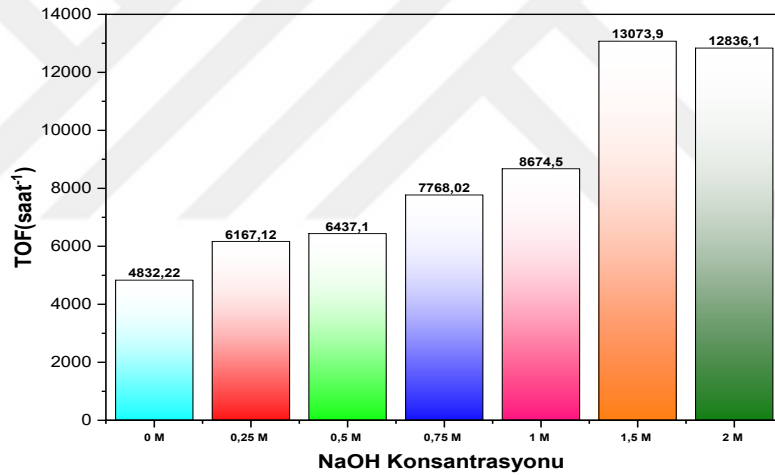
DMAB hidroliz reaksiyonunda , ortamın pH'ının önemli bir faktör olduğu ve bu nedenle hidroliz reaksiyonunun çeşitli miktarlarda NaOH içeren sulu bir çözeltide gerçekleştirildiği bildirilmiştir [89], [90].DMAB hidrolizi genellikle Ru, Pd, Ni, Co

vb. dahil olmak üzere çeşitli katalizörlerin varlığında bazik bir ortamda gerçekleştirildiğinden, DMAB hidrolizi için optimum koşulları belirlemek amacıyla, ortamın NaOH konsantrasyonunu değiştirerek farklı NaOH çözeltilerinde DMAB hidrolizi gerçekleştirilmiştir, NaOH konsantrasyonunun DMAB hidrolizi için çoklu rol oynaması beklenmektedir. Uygun miktarda NaOH, katalitik aktivite için kritik öneme sahiptir ve DMAB'ın sulu çözeltideki stabilitesini sağlarken, eklenen aşırı miktarda NaOH reaksiyon çözeltisinin alkalinitesini ve viskozitesini artırarak katalitik sistemlerde kütle transfer hızını geciktirir.

DMAB hidroliz Denklem (4.4)'te olduğu gibi, hidroliz reaksiyonunda hidrojen gazını 1 molü sudan gelir 0 M NaOH ile bile, DMAB çözeltisi başlangıçta baziktir, reaksiyonun ilerlemesiyle pH kademeli olarak artar ve ortam daha bazik hale gelir. Optimum koşulları belirlemek için, 30 °C'de yakıt çözeltisi 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,50; 2 M NaOH içeren çözeltiyle hazırlandı. **Şekil 7.14**'te gösterildiği gibi, reaksiyon hızı NaOH miktarındaki artışla artar ve belirli bir konsantrasyondan sonra (1,50 M) sabit bir duruma ulaşır. 1,50 M ile 2 M NaOH kullanımı arasında önemli ölçüde bir fark görülmediği için ve reaksiyon çözeltisinin viskozitesini daha fazla yükselmemesi için optimum NaOH konsantrasyonu 1,50 M NaOH olarak belirlendi. Aktivite test sonuçları **Şekil 7.14**'te verilmiştir. Elde edilen TOF değerlerinin karşılaştırılması **Şekil 7.15**'te verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği gibi en yüksek aktivite 1,50 M NaOH konsantrasyonunda 13074 saat⁻¹ TOF değerine sahiptir. Reaksiyon ortamında NaOH eklenmesi reaksiyon süresini yarıya indirmiş, TOF değeri 2,7 kat artırmıştır.



Şekil 7.14: NaOH molar oranının katalitik aktiviteye etkisi.

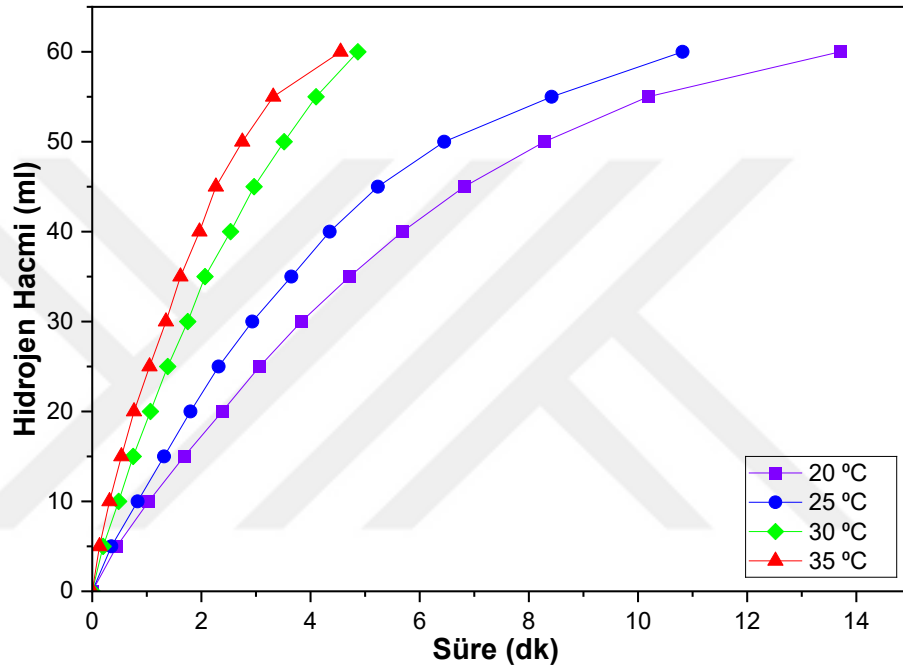


Şekil 7.15: Farklı NaOH molar oranında elde edilen TOF değerlerinin karşılaştırılması.

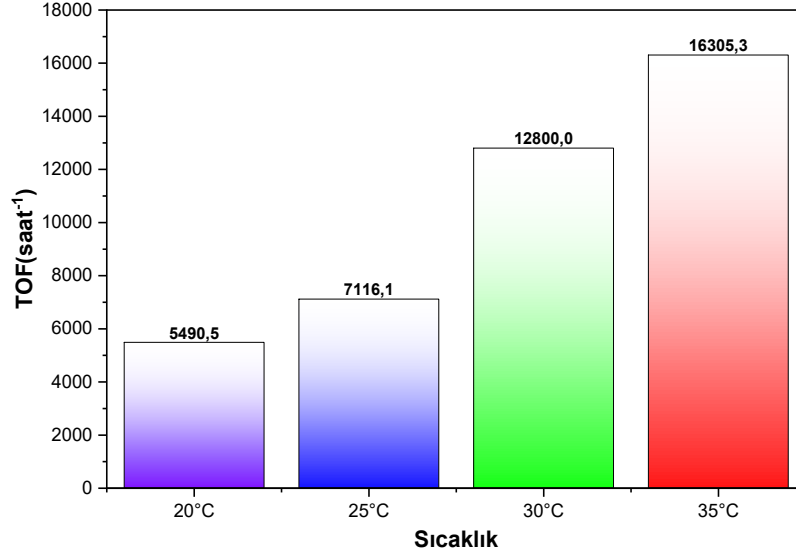
7.2.4. Sıcaklığının TOF Değeri Üzerindeki Etkisi

DMAB'nin $\text{Ru}_{0,70}\text{-Fe}_{0,30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü varlığında hidroliz reaksiyon kinetiğini anlamak için hidroliz deneylerine farklı sıcaklıklarda test edilerek devam edilmiştir. Sıcaklık artışı, her reaksiyonda belli bir hız artışına neden olur. Sıcaklık derecesindeki değişimin reaksiyon hızını değiştirmesi, reaksiyon hız sabitindeki (k) değişimle ifade edilir. Sıcaklık artarsa, Giren taneciklerin hareket hızı artar, Ortalama kinetik enerji artar ve böylece çarpışma sayısı artar. Böylelikle daha fazla reaktant ürün verebilmek için gerekli aktivasyon enerjisine ulaşır. Reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.

Beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça DMAB molekülleri ile katalizör yüzeylerinin çarpışması arttığı için sıcaklık yükseldikçe hidrojen üretim hızı artmıştır. Sıcaklığın etkisi 20-35°C (293-308K) aralığında araştırılmıştır. Sıcaklık 20°C'den 35°C'e yükseltildiğinde TOF değerinde 3 Kat bir artış gözlemlenmiştir. Aktivite test sonuçları Şekil 7.16'da ve TOF değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.17'de verilmiştir. Beklenildiği üzere en yüksek aktivite değeri 16305 saat-1 TOF değeri ile en yüksek sıcaklık 35 °C'de elde edilmiştir.



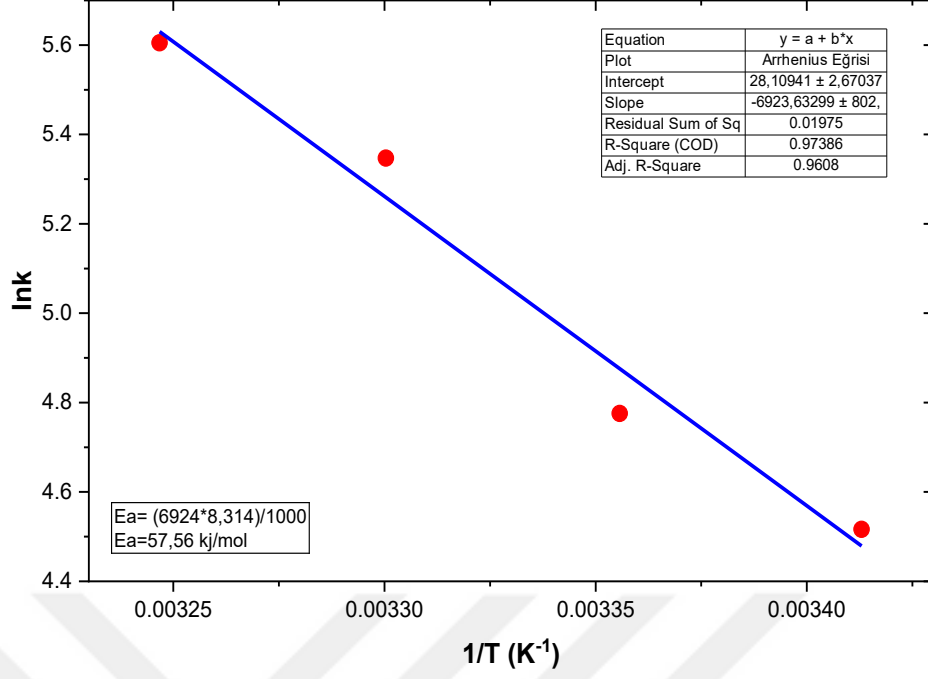
Şekil 7.16: Sıcaklığın katalitik aktiviteye etkisi.



Şekil 7.17: Farklı Sıcaklıklarda elde edilen TOF değerlerinin karşılaştırılması.

7.2.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Aktivasyon enerjisi, bir kimyasal reaksiyondaki tepkime maddelerinin, reaksiyonda ürün dönüşmesi için aşması gereken bir bariyer olarak düşünülebilir. Aktivasyon Enerjisi Arrhenius denklemi (Denklem (3.2)) ile hesaplanabilir. Van't Hoff tarafından tanımlanan kimyasal reaksiyonların hızı üzerindeki sıcaklığın etkisi, Arrhenius tarafından fiziksel temellere oturtulmuş ve bu da onun adını taşıyan ünlü denklemle sonuçlanmıştır. Bu denklem şu şekilde yazılabilir. Denklemde her iki tarafın doğal logaritması alındığında denklemin son hali Denklem (3.3)'teki gibi yazılabilir. Logaritmik k değerlerinin mutlak sıcaklığın tersi olan $1/T$ 'ye karşı çizilmesiyle elde edilen grafiğin eğimi $-E_a/R$ ye eşit olacaktır. **Şekil 7.18'**de $\ln(\text{TOF})$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği çizilmiş ve grafiğin eğimi ideal gaz sabiti ile çarpılarak hesaplanmıştır. DMAB'nin $\text{Ru}_{0,70}\text{-Fe}_{0,30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü varlığında hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi $57,56 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, literatürde verilen bazı katalizörlerden daha düşük olsa da daha düşük aktivasyon enerjisine sahip katalizörler de mevcuttur.

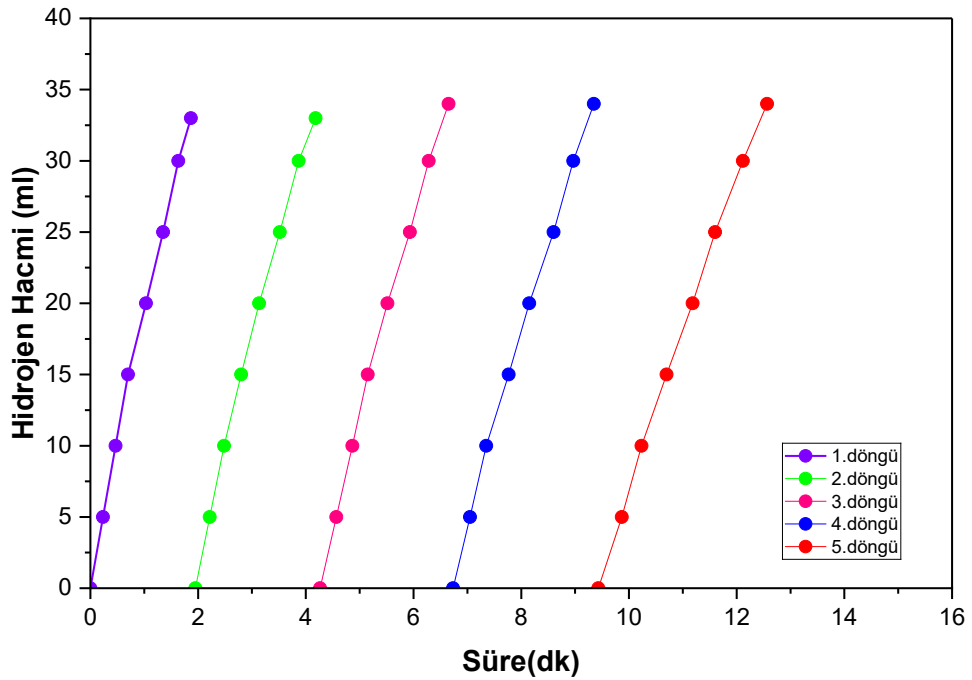


Şekil 7.18: Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

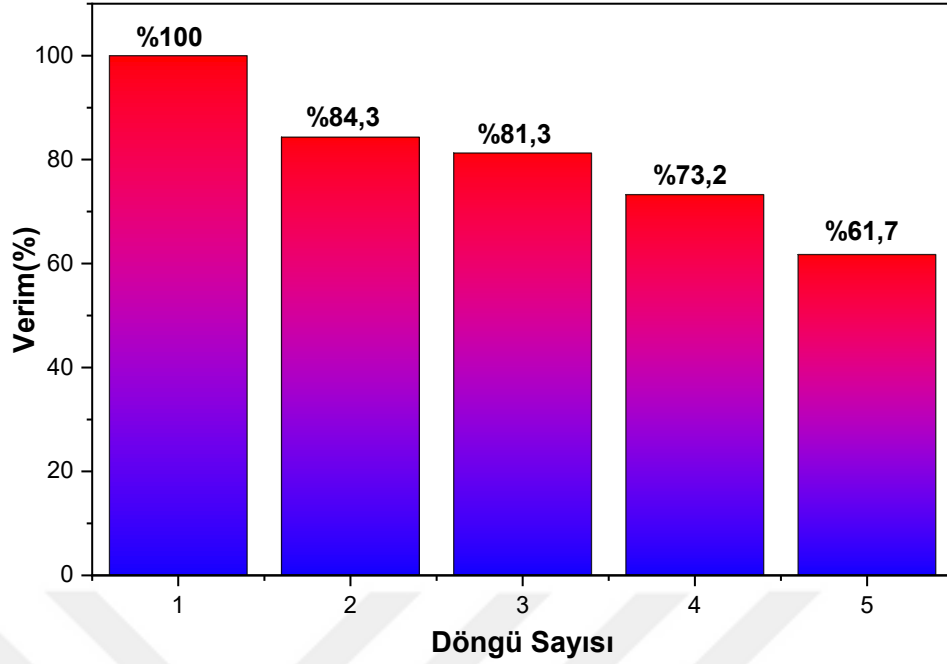
7.3. Tekrarlanabilirlik Testleri

Nanokatalizörlerin kararlılığı, kümelenme(aglomerasyon), bileşim, kristallik, şekil, boyut ve yüzey kimyası gibi belirli bir nanoyapı özelliğinin korunmasını tanımlamak için yaygın olarak kullanılır. Metal ve metal oksit esaslı malzemeler, katalitik, elektrik, optik, manyetik, mekanik ve termal özelliklerinden dolayı makro ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyutları nanoölçeğe indikçe ışığın dalga boyu boyuta göre büyür; toplam yüzey alanı/hacim oranı artar; yüzey enerjisi yükselir ve düşük koordinasyonlu yüzey atomlarının sayısı (iç atomlara göre) artar. Tüm bu boyuta bağlı özellikler, bu malzemelerin elektronik ve kristal yapısını ve sonuç olarak bileşime bağlı olarak kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkiler. Bu özellikleri tekrar kullanım açısından korumak için, bu dönüşümleri veya tanım gereği kararlılığı anlamak önemlidir. Metal nano katalizörler açısından kararlılık, kullanımdan önce, kullanım sırasında ve/veya kullanımdan sonra değerlendirilebilir, böylece element veya moleküler yapıdaki değişiklikler izlenebilir. Ru_{0.70}-Fe_{0.30}/g-C₃N₄ katalizörünün DMAB'ın hidroliz tepkimesindeki katalitik performansının ve detaylı kinetik çalışmalarının ardından hazırlanmış bu yeni katalizörünün kullanım sırasındaki kararlılığını incelenmiştir. DMAB hidroliz reaksiyonu için Ru_{0.70}-Fe_{0.30}/g-C₃N₄

bimetalik nano katalizörünün katalitik ömrü ve kararlılığı tekrarlanabilirlik deneyleriyle test edildi. Tekrarlanabilirlik deneyleri, belirlenen optimum koşullarda DMAB hidroliz reaksiyonunda $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün kararlılığını belirlemek için 5 döngü ile test edildi. Basit bir katalitik tekrarlanabilirlik deneyi şu şekilde özetlenebilir; Reaksiyonu biten bir deneyin sonunda, başlangıçta alınan DMAB çözelti miktarına eşit miktarda DMAB çözeltisi reaksiyon ortamına eklendi ve DMAB katalitik reaksiyonu yeniden başlatıldı. Bu işlem 5 kez tekrarlandı. Bu deneylerle $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü için elde edilen H_2 gazı miktarı yüzde olarak elde edildi. Bu değerler, $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nano katalizörünün yeniden kullanılabilirliği olarak hesaplanan Şekil 7.19’ da verilmiştir. Tekrarlanabilirlik test sonuçları, $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün katalitik aktivitesinin 5.döngünün sonunda neredeyse %62 oranında korunduğunu göstermiştir (Şekil 7.20). DMAB hidroliz reaksiyonu için denenen diğer rutenyum bazlı katalizörleri ve bunların TOF başlangıç değerleri ile karşılaştırıldığında, $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün diğer heterojen katalizörler arasında en yüksek TOF başlangıç değerine sahip ikinci katalizör olduğu bulunmuştur [50], [85], [16], [86]. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ desteği sayesinde katalizör yüzeyinde oluşan aktif nokta sayısının artmasının bu sonuca neden olduğu söylenebilir.



Şekil 7.19: $\text{Ru}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik testleri.



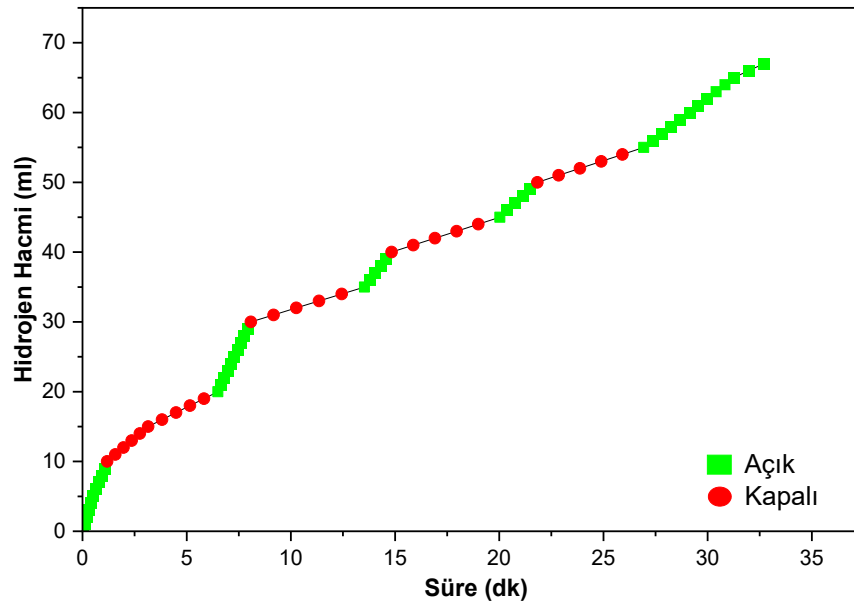
Şekil 7.20: Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik verimi.

7.4. On-Off (Yerinde Hidrojen Üretimi) Testleri

Hidrojen gazının güvenli bir şekilde üretilmesi, taşınması ve depolanması için talep üzerine hidrojen salınımını kontrol altına alınması gerekir. Talep üzerine hidrojen üretimi için pH ayarlama, sıcaklık ayarlama, foto katalizörler üzerinde ışıkla kontrol gibi farklı açma-kapama anahtarı yaklaşımları bildirilmiştir. Bunlara ek olarak farklı kimyasal açma kapama kontrol sistemleri denenmiştir. Kapama anahtarı olarak hidrojen üretimini durdurmak için Rh³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Pt⁴⁺, Ag⁺, Zr⁴⁺, K⁺, Na⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ ve Zn²⁺ gibi farklı metal katyonları, Açma anahtarı olarak yani Hidrojen üretimini tekrar devam ettirebilmek için NaNO₂, NEt₃, NH₄OH, tersiyer bütanol (BTA), üre, sodyum sitrat dihidrat (SCTD), 2-metilimidazol (2-MI), L-prolin (L-pro) ve EDTA-2Na dahil olmak üzere farklı ligandlar denenmiştir. Sonuçlara göre Zn²⁺ hariç diğer metal katyonların hidrojen üretimini durduramadığını, Ni²⁺, Rh³⁺, Pt⁴⁺, Ru³⁺, Co²⁺ ve Cr³⁺ 'nin bimetalik sinerji etkisinden dolayı H₂ oluşumunu kolaylaştırdığını ortaya koymuştur. Zn²⁺ 'nin H₂ üretimini etkili ve seçici bir şekilde durdurabildiğini ve H₂ üretiminin yalnızca Zn²⁺ iyonlarıyla mükemmel koordinasyon yeteneği nedeniyle EDTA-2Na çözeltisinin eklenmesiyle yeniden aktive edildiği rapor edilmiştir [16]. Bu açma-kapama kontrol sistemi şu şekilde çalışır: Zn²⁺ iyonlarının

katalizörlerin yüzeyine bağlandığını ve yerleştiğini ve aktif yüzey bölgelerini kapladığını ve bunun sonucunda H₂ üretiminin durdurur. EDTA-2Na'nın Zn²⁺ kationlarıyla güçlü koordinasyon yeteneği sayesinde bu aktif yüzey alanlarının yenilenmesine sağlayarak hidrojen üretiminin başlatır.

Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ bimetalik katalizörü varlığında DMAB hidroliz reaksiyonu için Zn²⁺ / EDTA-2Na açma-kapama sistemi test edilmiştir. Reaksiyon parametreleri sıcaklık 30°C, yakıt miktarı 1 mmol DMAB, katalizör miktarı 0,005 mmol (33,69 mg katalizör) olarak sabit tutulmuştur. Hidrojen üretiminin "açma-kapama" kontrolü, reaksiyon ortamına 0,01 M Zn(NO₃)₂ ve 0,01 M EDTA-2Na sulu çözeltisinin eşit molar miktarda enjekte edilmesiyle sağlandı. Reaksiyon normal olarak başlatılmıştır. 1 dakika sonunda 0,01 M Zn(NO₃)₂ enjekte edilerek durdurulmuştur. Reaksiyon 5 dakika kapatıldıktan sonra 0,01 M EDTA2Na enjekte edilerek tekrar açılmıştır. Reaksiyon kapama süresi 5 dk, açma süresi 2 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresince reaksiyon 3 kez açılıp kapatılabilmiştir. Reaksiyon boyunca Şekil 7.21'de anlaşılacağı üzere reaksiyon tamamen durdurulmamasına da önemli derecede yavaşlatılabilmiştir. Özetle, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizör varlığında DMAB hidrolizinde "açma-kapama" kontrolü Zn²⁺ / EDTA- 2Na sistemi başarılı olmuştur.



Şekil 7.21: DMAB için Zn²⁺/EDTA- 2Na açma-kapama sistemi aktivite testi.

7.5. Çalışmanın Literatüre Katkısı

DMAB hidrolizi için literatürde rapor edilen katalizörler ve katalizörlerin TOF değerleri **Tablo 7.2**'de yayın zamanına göre sıralanmıştır. Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü DMAB hidrolizi için bildirilmiş katalizörler ile kıyaslandığında literatürdeki PtRu@VC [86] katalizörden sonra en yüksek TOF değerine sahip en aktif katalizördür. Ancak iki katalizör karşılaştırıldığında Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün ikincil metalinin geçiş metali olması nedeniyle maliyet açısından daha avantajlı olduğu söylenebilir. Bu değerler göz önüne alındığında Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü yüksek aktivitesi, tekrar kullanılabilirlik oranı, maliyeti ve kolay sentezlenebilir oluşu ile diğer katalizöre göre oldukça üstün bir katalizördür.

Tablo 7.2: Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün literatürdeki yeri.

No	Yıl	Katalizör	TOF (saat ⁻¹)	Sıcaklık (K)	Ea (kJ/mol)	Kaynak
1	2007	Ni-Re-B	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[76]
2	2007	Ni-W-B	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[76]
3	2007	Ni-Mo-B	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[76]
4	2008	Pd/C	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[78]
5	2010	NiSO ₄ /Na ₂ WO ₄	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[77]
6	2010	NiSO ₄ /KReO ₄	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[77]
	2010	NiSO ₄ /Na ₂ MO ₄	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	[77]
8	2012	Ru(0) NP	500	298	92,4	[50]
9	2016	Ni-nanogel NPs	376	323	50,96	[51]
10	2018	Rh NPs@MWCNT	3010,47	298	96,83	[82]
11	2019	Ru @ PVP	2500,52	298	73,11	[85]
12	2020	PtRu @ VC	14926,2	298	37,36	[86]
13	2020	Rh _{0,63} Co _{0,37} @CTAB	8571,4	298	50,3	[45]
14	2020	Pd/NPC	2758	303	60,4	[83]
15	2021	NiPt/C	4151,7	303	39,97	[88]
16	2021	CoPt/C	3439,8	303		[88].
17	2021	CuPt/C	2589	303		[88]
18	2021	FePt/C	53,4	303		[88]
19	2021	Pt/C	578,4	303	56,34	[88]
20	2021	Co-Pd/C	3435,6	303		[84]
21	2021	Pd/C	481,2	303		[84]
22	2021	Co/MoS ₂	374,46	303	58,31	[8]

Tablo 7.2: Devamı

23	2021	Co/ZrO ₂	238,98	303		[8]
24	2021	Co/CeO ₂	154,29	303		[8]
26	2021	Co/Fe ₃ O ₄	12,32	303		[8]
27	2022	Pt/Ni(OH) ₂	7500	303	49,94	[89]
28	2022	Pt/Ni(OH) ₂ (0,3 M NaOH)	11116	303		[89]
29	2022	Pt/Co(OH) ₂	4508,93	303		[89]
30	2022	Pt/C	602,68	303		[89]
32	2022	Pt/MoS ₂	301,34	303		[89]
33	2022	Pt _{0,7} Ni _{0,3} /CNS	4955	303	31,1	[90]
34	2022	Pt _{0,7} Ni _{0,3} /CNS (0,3 M NaOH)	16,607	303		[90]
35	2022	Ni/Pd in hydrogel	96	323	34,95	[51]
36	2023	Pt/Co ₃ O ₄	23880	303	36,7	[87]
37	2023	Ru _{0,8} Ni _{0,2} /MoS ₂ (2 M NaOH)	7198,7	303	48,4	[16]
38	2023	Ru _{0,8} Ni _{0,2} /Co ₃ O ₄ (2 M NaOH)	7098	303		[16]
39	2023	Ru _{0,8} Ni _{0,2} /CeO ₂ (2 M NaOH)	6026,7	303		[16]
40	2023	Ru _{0,8} Ni _{0,2} /ZrO (2 M NaOH)	5290	303		[16]
41	2023	Ru _{0,8} Ni _{0,2} /Fe ₃ O ₄ (2 M NaOH)	1841,5	303		[16]
43	2023	Ru/MoS ₂ (2 M NaOH)	6428,6	303		[16]
44	2023	Ag/Co ₃ O ₄ -c (0,025 M NaOH)	6596	303	64,16	[114]
45	2023	Ag/Co ₃ O ₄ -c (0 M NaOH)	1372,77	303		[114]
46	2023	Ag/Co ₃ O ₄ -t	1171,88	303		[114]
47	2023	Ag/Co ₃ O ₄ -0	803,57	303		[114]
48	2023	Ag/CuO (0,025 M NaOH)	3046,88	303		[114]
49	2023	Ag/Ni(OH) ₂ (0,025 M NaOH)	2879,46	303		[114]
51	2023	Ag/NiMoO ₄ (0,025 M NaOH)	301,34	303		[114]
52	2023	Ag/CeO ₂ (0,025 M NaOH)	267,86	303		[114]
53	2024	Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄ (1,5 M NaOH)	13073,86	303	57,56	Bu çalışma
54	2024	Ru _{0,70} -Fe _{0,30} /g-C ₃ N ₄		303		Bu çalışma

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Dimetilamin boranın hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretimi için yüksek aktivite sahip ve uygun maliyetli destekli bimetalik katalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda azot ve karbon bakımından zengin, maliyet etkinliği toksik olmaması, çevre dostu bir sentez sürecine sahip ve biyouyumluluk gibi avantajlara sahip grafitik karbon nitrür destek malzemesi olarak seçilmiştir. g-C₃N₄ melamin, siyanamid ve üre gibi düşük maliyetli öncüller kullanılarak termal kondensasyon prosesi ile toplu halde kolayca sentezlenebilir. Bu çalışmada Melamin kullanılarak 520°C de g-C₃N₄ elde edilmiştir. Aktif katalizör denemelerine için Pd/g-C₃N₄, Rh/g-C₃N₄ ve Ru/g-C₃N₄ katalizörleri sentezlenerek başlanmıştır ve aktivite test sonuçlarında Ru/g-C₃N₄ katalizörü 1771 saat⁻¹ TOF değeri ile en yüksek aktiviteyi sergilemiştir. Bimetalik katalizör denemeleri için ana metal Ru olarak belirlenmiştir. Cu, Co, Fe, Ni, Mn ve Cr geçiş metalleri kullanılarak Ru/g-C₃N₄, Ru-Cu/g-C₃N₄, Ru-Co/g-C₃N₄, Ru-Fe/g-C₃N₄, Ru-Ni/g-C₃N₄, Ru-Mn/g-C₃N₄, Ru-Cr/g-C₃N₄ katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizör içeriğinde Ru metali ve geçiş metali eş molar miktarda sentezlenmiştir. Bimetalik katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçlarında Ru-Cu/g-C₃N₄ ve Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörleri, Ru/g-C₃N₄ monometalik katalizöründen daha yüksek aktivite sergilemiştir. Fe metalinin nispeten daha düşük maliyetli olması ve literatürde DMAB hidrolizi için Fe metali içeren katalizörlerin çok az sayıda olması nedeniyle çalışmalara Ru-Fe/g-C₃N₄ ile devam edilmiştir. Katalizör sentezinde Fe metali için 3 farklı metal tuzu kullanılarak aktiviteyi etkileyen bir diğer parametrenin metal öncül seçimini bir kez daha vurgulanmıştır. FeCl₃ kullanılarak sentezlenen Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörünün aktivitesi ortalama 2 kat daha fazladır.

Ru-Fe/g-C₃N₄ katalizörü için sinerjik etkinin en yüksek olduğu oranı belirlemek için katalizörde ağırlıkça Ru metali 1,5 mg olarak sabit tutularak 11 farklı Ru:Fe molar oranı denenmiştir. Ru:Fe molar oranının 70:30 olduğu Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörde mükemmel sinerjik etki gözlenmiştir. Ru/g-C₃N₄ katalizörün yapısına Ru metaline oranla molce %30, ağırlıkça %23 Fe metalinin eklenmesi aktivitenin 1,5 kat artmasını sağlamıştır. Tez çalışması kapsamında DMAB hidroliz reaksiyonu için en aktif katalizör Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ olarak tespit edilmiştir. Sonraki deneysel çalışmalarda aktif katalizörün karakterizasyonu ve Hidroliz reaksiyonu için proses optimizasyonu yapılmıştır.

Aktif katalizör belirlendikten sonra karakterizasyon çalışmaları için SEM, EDX, FT-IR, XRD, XPS, TEM, Zeta Potansiyeli Ölçümü ve DLS ölçüm teknikleri kullanılmıştır. FT-IR, Zeta potansiyeli ve DLS ölçümleri destek malzemesi g-C₃N₄'ün karakterizasyonu için kullanılmıştır. FT-IR spektrumunda g-C₃N₄ ait, üç ana absorpsiyon bölgesi açıkça gözlemlenmiştir. 2800-3500 cm⁻¹ arasındaki bölgede yer alan geniş tepe noktaları kalan =NH ve -NH₂ gruplarının bağının gerilme titreşimler, 1200 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ aralığındaki absorpsiyon bandı heterosiklik halkalar içindeki C-N bağlarının gerilme titreşimleri ve 803 cm⁻¹ 'deki karakteristik tepe, g-C₃N₄ yapısının temel yapı taşları olan triazin ve heptazin(tri-s-triazin) halkalarının eğilme titreşimleri g-C₃N₄ daha önceki çalışmalarda benzer pikler göstererek olması gerektiği gibi sentezlenmiştir. g-C₃N₄'ün yüzey yükünü araştırmak için farklı pH değerlerinde zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Ölçümlerin sonucunda izoelektronik nokta 4,5 olarak bulunmuştur. Katalizör sentezi sırasında pH değerinin 5,63 değerinde olup izoelektronik noktanın üzerindedir. Sentezler sırasında pH ayarlaması yapılmamıştır. DLS sonuçlarında Polidispersite İndeksi (PDI) değeri 0,65 olarak bulunmuştur, bu da destek malzemesinin orta derecede polidispers ve heterojen yapıda olduğu anlamına gelmektedir g-C₃N₄'ün ortalama parçacık boyutu 1,0 µm olarak ölçülmüştür. Bu sonuç g-C₃N₄'e ait TEM analiz sonuçlarına yakındır.

Aktif katalizörün Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄'in yüzey morfolojisi, element dağılımı ve kimyasal bileşimi EDS destekli SEM ile analiz edilmiştir. g-C₃N₄ düzensiz, katmanlı ve kümelenmiş farklı boyutlu pürüzlü yapılardan oluşan birbirine üzerine yığılmış tabakalara benzer bir morfolojiye sahiptir. Üzerine Fe ve Ru metallerinin yüklenmesi bu morfolojiyi büyük ölçüde değiştirmemiştir ancak yüzeyi daha pürüzlü hale getirmiştir. Ru parçacıkları homojen dağılırken, Fe nanoparçacıkları ise tabaka şeklinde yerleşmiştir. Ru oranının yüksek olduğu Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ örneği, Ru/g-C₃N₄ morfolojisine daha çok benzemektedir. Ru ve Fe parçacıkları yüzeye ve katmanlar arası boşluklara düzgünce gömülerek aglomerasyonu önlemekte, bu da katalitik aktiviteyi artırmaktadır. EDS analizlerine göre, tüm numunelerde C, N, O, B, Ru ve Fe elementleri tespit edilmiştir. g-C₃N₄ yapısında %33,23 C, %62,56 N ve %4,21 O bulunurken, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ yapısında %33,46 C, %50,81 N, %3,07 O, %1,94 Ru ve %1,02 Fe belirlenmiştir. Bu oranlar sentezde hedeflenen değerlere yakındır; küçük farklar metal oksidasyonu, yüzey heterojenliği ve hafif elementlerin zayıf sinyallerinden kaynaklanabilir.

TEM analizine göre, g-C₃N₄ yapısı katmanlıdır ve üzerine Ru ile Fe yüklendiğinde bu yapı genel olarak korunmuştur. Görsellerde koyu noktalar halinde görülen nanoparçacıklar Ru ve Fe'yi temsil etmektedir. Ru/g-C₃N₄, Fe/g-C₃N₄ ve Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerinde metal nanoparçacıkların destek yüzeyine homojen şekilde dağıldığı görülmüştür. g-C₃N₄ parçacıklarının ortalama boyutu 2,20 µm iken, Ru parçacıkları 2–4 nm, Fe parçacıkları 3,15 nm ve bimetallik Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ parçacıkları ortalama 2,70 nm boyutundadır.

XRD analizine göre, destek malzemesi g-C₃N₄ ve Ru/ g-C₃N₄, Fe/ g-C₃N₄, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörlerinin kristal yapıları incelenmiştir. Tüm numunelerde g-C₃N₄'e ait iki belirgin kırınım piki vardır. X- ışını kırınım pikleri g-C₃N₄'ün hekzagonal fazına (JCPDS Kart numarası: 87–1526) ile uyum göstermektedir g-C₃N₄'ün yapısı tri-s-triazin yapı birimlerinden oluştuğu, literatürde yaygın olarak kabul görmüştür. 27,31°'deki en yüksek pik grafitik malzemeler için aromatik sistemlerin karakteristik bir katmanlar arası yığılma (002) düzlemine karşılık gelir. 12,8°'deki zayıf kırınım piki g-C₃N₄'ün düzlemler arası yapısal tabakalaşmayı temsil eden (100) düzlemine karşılık gelir. Ru ve Fe yüklemeleri bu kırınım piki konumlarını değiştirmemiş, bu da metallerin yalnızca yüzeyde biriktiğini ve g-C₃N₄ yapısında yapısal bir değişiklik olmadığını göstermektedir. g-C₃N₄'ün kristal boyutu Debye-Scherrer denkleminde göre 2,964 nm, düzlem aralığı Bragg denklemiyle 0,326 nm olarak hesaplanmıştır. Metaller amorf yapıda olduğu ve yükleme oranı düşük (%1,5) olduğu için, XRD desenlerinde metal pikleri belirgin şekilde gözlemlenmemiştir. Ancak metal yüklemesi sonrası, g-C₃N₄'e ait karakteristik piklerin şiddeti azalmış, bu da yüzeyde bazı değişimlerin olduğunu düşündürmektedir.

Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün yüzey kimyasal bileşimi ve elektronik yapısı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. XPS analizine göre, Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün yüzeyinde Ru, Fe, C ve N elementleri tespit edilmiştir. C 1s spektrumunda, 284.7 eV ve 288.0 eV'deki tepeler sırasıyla C–C ve N–C=N bağlarına karşılık gelir. N 1s spektrumunda, 398.7, 399.7 ve 401.1 eV'deki üç tepe, triazin/heptazin halkarındaki azot ve yüzey amino gruplarını (N–H) temsil eder. Ru 3d sinyali, C 1s ile çakıştığından Ru analizi Ru 3p bölgesinden yapılmış; 484.5 eV (3p_{3/2}) ve 465.0 eV (3p_{1/2}) pikleri, çoğunlukla Ru⁰ türlerinin varlığını göstermektedir. Fe 2p spektrumunda, 710.6 ve 712.6 eV'deki pikler Fe³⁺, 724.7 eV'deki pik Fe²⁺ türlerine karşılık gelir. Bu da Fe'nin hem Fe²⁺ hem Fe³⁺ olarak g-C₃N₄ yüzeyinde

bulduğunu gösterir. Ayrıca 530.6 eV'de gözlenen oksijen piki, kafes oksijenine işaret etmektedir.

Karakterizasyon çalışmalarının ardından katalizörün çalışma koşullarının için optimizasyon çalışmalarına başlanmıştır. Bu çalışmalar, katalizör yapısında doğrudan bir değişiklik olmamasına rağmen katalizörün performansının en etkin ve en optimum olduğu koşulları bulmaya yöneliktir. Reaksiyona giren Yakıt oranı, katalizör oranı, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı incelenmiştir. Reaksiyona giren yakıt oranı arttırıldığı üretilen hidrojen miktarı da TOF değeri de artmıştır. Reaksiyona eklenen katalizör oranına bakıldığında katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim zamanı kısalsa da en yüksek aktivite değeri Ru/DMAB molar oranı %0,33 olduğunda gözlemlenmiştir. Yakıt miktarının sabit tutulup katalizör oranlarının değiştirildiği, Katalizör miktarının sabit tutulup yakıt konsantrasyonlarının değiştirildiği testlerde aynı orana ait en yüksek TOF değeri 0,0033 mmol Ru (1mmol DMAB) ve 1,50 mmol DMAB (0,005 mmol Ru) olduğu için optimum katalizör/yakıt (Ru: DMAB) oranı %0,33 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon ortamını bazik bir hale getirmek katalitik aktiviteyi artırabilir. Reaksiyon ortamını bazik hale getirmek için NaOH kullanılmıştır. Ancak NaOH konsantrasyonunun optimize edilmesi gereklidir. Çünkü aşırı NaOH konsantrasyonu reaksiyon çözeltisinin viskozitesine artırarak kütle transferini geciktirir. Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörünün 0 M NaOH konsantrasyonunda TOF değeri 4832 saat⁻¹ iken, NaOH konsantrasyonu 1,5 M olduğunda TOF değeri 13074 saat⁻¹ değerine ulaşmıştır. 1,5 M NaOH konsantrasyonundan sonra bu değer önemli ölçüde değişmemiştir. Bundan dolayı optimum NaOH konsantrasyonu 1,5 M olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar, Ru/DMAB molar oranı %0,33 (0,0033 mmol katalizör, 1 mmol yakıt) ve 1,5 M NaOH konsantrasyonudur. DMAB'ın hidrolitik dehidrojenasyonu için aktivasyon enerjisinin Optimum koşullarda 20-35°C sıcaklık aralığında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttığında beklenildiği doğal olarak katalizör aktivitesi artmaktadır. DMAB'nin Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü varlığında hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 57,56 kJ/mol olarak bulunmuştur. Katalizörün stabilitesinin ve dayanıklılığın test edilmesi için tekrarlanabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü birbirini takip eden beş reaksiyon döngüsü sonrasında aktivitesini %62 oranında korumaktadır. Talep üzerine hidrojen üretimi için kullanılan kimyasal açma-kapama anahtarı Zn²⁺/EDTA-2Na sistemi Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü için denenmiştir. Zn²⁺ ve

EDTA-2Na çözeltilerinin mol miktarının optimize edilmesiyle Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü varlığında DMAB hidrolizinde Zn²⁺/EDTA-2Na sistemi başarılı olabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışması geliştirilmiş olan Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü ile “Dimetilamin boranın hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretimi için yüksek aktivite sahip ve uygun maliyetli destekli bimetalik katalizör geliştirilmesi” amacına ulaşmıştır. Ancak çalışmanın akademik açıdan geliştirilmesi ile gelecekte yürütülecek araştırmaların niteliğinin artırılmasına katkı sağlamak amacıyla bazı öneriler sunulmuştur. Bu tez kapsamında sentezlenen g-C₃N₄ destek malzemesi ile Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörüne ilişkin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizleri ve Metal öncül seçiminin katalitik aktivite üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılması ve açıklanabilmesi için yapılması planlanan karakterizasyon çalışmaları, bazı teknik sorunlar ve zaman kısıtları nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Ancak, katalitik performans üzerinde önemli etkileri bulunan bu karakterizasyon çalışmalarının ilerleyen süreçte tamamlanması planlanmakta olup, tezden üretilecek olası bilimsel yayınlarda kapsamlı şekilde sunulacaktır. Çalışmalar boyunca sabit tutulan katalizör ve destek sentez parametrelerinin aktiviteye etkisi incelenebilir. Örneğin, Destek malzemesi g-C₃N₄ sentezinde daha yüksek sıcaklıkların yapılarak aktiviteye olumlu önde katkısı olabilir. Katalizör stabilitesinin artırılması için g-C₃N₄'ün yüzey modifikasyonları yapılabilir. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik oranının yan ürünlerin reaksiyon ortamında uzaklaştırılabileceği bir sistemde daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir.

Katalizör geliştirilme çalışmalarına Ru/g-C₃N₄ monometalik katalizörü ile başlanan bu çalışmada, Fe metalinin katalizöre eklenmesiyle mükemmel sinerjik etkinin gözlemlendiği Ru_{0,70}-Fe_{0,30}/g-C₃N₄ katalizörü geliştirilmiştir ve katalitik aktivite yaklaşık 3 kat artırılmıştır. En yüksek spesifik katalitik aktivite TOF değeri 13074 saat⁻¹ olarak kaydedilmiş ve bu değer literatürdeki katalizörle kıyaslandığında ikincil metalin geçiş metal olduğu katalizör arasında en yüksek aktivite değeridir. Aktif katalizörün uzun süreli performansı tekrarlanabilirlik testleri ile test edilmiş ve beşinci döngü sonrasında aktivite %62 oranında korunmaktadır. Bu çalışma, DMAB'ın hidrolizi ile hidrojen üretimi için yüksek aktiviteye sahip ve maliyet etkin bir katalizör geliştirme yolunda önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir. Elde edilen veriler, DMAB hidrolizi ve bimetalik metal katalizör geliştirme konusunda literatüre yeni bilgiler kazandırmış ve gelecekteki araştırmalara ışık tutmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Jain, I. P., (2009), "Hydrogen the fuel for 21st century", *International journal of hydrogen energy*, 34(17), 7368-7378.
- [2] Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M., (2019)., "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation", *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15072-15086.
- [3]Jeje, S. O., Marazani, T., Obiko, J. O., Shongwe, M. B. (2024). "Advancing the hydrogen production economy: A comprehensive review of technologies, sustainability and future prospects", *International Journal of Hydrogen Energy*, 78, 642-661.
- [4]Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., Manners, I. (2009). "B–N compounds for chemical hydrogen storage", *Chemical Society Reviews*, 38(1), 279-293.
- [5]Huo, J., Zhang, K., Wei, H., Fu, L., Zhao, C., He, C., Hu, X., (2023), "A review on hydrogen production from ammonia borane: Experimental and theoretical studies", *Chinese Chemical Letters*, 34(12), 108280.
- [6]Lane, C. F., (2006), "Ammonia-borane and related NBH compounds and materials: safety aspects, properties and applications". *Safety*.
- [7]Sen, B., Kuzu, S., Demir, E., Okyay, T. O., Sen, F., (2017), "Hydrogen liberation from the dehydrocoupling of dimethylamine–borane at room temperature by using novel and highly monodispersed RuPtNi nanocatalysts decorated with graphene oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23299-23306.
- [8]Zhou, J., Meng, X., Yan, J., Liu, X., (2021), "Co/MoS₂ nanocomposite catalyzed H₂ evolution upon dimethylamine-borane hydrolysis and in situ tandem reaction", *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108691.
- [9]Zhang, L., Jia, C., Bai, F., Wang, W., An, S., Zhao, K., Sun, H., (2024), "A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) Technologies", *Fuel*, 355, 129455.
- [10] An, K., Somorjai, G. A., (2015), "Nanocatalysis I: synthesis of metal and bimetallic nanoparticles and porous oxides and their catalytic reaction studies. *Catalysis Letters*", 145, 233-248.
- [11]Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp., (2008), "Preparation of solid catalysts", *John Wiley & Sons*.
- [12] Mäki-Arvela, P., Murzin, D. Y., (2013), "Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size", *Applied Catalysis A: General*, 451, 251-281.

- [13] Ren, Y., Gong, T., Tan, S., Chen, M., Zhou, F., Lin, Y., Peng, Q., (2022), “Photocatalytic activities of g-C₃N₄, Bi₃NbO₇ and g-C₃N₄/Bi₃NbO₇ in photocatalytic reduction of Cr (VI)”, *Journal of Alloys and Compounds*, 902, 163752.
- [14] Vattikuti, S. P., Rosaiah, P., Shim, J., (2025), “Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution via Cd-Doped C₃N₄: Structural, Optical, and Charge Separation Insights”, *Ceramics International*.
- [15] Chang, F., Xie, Y., Li, C., Chen, J., Luo, J., Hu, X., Shen, J., (2013), “A facile modification of g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue”, *Applied Surface Science*, 280, 967-974.
- [16] Li, Q., Xu, F., Huang, W., Wang, Y., Wang, C., Liu, X., (2023), ““On-off” control for on-demand H₂ release upon dimethylamineborane hydrolysis over Ru_{0.8}Ni_{0.2}/MoS₂ nano hybrids”, *Inorganic Chemistry*, 62(11), 4598-4605.
- [17] Rosen, M. A., Koochi-Fayegh, S., (2016), “The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. Energy”, *Ecology and Environment*, 1, 10-29.
- [18] Younas, M., Shafique, S., Hafeez, A., Javed, F., Rehman, F., (2022), “An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges”, *Fuel*, 316, 123317.
- [19] Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G. M., (2020), “Hydrogen production for energy: An overview”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
- [20] Wang, S., Nabavi, S. A., Clough, P. T., (2023), “A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen energy*, 48(42), 15879-15893.
- [21] Ma, R., Xu, B., Zhang, X., (2019), “Catalytic partial oxidation (CPOX) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons—A review”, *Catalysis Today*, 338, 18-30.
- [22] Jaouen, N., Vervisch, L., Domingo, P., (2017), “Auto-thermal reforming (ATR) of natural gas: An automated derivation of optimised reduced chemical schemes”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3), 3321-3330.
- [23] Molino, A., Chianese, S., Musmarra, D., (2016), “Biomass gasification technology: The state of the art overview”, *Journal of energy chemistry*, 25(1), 10-25.
- [24] El-Shafie, M., (2023), “Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review”, *Results in Engineering*, 20, 101426.
- [25] Kumar, S. S., Lim, H., (2022), “An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production”, *Energy reports*, 8, 13793-13813.
- [26] Akhlaghi, N., Najafpour-Darzi, G., (2020), “A comprehensive review on biological hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(43), 22492-22512.

- [27] Nikolaidis, P., Poullikkas, A., (2017), “A comparative overview of hydrogen production processes”, *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- [28] Usman, M. R., (2022), “Hydrogen storage methods: Review and current status”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743.
- [29] Shao, H., Lyth, S. M., (2016), “Solid Hydrogen Storage Materials: High Surface Area Adsorbents”, *Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective*, 241-251.
- [30] Ivanković, A., Dronjić, A., Bevanda, A. M., Talić, S., (2017), “Review of 12 principles of green chemistry in practice”, *International Journal of Sustainable and Green Energy*, 6(3), 39-48.
- [31] Suslick, K. S., *Catalysis*, (1998), “Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology”, 5th edition, New York, J.Wiley&Sons, 356-360.
- [32] Møller, K.H., (2020), “Novel methods for synthesis of zeolites and zeolite-encapsulated metal particles”, Technical University of Denmark.
- [33] Singh, S. B., Tandon, P. K., (2014), “Catalysis: a brief review on nano-catalyst”, *J. Energy Chem. Eng*, 2(3), 106-115.
- [34] Somwanshi, S. B., Somvanshi, S. B., Kharat, P. B., (2020), “Nanocatalyst: A brief review on synthesis to applications”, In *Journal of Physics: Conference Series* 1644(1), 012046, IOP Publishing.
- [35] Qiu, B., Xing, M., Zhang, J., (2018), “Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications”, *Chemical Society Reviews*, 47(6), 2165-2216.
- [36] Ndolomingo, M. J., Bingwa, N., Meijboom, R., (2020), “Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts”, *Journal of Materials Science*, 55(15), 6195-6241.
- [37] Hutchings, G. J., Védrine, J. C., (2004), “Heterogeneous catalyst preparation. In *Basic principles in applied catalysis*”, 215-258, Berlin, Heidelberg: Springer.
- [38] Esteves, L. M., Oliveira, H. A., Passos, F. B., (2018), “Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review”, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 65, 1-12.
- [39] Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W., (2021), “Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges”, *Materials advances*, 2(6), 1821-1871.
- [40] Campagnol, N., Van Assche, T. R., Li, M., Stappers, L., Dincă, M., Denayer, J. F., Fransaer, J., (2016), “On the electrochemical deposition of metal–organic frameworks”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(10), 3914-3925.

- [41] Chen, G., Li, R., Huang, L., (2023), “Advances in photochemical deposition for controllable synthesis of heterogeneous catalysts”, *Nanoscale*, 15(34), 13909-13931.
- [42] Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, R. A. M., Jen, T. C., (2019), “New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications”, *Science and technology of advanced materials*, 20(1), 465-496.
- [43] Pirola, C., Bianchi, C. L., Di Michele, A., Diodati, P., Boffito, D., Ragaini, V., (2010), “Ultrasound and microwave assisted synthesis of high loading Fe-supported Fischer–Tropsch catalysts”, *Ultrasonics sonochemistry*, 17(3), 610-616.
- [44] Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G., Ordaz, G., (2007), “The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements”, *Catalysis today*, 120(3-4), 246-256.
- [45] Tunç, N., Rakap, M., (2020), “Surfactant-aided synthesis of RhCo nanoclusters as highly effective and recyclable catalysts for the hydrolysis of methylamine borane and dimethylamine borane”, *Catalysis Science & Technology*, 10(23), 7865-7874.
- [46] Staubitz, A., Robertson, A. P., Manners, I., (2010), “Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources”, *Chemical reviews*, 110(7), 4079-4124.
- [47] Huang, Z., Wang, S., Dewhurst, R. D., Ignat'ev, N. V., Finze, M., Braunschweig, H., (2020), “Boron: its role in energy-related processes and applications”, *Angewandte Chemie International Edition*, 59(23), 8800-8816.
- [48] Zhang, Q., Xu, F., Huang, W., Wang, Y., Liu, X., (2022), “Hydrogen production upon the hydrolysis of dimethylamineborane over Pt/Ni (OH) 2 nanocomposite”, *Fuel*, 324, 124695.
- [49] Zhou, J., Meng, X., Yan, J., Liu, X., (2021), “Co/MoS₂ nanocomposite catalyzed H₂ evolution upon dimethylamine-borane hydrolysis and in situ tandem reaction”, *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108691.
- [50] Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F., Özkar, S., (2012), “Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine–borane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst”, *Dalton Transactions*, 41(16), 4976-4984.
- [51] Cai, H. K., Jiang, Z. Y., Xu, S., Xu, Y., Lu, P., Dong, J., (2022), “Polymer hydrogel supported Ni/Pd alloys for hydrogen gas production from hydrolysis of dimethylamine borane with a long recyclable lifetime”, *Polymers*, 14(21), 4647.
- [52] Thermofischer, “Borane Dimethylamine Complex”, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/089149.14?SID=srch-srp-089149.14>. (Erişim tarihi: 07.11.2024).
- [53] Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M., Gülcan, M., Özkar, S., (2014), “Ruthenium (0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): Highly efficient catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer

hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 534-541.

[54] Nixon, T. D., Whittlesey, M. K., Williams, J. M., (2011), “Ruthenium-catalysed transfer hydrogenation reactions with dimethylamine borane”, *Tetrahedron letters*, 52(49), 6652-6654.

[55] Sewell, L. J., Huertos, M. A., Dickinson, M. E., Weller, A. S., Lloyd-Jones, G. C., (2013), “Dehydrocoupling of dimethylamine borane catalyzed by Rh (PCy₃)₂H₂Cl”, *Inorganic chemistry*, 52(8), 4509-4516.

[56] Rosello-Merino, M., Lopez-Serrano, J., Conejero, S., (2013), “Dehydrocoupling reactions of dimethylamine-borane by Pt (II) complexes: a new mechanism involving deprotonation of boronium cations”, *Journal of the American Chemical Society*, 135(30), 10910-10913.

[57] Çelik, B., Başkaya, G., Sert, H., Karatepe, Ö., Erken, E., Şen, F., (2016), “Monodisperse Pt (0)/DPA@ GO nanoparticles as highly active catalysts for alcohol oxidation and dehydrogenation of DMAB”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(13), 5661-5669.

[58] Patil, N. M., Bhosale, M. A., Bhanage, B. M., (2015), “Transfer hydrogenation of nitroarenes into anilines by palladium nanoparticles via dehydrogenation of dimethylamine borane complex”, *RSC Advances*, 5(105), 86529-86535.

[59] Demir, H., Duman, S., (2015), “Monodisperse nickel nanoparticles in the solvent-free dehydrogenation of dimethylamine borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(32), 10063-10071.

[60] Klahn, M., Hollmann, D., Spannenberg, A., Brückner, A., Beweries, T., (2015), “Titanocene (III) complexes with 2-phosphinoaryloxy ligands for the catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane”, *Dalton Transactions*, 44(27), 12103-12111.

[61] Liptrot, D. J., Hill, M. S., Mahon, M. F., MacDougall, D. J., (2010), “Group 2 promoted hydrogen release from NMe₂H· BH₃: intermediates and catalysis”, *Chemistry—A European Journal*, 16(28), 8508-8515.

[62] Karaboga, S., Özkar, S., (2019), “Ceria supported ruthenium nanoparticles: Remarkable catalyst for H₂ evolution from dimethylamine borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(48), 26296-26307.

[63] Şen, B., Demirkan, B., Savk, A., Kartop, R., Nas, M. S., Alma, M. H., Şen, F., (2018), “High-performance graphite-supported ruthenium nanocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *Journal of Molecular Liquids*, 268, 807-812.

[64] Sen, B., Aygün, A., Fellah, M. F., Calimli, M. H., Sen, F., (2019), “Highly monodispersed palladium-ruthenium alloy nanoparticles assembled on poly (N-vinylpyrrolidone) for dehydrocoupling of dimethylamine–borane: An experimental and density functional theory study”, *Journal of colloid and interface science*, 546, 83-91.

- [65] Friedrich, A., Drees, M., Schneider, S., (2009), "Ruthenium-Catalyzed Dimethylamineborane Dehydrogenation: Stepwise Metal-Centered Dehydrocyclization", *Chemistry–A European Journal*, 15(40), 10339-10342.
- [66] Zahmakıran, M., Philippot, K., Özkar, S., Chaudret, B., (2012), "Size-controllable APTS stabilized ruthenium (0) nanoparticles catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine–borane at room temperature", *Dalton Transactions*, 41(2), 590-598.
- [67] Sen, B., Kuyuldar, E., Şavk, A., Calimli, H., Duman, S., Sen, F., (2019), "Monodisperse rutheniumcopper alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide for dehydrogenation of DMAB", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10744-10751.
- [68] Bukan, B., Duman, S., (2018), "Green dehydrogenation of dimethylamine-borane catalyzed by in situ generated ruthenium nanoclusters in presence of various supporters and its comparison with classical methods", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(17), 8278-8289.
- [69] Sen, B., Demirkan, B., Şavk, A., Gülbay, S. K., Sen, F., (2018), "Trimetallic PdRuNi nanocomposites decorated on graphene oxide: A superior catalyst for the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(38), 17984-17992.
- [70] Şen, B., Aygün, A., Şavk, A., Akocak, S., Şen, F., (2018), "Bimetallic palladium–iridium alloy nanoparticles as highly efficient and stable catalyst for the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(44), 20183-20191.
- [71] Sen, B., Aygun, A., Savk, A., Calimli, M. H., Gulbay, S. K., Sen, F., (2021), "Bimetallic palladium-cobalt nanomaterials as highly efficient catalysts for dehydrocoupling of dimethylamine borane", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 46(39), 20797-20798.
- [72] Karaboga, S., Özkar, S., (2019), "Nanoalumina supported palladium (0) nanoparticle catalyst for releasing H₂ from dimethylamine borane", *Applied Surface Science*, 487, 433-441.
- [73] Sen, B., Acidereli, H., Karaman, N., Sen, F., (2020), "Monodisperse palladium–cobalt alloy nanocatalyst supported on activated carbon (AC) as highly effective catalyst for the DMAB dehydrocoupling", *Scientific reports*, 10(1), 11755.
- [74] Şen, B., Aygün, A., Şavk, A., Gülbağça, F., Gülbay, S. K., Çalıklı, M. H., Şen, F., (2019), "Binary Palladium–Nickel/Vulcan carbon-based nanoparticles as highly efficient catalyst for hydrogen evolution reaction at room temperature", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101, 92-98.
- [75] Sen, B., Kuzu, S., Demir, E., Akocak, S., Sen, F., (2017), "Monodisperse palladium–nickel alloy nanoparticles assembled on graphene oxide with the high catalytic activity and reusability in the dehydrogenation of dimethylamine–borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23276-23283.

[76] Krutskikh, V. M., Ivanov, M. V., Drovosekov, A. B., Lubnin, E. N., Lyakhov, B. F., Polukarov, Y. M., (2007), "Structural characteristics and catalytic activities of nanocrystalline Ni-Mo-B coatings obtained by catalytic electroless reduction. Protection of Metals", 43, 560-566.

[77] Drovosekov, A. B., Ivanov, M. V., Krutskikh, V. M., Polukarov, Y. M., (2010), "Effect of doping nickel-boron alloys with rhenium, molybdenum, or tungsten on kinetics of partial reactions of chemical-catalytic reduction of metal ions", Russian Journal of Electrochemistry, 46, 136-143.

[78] Wechsler, D., Cui, Y., Dean, D., Davis, B., Jessop, P. G., (2008), "Production of H₂ from combined endothermic and exothermic hydrogen carriers", Journal of the American Chemical Society, 130(50), 17195-17203.

[79] Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F., Özkar, S., (2012), "Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst", Dalton Transactions, 41(16), 4976-4984.

[80] Cai, H., Liu, L., Chen, Q., Lu, P., Dong, J., (2016), "Ni-polymer nanogel hybrid particles: A new strategy for hydrogen production from the hydrolysis of dimethylamine-borane and sodium borohydride", Energy, 99, 129-135.

[81] Zhou, J., Meng, X., Yan, J., Liu, X., (2021), "Co/MoS₂ nanocomposite catalyzed H₂ evolution upon dimethylamine-borane hydrolysis and in situ tandem reaction", Inorganic Chemistry Communications, 130, 108691.

[82] Günbatar, S., Aygun, A., Karataş, Y., Gülcan, M., Şen, F., (2018), "Carbon-nanotube-based rhodium nanoparticles as highly-active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of dimethylamineborane at room temperature", Journal of colloid and interface science, 530, 321-327.

[83] Wen, Z., Fu, Q., Wu, J., Fan, G., (2020), "Ultrafine Pd nanoparticles supported on soft nitrating porous carbon for hydrogen production from hydrolytic dehydrogenation of dimethyl amine-borane", Nanomaterials, 10(8), 1612.

[84] Xu, F., Liu, X., (2021), "Magnetic Co-Pd/C nanocomposites for hydrogen evolution upon the hydrolytic dehydrogenation of NH₃BH₃, NaBH₄, and Me₂NHBH₃", ACS Applied Nano Materials, 4(7), 7479-7485.

[85] Karataş, Y., Aygun, A., Gülcan, M., Şen, F., (2019), "A new highly active polymer supported ruthenium nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 99, 60-65.

[86] Karatas, Y., Acidereli, H., Gulcan, M., Sen, F., (2020), "A novel highly active and reusable carbon based platinum-ruthenium nanocatalyst for dimethylamine-borane dehydrogenation in water at room conditions", Scientific reports, 10(1), 7149.

- [87] Jiang, J., Zhang, J., Wu, B., Tu, S., (2023), “When Pt nanoparticles meet oxygen-deficient Co₃O₄: Enabling superior performance towards on-demand hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine borane”, *Journal of Alloys and Compounds*, 969, 172369.
- [88] Xu, F., Liu, X., (2021), “Synergistically promoted H₂ evolution from dimethylamine-borane and hydrazine monohydrate by simply alloying of Pt/C with Ni”. *Fuel*, 304, 121433.
- [89] Zhang, Q., Xu, F., Huang, W., Wang, Y., Liu, X., (2022), “Hydrogen production upon the hydrolysis of dimethylamineborane over Pt/Ni (OH)₂ nanocomposite”. *Fuel*, 324, 124695.
- [90] Huang, W., Xu, F., Tian, S., Wang, C., Liu, X., (2022), “Bimetallic PtNi Nanoclusters Supported on Carbon Nanospheres as Catalysts for H₂ Production from Dimethylamineborane Hydrolysis”, *ACS Applied Nano Materials*, 5(12), 18229-18236.
- [91] Ge, L., (2011), “Synthesis and photocatalytic performance of novel metal-free g-C₃N₄ photocatalysts”, *Materials Letters*, 65(17-18), 2652-2654.
- [92] Zhu, B., Xia, P., Ho, W., Yu, J., (2015), “Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄”, *Applied Surface Science*, 344, 188-195.
- [93] Epp, J., (2016), “X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization”. In: “Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods”, 81-124, Woodhead Publishing.
- [94] Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., Patience, G. S., (2020), “Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD”. *The Canadian journal of chemical engineering*, 98(6), 1255-1266.
- [95] Sharma, P., Sasson, Y., (2017), “Highly active Ru-g-C₃N₄ photocatalyst for visible light assisted selective hydrogen transfer reaction using hydrazine at room temperature”, *Catalysis Communications*, 102, 48-52.
- [96] Zhou, X., Jin, B., Chen, R., Peng, F., Fang, Y., (2013), “Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts”, *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1447-1452.
- [97] Wang, S., Guo, D., Zong, M., Fan, C., Jun, X., Wang, D. H., (2021), “Unravelling the strong metal-support interaction between Ru quantum dots and g-C₃N₄ for visible-light photocatalytic nitrogen fixation”, *Applied Catalysis A: General*, 617, 118112.
- [98] Song, X., Tao, H., Chen, L., Sun, Y., (2014), “Synthesis of Fe/g-C₃N₄ composites with improved visible light photocatalytic activity”, *Materials Letters*, 116, 265-267.
- [99] Vu, M. H., Sakar, M., Nguyen, C. C., Do, T. O., (2018), “Chemically bonded Ni cocatalyst onto the S doped g-C₃N₄ nanosheets and their synergistic enhancement in

H₂ production under sunlight irradiation”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(3), 4194-4203.

[100] Cao, J., Han, F., Wang, L., Huang, X., Cao, Y., He, P., Li, H., (2020), “Ru/gC₃N₄ as an efficient catalyst for selective hydrogenation of aromatic diamines to alicyclic diamines”, RSC advances, 10(28), 16515-16525.

[101] Yıldırım, C., (2020), “Preparation and Characterization of Highly Active Ruthenium Nickel Bimetallic Nanocatalyst For Dehydrogenation of Ammonia Borane”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[102] Gao, Z., Zhang, J., Zhang, S., Lan, D., Zhao, Z., Kou, K., (2020), “Strategies for electromagnetic wave absorbers derived from zeolite imidazole framework (ZIF-67) with ferrocene containing polymers”, Polymer, 202, 122679.

[103] Bhattacharjee, S., (2016), “DLS and zeta potential—what they are and what they are not?”, Journal of controlled release, 235, 337-351.

[104] Lunardi, C. N., Gomes, A. J., Rocha, F. S., De Tommaso, J., Patience, G. S., (2021), “Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 99(3), 627-639.

[105] Sun, S., Fan, E., Xu, H., Cao, W., Shao, G., Fan, B., Zhang, R., (2019), “Enhancement of photocatalytic activity of g-C₃N₄ by hydrochloric acid treatment of melamine”, Nanotechnology, 30(31), 315601.

[106] Saha, D., Gismondi, P., Kolasinski, K. W., Shumlas, S. L., Rangan, S., Eslami, B., Cunfer, K., (2021), “Fabrication of electrospun nanofiber composite of g-C₃N₄ and Au nanoparticles as plasmonic photocatalyst”, Surfaces and Interfaces, 26, 101367.

[107] Montalvo-Herrera, T., Vallejo-Márquez, J. C., Hernández-Uresti, D. B., Sánchez-Martínez, D., (2022), “Enhanced visible light photoactivity of polymeric g-C₃N₄ by twice exfoliation in the degradation of acetaminophen and ibuprofen”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33(20), 16210-16218.

[108] Babick, F., (2020), “Dynamic light scattering (DLS). In Characterization of nanoparticles”, 137-172, Elsevier.

[109] Janson, C., Dombrovskis, J. K., Palmqvist, A. E. C., (2018), “Influence of iron precursor hydration state on performance of non-precious metal fuel cell catalysts”, Journal of Materials Chemistry A, 6(7), 3116-3125.

[110] Sayed, F. N., Polshettiwar, V., (2015), “Facile and sustainable synthesis of shaped iron oxide nanoparticles: effect of iron precursor salts on the shapes of iron oxides”, Scientific reports, 5(1), 9733.

[111] Setyowati, V. A., Huang, H. C., Liu, C. C., Wang, C. H., (2016), “Effect of iron precursors on the structure and oxygen reduction activity of iron–nitrogen–carbon catalysts”, Electrochimica Acta, 211, 933-940.

- [112] Baydaroglu, F. O., Özdemir, E., Gürek, A. G., (2017), “Ruthenium nanoparticles immobilized on surfactant-directed polypyrrole as an effective and reusable catalyst for hydrogen generation”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 122, 575-591.
- [113] Phan, T. N., Ko, C. H., (2018), “Synergistic effects of Ru and Fe on titania-supported catalyst for enhanced anisole hydrodeoxygenation selectivity”, *Catalysis Today*, 303, 219-226.
- [114] Zhang, Q., Wang, Y., Yan, J., Fan, S., Wang, C., Liu, X., (2023), “Facile synthesis of Ag/Co₃O₄ nanocubes for on-demand H₂ evolution upon dimethylamine borane hydrolysis”, *Fuel*, 351, 128983.
- [115] Stennett, T. E., Bissinger, P., Griesbeck, S., Ullrich, S., Krummenacher, I., Auth, M., Braunschweig, H., (2019), “Near-Infrared Quadrupolar Chromophores Combining Three-Coordinate Boron-Based Superdonor and Superacceptor Units”, *Angewandte Chemie International Edition*, 58(19), 6449-6454.
- [116] Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G., Ordaz, G., (2007), “The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements”, *Catalysis today*, 120(3-4), 246-256.
- [117] Tunç, N., Rakap, M., (2020), “Surfactant-aided synthesis of RhCo nanoclusters as highly effective and recyclable catalysts for the hydrolysis of methylamine borane and dimethylamine borane”, *Catalysis Science & Technology*, 10(23), 7865-7874.
- [118] Staubitz, A., Robertson, A. P., Manners, I., (2010), “Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources”, *Chemical reviews*, 110(7), 4079-4124.
- [119] Huang, Z., Wang, S., Dewhurst, R. D., Ignat'ev, N. V., Finze, M., Braunschweig, H., (2020), “Boron: its role in energy-related processes and applications”, *Angewandte Chemie International Edition*, 59(23), 8800-8816.
- [120] Rivkin, C., Burgess, R., Buttner, W., (2015), “Hydrogen technologies safety guide”, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- [121] Ganguly, P., Harb, M., Cao, Z., Cavallo, L., Breen, A., Dervin, S., Pillai, S. C., (2019), “2D nanomaterials for photocatalytic hydrogen production. *ACS Energy Letters*”, 4(7), 1687-1709.
- [122] Prins, R., (2018), “Eley–Rideal, the other mechanism”, *Topics in Catalysis*, 61(9), 714-721.

ÖZGEÇMİŞ

Rabia SATİN, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitime başlamıştır. 2020 yılında Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ danışmanlığında “Esterification Reactions in Pervaporation Membrane Reactor” başlıklı bitirme tezi ile lisans eğitimini tamamlamıştır. Yüksek lisans eğitime Prof. Dr. Ercan Özdemir danışmanlığında 2021 yılında başlamıştır. 2024 yılından itibaren Plastay Kimya San.ve Tic. A.Ş şirketinde Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmaktadır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Satin R., Özdemir E., (2024), “Dimetilamin Boranın Dehidrojenasyonu İçin Grafit Karbon Nitrür Destekli Rutenyum Bazlı Bimetalik Katalizörlerin Geliştirilmesi”, GTÜ 8. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu.



