



**HİDROJEN DEPOLAMA MADDESİ OLARAK HİDRAZİN BORAN
KOMPLEKSİNİN KATI HAL SENTEZİ VE DEHİDROJENASYONU**

Özge BAYRAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özge BAYRAM

27/10/2022

HİDROJEN DEPOLAMA MADDESİ OLARAK HİDRAZİN BORAN KOMPLEKSİNİN KATI HAL SENTEZİ VE DEHİDROJENASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Özge BAYRAM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2022

ÖZET

Yenilenebilir enerji taşıyıcılarından biri olan hidrojenin (H_2) enerji kaynağı olarak kullanımına yönelik bilimsel ve teknolojik çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır. Çevre dostu bir enerji kaynağı olan H_2 'nin üretimi yanında özellikle depolanması çalışmaları da önem kazanmıştır. Son yıllarda kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında amin boranlardan olan hidrazin boran ($N_2H_4BH_3, HB$) kütlece %15,4 H_2 içermesiyle dikkat çekmeye başlamıştır. Bu çalışmada hidrazin boran (HB)'ın sentezi ve katalitik hidrolizi üzerinde durulmuştur. Katalitik hidroliz için sentezlenen katalizör kütlece %2 ve %4 Pd içeren TiO_2 destekli katalizördür. TiO_2 destek malzemesi Sol Jel Metodu ile titanyum etoksitten sentezlenmiştir. Pd yüklemesi emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Hidrazin boran literatürde tercih edilen tetrahidrofuran (THF) çözücüsü kullanılarak çözelti fazı sentez metodu ve katı hal sentez metoduyla sentezlenmiş, sentez verimleri ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çözelti fazı sentez metodu ile 48 saatte sentezlenen hidrazin boranın hidrolizinde %2 Pd/ TiO_2 katalizörü 0,05 g, %4 Pd/ TiO_2 katalizörü 0,05 ve 0,1 g olacak şekilde kullanılmıştır. Hidroliz deneyleri kesikli bir reaktörde 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuçlar %4 Pd/ TiO_2 katalizörünün 0,1g olarak kullanıldığı hidroliz deneyinde 80 °C'de 80 sn sürede, 2,97 mol H_2 /mol HB oluşumu ile gerçekleşmiştir. Ardından sırasıyla aktivasyon enerjisi (E_a) 32,1 kJ/mol, entalpi ($\Delta H^\#$) 29,3 kJ/mol ve entropi ($\Delta S^\#$) -188,2 J/molK olarak hesaplanmıştır. Katı hal sentez metodu ve çözelti faz sentez metodu ile 30 dk, 1 saat ve 2 saat sürede sentezlenen hidrazin boranlar incelendiğinde, çözelti faz sentezi yoluyla 2 saatte sentezlenen HB'nin %80,12 verimle sentezlendiği ve hidrolizi sonucunda 2,7 mol H_2 /mol HB oluşumu gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Hidrazin Boran, Katı Hal Sentez, Dehidrojenasyon
Sayfa Adedi : 125
Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

SOLID STATE SYNTHESIS AND DEHYDROGENATION OF HYDRAZINE BORANE COMPLEX AS HYDROGEN STORAGE

(M. Sc. Thesis)

Özge BAYRAM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2022

ABSTRACT

Scientific and technological studies on the use of hydrogen (H_2), which is one of the renewable energy carriers, as an energy source are gaining momentum day by day. In addition to the production of H_2 , which is an environmentally friendly energy source, especially its storage studies have gained importance. In recent years, hydrazine borane ($N_2H_4BH_3$, HB), which is one of the amine boranes, has started to attract attention with its 15.4% H_2 content by mass. In this study, the synthesis and catalytic hydrolysis of hydrazine borane (HB) was emphasized. The catalyst synthesized for catalytic hydrolysis is TiO_2 supported catalyst containing 2% and 4% Pd by mass. TiO_2 support material was synthesized from titanium ethoxide by Sol Gel Method. Pd loading was carried out by the impregnation method. Hydrazine borane was synthesized by solution phase synthesis method and solid state synthesis method using tetrahydrofuran (THF) solvent, which is preferred in the literature, and its synthesis yields and characterization were investigated. 2% Pd/ TiO_2 catalyst was used as 0.05 g, 4% Pd/ TiO_2 catalyst was 0.05 and 0.1 g in the hydrolysis of hydrazine borane synthesized in 48 hours by solution phase synthesis method. Hydrolysis experiments were carried out in a batch reactor at temperatures of 40, 60 and 80 °C. The best results were achieved with the formation of 2.97 mol H_2 /mol HB in the hydrolysis experiment where 4% Pd/ TiO_2 catalyst was used as 0.1 g, at 80 °C for 80 seconds. Then, activation energy (E_a) was calculated as 32.1 kJ/mol, enthalpy ($\Delta H^\#$) 29.3 kJ/mol and entropy ($\Delta S^\#$) -188.2 J/molK, respectively. When the hydrazine boranes synthesized in 30 min, 1 hour and 2 hours by solid state synthesis method and solution phase synthesis method were examined, it was found that HB synthesized in 2 hours by solution phase synthesis was synthesized with 80.12% efficiency and as a result of hydrolysis, the formation of 2.7 mol H_2 /mol HB has been observed.

Science Code : 91206

Key Words : Hydrazine Borane, Solid State Synthesis, Dehydrogenation

Page Number : 125

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Yapmış bulunduğum çalışmalarım sırasında benden destek ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a ve Dr. Hatice Begüm MURATHAN'a teşekkürlerimi borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	5
2.1. Hidrojen.....	5
2.2. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	6
2.3. Hidrojen Üretim Teknolojileri	8
2.3.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi.....	8
2.3.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi.....	9
2.3.3. Biyokütleden hidrojen üretimi	10
2.3.4. Nükleer enerjiden hidrojen eldesi	13
2.3.5. Yüksek sıcaklık elektroliz.....	14
2.4. Hidrojenin Depolanması	15
2.4.1. Tanklarda depolama.....	16
2.4.2. Sıvı depolama.....	16
2.4.3. Nanotüplerde depolama	17
2.4.4. Metal hidrürlerde depolama	18
2.4.5. Alanatlarda depolama	18
2.4.6. Bor merkezli hidrojen depolama.....	19
2.4.7. Amin boranlar	21

	Sayfa
3. HİDRAZİN BORAN VE ÖZELLİKLERİ	23
3.1. Hidrazin Boran Sentezi	23
3.2. Hidrazin Boranın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	24
3.3. Hidrazin Borandan Hidrojen Elde Edilmesi	25
3.3.1. Hidrazin boranın katalitik hidrolizi.....	25
3.3.2. Hidrazin boranın termolizi	25
3.3.3. Hidrazin boranın metanolizi	26
4. KATALİZÖRLER	27
4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	27
4.1.1. Homojen katalizörler	27
4.1.2. Heterojen katalizörler.....	27
4.1.3. Biyokatalizörler.....	28
4.2. Katalizörleri Oluşturan Bileşenler.....	28
4.2.1. Aktif bileşen.....	28
4.2.2. Destek bileşen	28
4.3. Katalizör Sentez Yöntemleri	29
4.3.1. Emdirme yöntemi.....	29
4.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi	29
4.3.3. Sol jel yöntemi	29
5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	31
5.1. X Işını Kırınımı (XRD)	31
5.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	32
5.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	32
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	32
5.5. Brunauer, Emmett ve Teller (BET).....	33
5.6. X Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	34

	Sayfa
6. KİNETİK ANALİZ	35
6.1. Sıfıncı Dereceden Kinetik Analizi	35
6.2. Birinci Dereceden Kinetik Analizi	36
6.3. n. Dereceden Kinetik Analizi	36
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	39
8. MATERYAL VE YÖNTEM	47
8.1. Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler	47
8.2. Katalizör Sentezi	47
8.2.1. TiO ₂ destek malzemesinin hazırlanması	48
8.2.2. Pd/TiO ₂ katalizörünün hazırlanması	49
8.2.3. Katalizör karakterizasyonu	49
8.3. Hidrazin Boranın Hazırlanması.....	50
8.3.1. Çözelti fazı hidrazin boran sentezi.....	50
8.3.2. Katı hal hidrazin boran sentezi	51
8.3.3. Hidrazin boranın karakterizasyonu	53
8.4. Hidrazin Boranın Katalitik Hidrolizi	54
8.4.1. Deney sistemi.....	54
8.4.2. Hidroliz deneylerinin yapılışı	54
9. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	57
9.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları	57
9.1.1. Pd/TiO ₂ katalizörünün SEM-EDX sonuçları	57
9.1.2. Pd/TiO ₂ katalizörünün BET sonuçları	60
9.1.3. Pd/TiO ₂ katalizörünün XRD sonuçları	62
9.1.4. Pd/TiO ₂ katalizörünün XPS sonuçları	63
9.2. Hidrazin Boranın Karakterizasyon Sonuçları	66
9.2.1. Hidrazin boranın FT-IR sonuçları.....	66

	Sayfa
9.2.2. Hidrazin boranın ^{11}B NMR sonuçları	69
9.2.3. Hidrazin boranın XRD sonuçları	71
9.3. Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları	73
9.3.1. Çözelti faz ile üretilen HB'nin katalitik hidrolizi	73
9.3.2. Kinetik analiz sonuçları	78
9.3.2. Katı hal(metatez) yöntemi ile üretilen HB'nin katalitik hidrolizi.....	80
10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	89
EK-1. Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan Bilye ve Ağırlıkları.....	98
EK-2. Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	101
EK-3. Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları.....	109
EK-4. Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları	118

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 2.2. Biyokütle gazlaştırma reaksiyonları	11
Çizelge 2.3. Biyokütleden H ₂ elde edilme süreçleri	12
Çizelge 3.1. Hidrazin boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	24
Çizelge 8.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri yerler	47
Çizelge 9.1. Katalizörlere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı	60
Çizelge 9.2. Katalizöre ait ortalama kristalit boyutları	63
Çizelge 9.3. Hidrazin boranın FT-IR gerilme bandı bölgeleri, cm ⁻¹	68
Çizelge 9.4. Sıcaklık ve k değerleri	79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 8.1. Kuruma işlemi sonunda elde edilen TiO_2 kompleksi	48
Şekil 8.2. Sol Jel Yöntemi ile TiO_2 destek malzemesinin hazırlanması	49
Şekil 8.3. Çözelti fazı sentezi metoduna göre hidrazin boranın sentez diyagramı	51
Şekil 8.4. Katı Hal sentez için; (a) USLU marka değirmen, (b) reaktörün konulduğu tank, (c) reaktör	52
Şekil 8.5. Katı Hal sentezde kullanılan küçük, orta ve büyük boy zirkonyum bilyeler..	52
Şekil 8.6. Süzme işlemi ve yeniden kristallendirme işlemi sonrası hidrazin boran.....	53
Şekil 8.7. Toz halinde hidrazin boran	53
Şekil 8.8. Katalitik hidroliz deney sistemi, (1) Isıtıcı, (2) şırınga, (3) reaktör, (4) yıkama şişesi (5) gaz büret, (6) takviye şişesi	55
Şekil 9.1. TiO_2 'e ait SEM görüntüsü	58
Şekil 9.2. %4 Pd/ TiO_2 katalizörüne ait SEM görüntüsü	59
Şekil 9.3. Kullanılmış Pd/ TiO_2 katalizörüne ait SEM görüntüsü	59
Şekil 9.4. %4 Pd/ TiO_2 katalizörüne ait EDX görüntüsü	60
Şekil 9.5. %4 Pd/ TiO_2 katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	61
Şekil 9.6. %4 Pd/ TiO_2 katalizörüne ait XRD sonuçları	62
Şekil 9.7. Pd/ TiO_2 katalizörüne ait XPS görüntüsü	64
Şekil 9.8. Oksijen atomuna ait 1s XPS görüntüsü	64
Şekil 9.9. Titanyuma ait 2p XPS görüntüsü	65
Şekil 9.10. Paladyuma ait 3d XPS görüntüsü	65
Şekil 9.11. Bora ait 1s XPS görüntüsü	66
Şekil 9.12. Çözelti fazı sentez metodu ile 48 saatte sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu	67
Şekil 9.13. Çözelti fazı sentez metoduna göre 2 saatte sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu	67

Şekil	Sayfa
Şekil 9.14. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte ve 36 bilye ile sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu	68
Şekil 9.15. Çözelti fazı sentezi ile 48 saatte sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu ...	70
Şekil 9.16. Çözelti fazı sentezi ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu	70
Şekil 9.17. Katı Hal sentez ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu	71
Şekil 9.18. Çözelti fazı sentezi ile 48 saatte sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu	72
Şekil 9.19. Çözelti fazı sentezi ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu	72
Şekil 9.20. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu	73
Şekil 9.21. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %2 Pd/TiO ₂ katalizörü (0,05 g) ile hidroliz sonuçları	74
Şekil 9.22. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %4 Pd/TiO ₂ katalizörü (0,05 g) ile hidroliz sonuçları	75
Şekil 9.23. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %4 Pd/TiO ₂ katalizörü (0,1 g) ile hidroliz sonuçları	76
Şekil 9.24. Katalizör farkına göre; eşdeğer mol, sıcaklık, zaman grafiği	77
Şekil 9.25. $\ln(C_{\text{HB}_0}/C_{\text{HB}}) - 1/T$ grafiği	78
Şekil 9.26. $\ln k - 1/T$ grafiği	79
Şekil 9.27. $\ln(k/T) - 1/T$ grafiği	80
Şekil 9.28. İki farklı sentez metoduna göre üretim verimi grafiği	81
Şekil 9.29. İki farklı sentez metoduna göre saflık grafiği	82
Şekil 9.30. 30 dk'da sentezlere HBlerin hidroliz sonuçları	83
Şekil 9.31. 1 saatte sentezlenen HBlerin hidroliz sonuçları	84
Şekil 9.32. 2 saatte sentezlenen HBlerin hidroliz sonuçları	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

Å	Angstrom
BH ₃	Boran
Ev	Elektrovolt
kJ	kiloJoule
m ²	metre kare
m ³	metre küp
NaBH ₄	Sodyum bor hidrür
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
N ₂ H ₄	Hidrazin
N ₂ H ₄ BH ₃	Hidrazin boran
N ₂ H ₄ .1/2 H ₂ SO ₄	Hidrazin hemisülfat tuzu
TiO ₂	Titanyum (IV) oksit

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer, Emmett ve Teller (Yüzey Alanı Ölçümü)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl ötesi Spektroskopisi
HB	Hidrazin Boran
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskopi
THF	Tetrahidrofuran
XPS	X-ışını fotoelektron spektrometresi
XRD	X-ışını difraktrometresi
¹¹ B NMR	¹¹ B Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

1. GİRİŞ

Artan nüfus, teknolojik gelişmeler ve kişisel ihtiyaçlar enerji ihtiyacını doğrudan artırmaktadır. Enerji ihtiyacının çoğu günümüzde karbon kaynaklı hidrokarbonlardan sağlanmaktadır. Hidrokarbonların zamanla azalması, çevreye CO₂, CO gibi kirleticiler yayması ve bunların dünya dengesine zararları, bilim insanlarını çevreye zararı olmayan kaynaklar aramaya sevk etmiştir. Bu kaynaklar arasından evrenin büyük çoğunluğunu oluşturan hidrojen halen araştırma konusudur. Yanma reaksiyonu sonucunda sadece su açığa çıkarak, çevreye zarar vermemesi ve üretim yöntemlerinin çeşitliliği ile hem yakıt pilleri hem de enerji üretimi için önemli bir konumdadır. H₂'nin yakıt olarak kullanılabilmesinde görülen en büyük sorun depolanmasıdır. Gaz halde tanklarda depolama yapıldığında yükün artması, sıvı halde depolama yapıldığında maliyetin ve kaçakların artması taşımacılık ve depolama açısından sorun teşkil etmektedir. Aynı zamanda yanıcı olmasından kaynaklı da ek güvenlik önlemleri gerektirmektedir. Gaz ve sıvı halde depolanabilmesinin yanı sıra katı malzemeler ile kimyasal depolama yapılabilmesi bu malzemeler üzerindeki araştırmaları artırmaktadır [1].

Bu katı kimyasal depolama malzemelerinden biri amin boran grubudur. Amin boranlar içerisinde, içeriğinde bulunan hidrojen oranının yüksekliği ile dikkat çekenlerden bir tanesi hidrazin borandır (küttelece, %15,4 H₂). Su ile reaksiyonu sonucunda oluşturduğu hidroliz tepkimesi esnasında borazin gibi zararlı gazları oluşturmaması hidrazin boran için artı bir özellik sağlamaktadır. Sadece BH₃ grubunun parçalanmasıyla oluşan hidroliz tepkimesi, basit halde Denklem (1.1)'de verilmiştir [2].



Hidrazin boranın hidrolizinin temelde iki aşamadan oluştuğu söylenebilmektedir. Bunlar daha kolay hidroliz yapılabilen BH₃ kısmı ile ayrılması daha zor olan N₂H₄ grubunun hidrolizleridir. İçeriğinde bulunan hidrojenin tamamına yakınının alınıp, N₂H₄ grubunun ayrılmasının sağlanabilmesi için uygun katalizörler ile çalışılması gerekmektedir. Katalizörler temelde aktif bileşen ve destek bileşen olarak ikiye ayrılmaktadır. Destek bileşenler aktif bileşenler için geniş yüzey alanı ve dağılım sağlamaktadır. Al₂O₃, TiO₂ gibi malzemeler destek bileşen olarak seçilenler arasındadır. Pt, Pd, Au, W, Fe, Mo gibi metal bileşenler ise katalizörün aktif kısımlarını oluşturmaktadır. Bu bileşenler destek bileşene

emdirme ya da birlikte çöktürme yöntemi gibi yöntemler ile yüklenebilmektedir. Yapılan katalitik hidroliz deneyleri için H_2 kaynağı ve katalizör araştırmaları tüm hızıyla devam etmektedir [2-4].

Bu tez çalışmasının amacı içeriğinde ağırlıkça %15,4 H_2 içeren hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$) bileşiğinin üretimi ve sentez koşullarının belirlenmesi ve katalitik hidrolizinin gerçekleştirilmesidir. Bu amaç ile hidrazin boranın iki farklı sentez metoduna başvurulmuştur. Bunlar literatürde belirtilen yönteme göre; 40 °C sıcaklıkta bir su banyosunda 48 saatte sürekli karıştırma ortamında çözelti fazı sentezi ve literatürde çok az rastlanan katı hal sentez metodu ile reaktantları bir reaktör içerisine bilyeler ile birlikte konularak bir bilyeli değirmende katı hal sentez yöntemiyle sentezlemektir. Katı hal sentez metodu ile karşılaştırmanın yapılabilmesi için 30 dk, 1 saat ve 2 saatlik sentez çözelti fazı sentez metodu ile tekrar edilmiştir. Üretim verimleri ve saflıklar belirlenmiştir. Tüm sentezlenen hidrazin boranların FTIR, B NMR, XRD karakterizasyonları yapılmıştır. Katalitik hidroliz için TiO_2 destekli Pd katalizörü kütlece %2 ve %4 Pd içerecek şekilde emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalitik hidroliz deneyleri ile farklı koşullarda sentezi yapılan hidrazin boranın hidrolize olan etkileri araştırılmıştır.

Enerji elde etmek adına çok fazla materyalin araştırıldığı günümüzde, hidrojen enerjisi en önemli konulardan birinde bulunmaktadır. Hem yakıt pili hem de taşımacılık uygulamaları için katı materyaller içerisinde kimyasal depolama büyük öneme sahiptir. Kimyasal depolama malzemelerinden biri olan $N_2H_4BH_3$ (HB) bileşiği halen araştırma konusudur. Literatür araştırıldığında görüleceği üzere HB bileşiği sentezi 48 saat gibi uzun sürelerde gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada 48 saatlik sürenin katı hal sentez yoluyla azaltılabileceği görülmüştür. Yapılan sentez sırasından süreler 30 dakikaya kadar çekilmiştir. Sentezi yapılan HB materyallerinin katalitik sentezi Pd/ TiO_2 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması için seçilen H_2 kaynağı HB'nin ticarisinin bulunmaması bu tip çalışmalarda en büyük sınırlılıktır. Sentezlenen HB malzemeleri FTIR, B NMR, XRD gibi karakterizasyonlara tabi tutularak sonuçları literatür ile kıyaslanmıştır.

Hidrazin boranın literatürde en sık karşılaşılan sentez yönteminde dioksan veya THF gibi çözücüler eşliğinde ve inert gaz ortamında karıştırılmalı bir kap içinde 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmesi ve özellikle 48 saat sentez süresi seçilmesi dikkat çekici bulunmuştur. Bu

Çalışmada uçucu özelteler ve uzun süreli çözelti fazı sentez süresi için özellikle sentez süresinin kısaltılması öngörölmüştür. Ayrıca literatürde sadece birkaç çalışmada katı hal sentez yönteminin denendiğı de gözlemlenmiştir. Uzun süreli çözelti fazı deneylerinde ortaya çıkabilecek çözelti kaybı, olası yan reaksiyonlar gibi olası güçlüklerin önüne geçebilmek için daha kısa süreli sentezlerin denenmesi öngörölmüş ve her iki metot ile 30 min, 1 h ve 2 h koşullarında HB sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her iki yöntem ile sentezlenen HB'nin Pd/TiO₂ katalizörü eşliğinde hidroliziyle H₂ üretim karakteristikleri incelenmiştir.



2. HİDROJEN ENERJİSİ

2.1. Hidrojen

Hidrojen, periyodik cetvelde H harfi ile gösterilen, evrende bulunan en basit ve en küçük atom yapısına sahip olan elementtir. Periyodik cetvelin en başında 1A grubu içerisinde gösterilen, çekirdeğinde nötron bulundurmeyen bir ametaldir. Evrenin yapısını oluşturan yapıların pek çoğunda bileşik olarak bulunup bu oranın %90 olduğu düşünülmektedir. Doğada gördüğümüz canlılardan cansızlara pek çok varlık içeriğinde bir şekilde hidrojeni barındırmaktadır. Doğada protiyum, döteryum ve trityum olarak üç farklı izotop halinde bulunmaktadır. Bunların içinde en yaygın bulunanı protiyum izotopudur [5,6].

Hidrojenin element olarak özellikleri; evrenin ana bileşeni olması, en basit çekirdek yapısına sahip olması ve evrenin enerji dönüşümünde ana yapıyı oluşturması açısından önemlidir. Güneş gibi yıldızların hidrojenleri kaynaştırarak enerji ürettiği bilinmektedir. Hidrojen, erime noktası -253°C olup oda koşullarında renksiz, kokusuz, tatsız ve havadan hafif bir gaz molekülü olarak bulunur [5,6].

Simyacıların metalleri altına çevirme istekleri, günümüz dünyası için büyük bir devrim yapmış ve eski dönemlerde bilinen 4 element yerine bildiğimiz şekliyle periyodik tablonun oluşmasına yol açmıştır. Geliştirilen teknikler sayesinde elementler yavaş yavaş bulunmaya başlanmış olup, bilim insanları arasında da bir yarış meydana gelmiştir. Bu bulunan elementlerden biri periyodik tabloda ilk sırada bulunan hidrojendir [5,6].

Özellikle 16. yüzyılda elementler bulunurken yapılan çalışmalar esnasında Hohenheim (İsviçreli kimyager), asitlerin metalleri aşındırdığı zaman bir gaz çıkardığını keşfetmişti. 1766 yılına gelindiğinde Henry Cavendish hidrojeni en çok inceleyen kişi olmuştur. Cavendish, hidrojenin hava ile karıştığı zaman patlayıcı etkisi bulunduğunu keşfetmiş, metal ve asitlerin reaksiyon sonuçlarını incelemiş ve sabit miktarda karışım sonucunun hep aynı miktarda hidrojen gazı ile sonuçlandığını görerek oluşan bu gazın adını 'yanıcı hava' koymuştur [6].

Lavosier ise suyun bir element değil, iki farklı elementten oluşan bir bileşik olduğunu anlayan ilk kişi olmuştur. Yaptığı deneyleri tekrarlayarak hidrojenin bir element olduğunu

1787 yılında doğrulamış ve bu gazı ‘su üreten element’ anlamına gelen ‘hidrojen’ adını vermiştir [6].

Hidrojenin bulunduğu tarihlerden bugüne; ihtiyaçlar değişmiş, nüfusla beraber de enerji ihtiyacı artmıştır. Günümüzde ülkelerin stratejileri bu ihtiyaçları karşılarken çevreye de en az zararı verecek şekilde şekillenmektedir. Örneğin dünya ekonomisinin yarısına sahip 75 ülkede sıfır karbon planları yapılmaktadır. 30’dan fazla ülkede ise özel hidrojen stratejileri güdülmektedir. AB, 2030 için 40 gigawatt (GW) elektrolizör kapasitesi hedefi (bugün 0,1 GW’dan daha az) ve 20’den fazla ülke 2035’ten önce içten yanmalı motorlu araçların satış yasaklarını açıklamıştır. Çin’de 2021-2024 yakıt hücresi destek programı ile yerel tedarik zincirlerinin geliştirilmesine güçlü bir vurgu yapmış, yakıt hücreli araç dağıtımına harcananın 5 milyar ABD Doları eşdeğerini göreceği açıklanmıştır [7].

2.2. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hidrojen doğada en yaygın haliyle H_2 gaz molekülü halinde bulunur. Bu molekül havadan hafiftir, kokusuz, tatsız ve renksizdir. Doğada en küçük atom yapısına sahip elementtir. Sadece bir proton ve bir elektrona sahiptir. Sıvılarda çözünürlüğü azdır. Sudaki çözünürlüğü 1 atmosfer basınç ve 20 °C sıcaklıkta 1,5 ml/100 ml su olarak ölçülmüştür [6].

Moleküler ağırlığının küçük olmasından dolayı; çelik, nikel gibi metallerden ve kauçuk gözeneklerinden geçebilen bir yapıya sahiptir. Metal tüp içerisinde depolama yapıldığı zaman da gözenek içlerine girebilme özelliğinden dolayı metal tüplerde gevreklemeye sebebiyet vermektedir. Hidrojenin taşınması ve nakliyesi kısmında bu özellikleri göz önüne alınmaktadır. Özgül ısısı, termal iletkenliği ve difüzyon hızı yüksektir [6].

Hidrojen molekülü atomlar arası güçlü kovalent bağ ile tutunmaktadır. Ametal olduğu için metallerle güçlü iyonik bağ da kurmaktadır. Yaptığı bağlar sayesinde hidrokarbon ürünlerinde karbon elementi ile birlikte ana element konumundadır. Yanıcı özelliğe sahiptir. Yanarken diğer maddelerle kolayca reaksiyona girebilmektedir. Oksijen seviyesinin, ortamda %4’ün altında olduğu durumlarda yanma gerçekleşmez. Yanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için saf oksijene gerek olmayan reaksiyonlar da bulunmaktadır, içeriğinde oksijen bulunduran bazı molekül yapılarından hidrojen gazı geçirildiğinde molekülde bulunan oksijeni hidrojen yakalar ve su oluşturur [5, 6].

Hidrojen birim kütle başına sıvı hidrokarbonlar ile karşılaştırıldığında daha fazla enerji depolamaktadır. Bu değer sıvı hidrokarbonlar için 47 MJ/kg iken hidrojen için 142 MJ/kg'dır. Hidrojenin atmosfer basıncında, oda sıcaklığında düşük yoğunluklu bir gaz olması ve 1 kg hidrojenin 11 m³ hacim kaplaması en büyük problem olarak görülmektedir. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [5,6].

Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri [5,6]

ÖZELLİKLER	DEĞER
Atom Numarası	1
Molekül Ağırlığı	2,02 mol/g
Yoğunluk (g/cm ³) (NŞA)	0,00008988 g/cm ³
Sıvı Yoğunluğu	2,267 g/cm ³
Metallik	Ametal
Renk	Renksiz
Koku	Kokusuz
Tat	Tatsız
Maddenin Hali (0 °C, 1atm)	Gaz
Erime Noktası	-259,15 °C
Kaynama Noktası	-253 °C
Kritik Sıcaklık	-240,15 °C
Parlama Noktası	Mevcut Değil
Alt ve üst patlayıcı (yanıcı) limitler	% 4-76

Hidrojen ile yanma reaksiyonu sonucunda diğer karbon kaynaklı yakıtların aksine ürün olarak sadece su oluşturması büyük bir avantajdır. Orta derecede bir basınca yükseltilmesi durumunda türbin, proses ısıtıcıları ve içten yanmalı motorlarda kullanılabileceği gösterilmiştir. Doğrudan elektrik üretilebilmesi için yakıt hücrelerinde kullanımları da mevcuttur. Yakıt hücrelerinde enerji verimliliği %60'a kadar yükselebilirken bu durum fosil yakıt kullanılan sistemlerde ancak %34 oranında olmaktadır. Yüksek sıcaklıklı yakıt pillerinde ise hem elektrik hem de ısı üretimi -kojenerasyon- kaynaklı enerji alındığından verim %80'e ulaşmaktadır [1,5,6].

2.3. Hidrojen Üretim Teknolojileri

Hidrojen; su, kömür, doğal gaz, biyokütle, bor hidrürler gibi birçok malzemeden elektrolitik, termal ve fotolitik yollarla üretilebilmektedir. Temel anlamda hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlar olarak bilinen yenilenemez enerji kaynakları, nükleer enerji ve biyokütleden üretilebilmektedir ve günümüzde üretilmekte olan 50 milyon ton hidrojenin %95'inin fosil yakıtlardan geldiği bilinmektedir [8].

2.3.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Hidrojen üretiminin büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan gerçekleşmektedir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi buhar reforming, gazlaştırma ve kısmi oksidasyon metotları ile sağlanmaktadır [8,9].

Buhar reforming yöntemi, fosil yakıtlardan hidrojen üretilmesinin en ucuz ve en yaygın yöntemidir. Bu yöntemde doğal gaz safsızlıklarından arındırılır, buharla karıştırılarak karbonmonoksit (CO) ve hidrojen (H₂) üretilmesini sağlayan ısıtılmış bir reaktörden geçirilir. Ardından katalitik bir su kaydırma reaksiyonu ile karbonmonoksit (CO) ve sudan karbondioksit (CO₂) üretilmesi sağlanır ve oluşan H₂ saflaştırılır. Bu metot ile yüksek verimleri ulaşılması sağlanabilmektedir. Denklem (2.1), (2.2) ve (2.3)' de H₂ üretiminin aşamaları gösterilmiştir [8,9].





Kömürden H_2 elde etmek için mevcut yöntemler içerisinde en uygunu gazlaştırma yöntemidir. Gazlaştırma süreci gerçekleştirilirken kömürün yüksek basınç reaktöründe yüksek sıcaklık ile buhar ve oksijen ile oksitlenmesi sağlanır. Bu aşamada ürünler CO ve H_2 'den oluşmaktadır ve bu ürünler CO_2 ile karıştırılır. Hidrojen veriminin artırılması adına sentez gazı kayma reaksiyonuna sokulur. Ardından H_2 saflaştırılması yapılır. Kömür ile yapılan gazlaştırma işleminde en büyük sorun içeriğinde bulundurduğu karbon içeriğidir. Diğer hidrojen üretme yöntemlerine nazaran CO_2 emisyonu çok daha yüksektir. Bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için karbon yakalama ve depolama sistemleri geliştirilmektedir. Kömürün gazlaştırılması yöntemi ile hidrojen üretilmesi için kurulacak olan tesislerin maliyetinin doğalgazdan hidrojen üretilmesini sağlayan tesislere nazaran bir miktar daha fazla olduğu belirtilmektedir. Fakat tüm bunlara rağmen hammadde maliyetinin diğer fosil yakıtlara nazaran daha uygun olduğu bilinmektedir. Kömürden H_2 eldesine ait reaksiyon Denklem (2.4)'de verilmiştir [8,9].



2.3.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi

Karbon ve kükürt gibi çevreye zararlı ürünlerin oluşumunu önlemek amacı ile çalışmalar devam ederken, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde dünyanın yaklaşık %70'ini oluşturan su dikkat çekmektedir. İçeriğinde sadece H ve O atomu barındırdığından hidrojen depolanmasında önemli bir konumdadır.

Elektroliz yöntemi, suya doğru akım aktarılması sonucu oluşturulan redoks tepkimesi ile suyun oksijen ve hidrojene ayrılması işlemidir. Bu yöntem, sudan ucuz maliyetli hidrojen alınması metodu olarak açıklanmaktadır. Sudan H_2 ve O_2 üretimi Denklem (2.5)'te belirtilmiştir.



Anot ve katotlara bağlanan doğru akım sayesinde, elektrolit sıvısı içerisinde akım pozitif elektrottan negatif elektrota doğru hareket eder, böylece hidrojen katottan, oksijen de anottan çıkar. Suyun iletkenliğinin düşük olması sebebiyle, elektrolit sıvısı ile iletkenlik

artırılmaktadır. Tipik bir elektroliz hücresinde üç çeşit elektrolit kullanılmaktadır. Bunlar; sıvı elektrolit, katı polimer elektrolit ve iletken zar formunda elektrolitlerdir. Kullanılan elektrolit tipine göre elektroliz hücreleri de farklı isimler (PEM, SOE vb.) almaktadır. Elektroliz hücreleri genel olarak seri bağlı birkaç plakadan meydana gelmektedir [8,9].

2.3.3. Biyokütleden hidrojen üretimi

Ormansal ve tarımsal kalıntılar, insanların yaşadığı bölgeler ve hayvanlardan kalan atıklar biyokütle olarak kullanılabilir. Biyokütleden hidrojen üretme amacıyla biyokimyasal, reforming ve gazlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Her ne kadar büyük ölçüde hidrojen üretimi biyokütleden yapılamasa da evsel ve tarımsal atıklardan elde edilen enerjinin temiz bir şekilde geri kazanıldığı bilinmektedir. Biyokütle oksitlendiğinde açığa çıkan CO₂, atmosferden emilip fotosentez ile sabitlenebildiğinden, bu seçenek, net CO₂ emisyonlarını azaltmak için fosil yakıtlar üzerinde bir potansiyele sahiptir. Biyokütleden H₂ üretimi için gerçekleşen reaksiyon ve basamakları Çizelge 2.2’de verilmiştir [8,9].

Bu yöntemdeki en büyük sorunlardan biri gerekli olan biyokütlenin sağlanabilmesi için gereken arazi ve artan bitkisel kütle miktarıdır. Biyokütleden hidrojen elde edilmesinin, fosil yakıtlar ile kıyaslandığında pek çok avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır. Bu avantaj ve dezavantajlar;

Avantajları;

- ✓ CO₂ emisyonunun azaltılması
- ✓ Ürün atıklarının değerlendirilmesi ile tarımsal çıktının değerinin artması
- ✓ Fosil yakıtların yerine biyoyakıtların kullanılması
- ✓ Bir bölgenin katı atıklarındaki maliyet

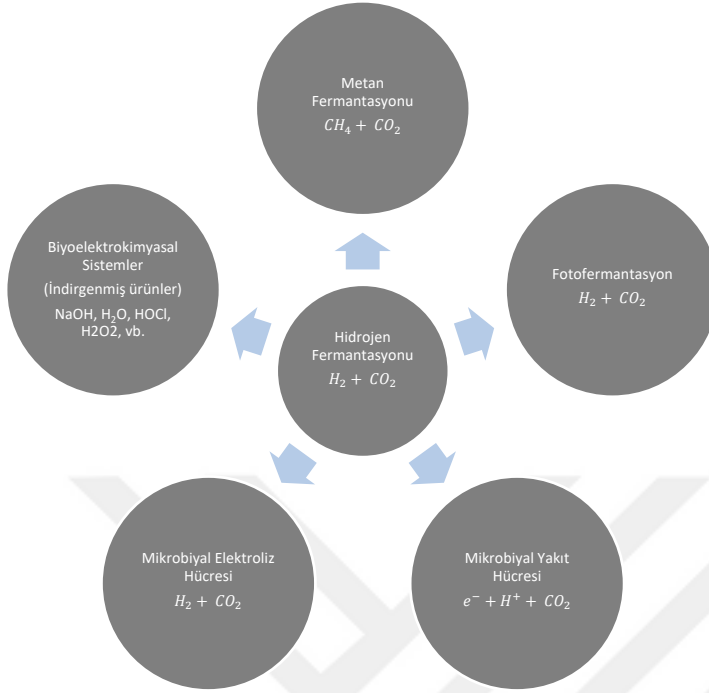
Dezavantajları;

- ✓ Yüksek taşıma maliyeti
- ✓ Sezonluk elde edilme
- ✓ Toplam olmayan katı dönüşüm ve oluşan katran
- ✓ Yakıt sürecinde korozyon, basınç direnci oluşumu olarak sıralanabilmektedir.

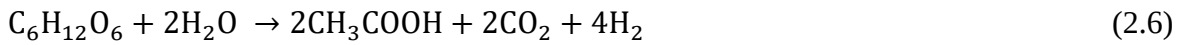
Çizelge 2.2. Biyokütle gazlaştırma reaksiyonları [8]

Reaksiyon Türü	Gerçekleşen Reaksiyonlar
Piroliz	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$ $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 3H_2 + CH_4$
Kısmi Oksidasyon	$C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 6CO + 5H_2$ $C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5CO + 5H_2 + CO_2$ $C_6H_{10}O_5 + 2O_2 \rightarrow 3CO + 3CO_2 + 5H_2$
Buhar Reforming	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6CO + 6H_2$ $C_6H_{10}O_5 + 3H_2O \rightarrow 4CO + 2CO_2 + 8H_2$ $C_6H_{10}O_5 + 7H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$

Biyokütleden hidrojen elde edilmesi esnasında, kullanılan biyokütlenin özellikleri ve bileşenleri, nem içeriği, parçacık boyutu verimde etkilidir. Üretim esnasında sıcaklık, reaktör sistemi, kullanılan katalizörler ve gazların da üretimi etkilediği bilinmektedir. Biyokütleden H₂ eldesi için araştırılan ve geliştirilmekte olan sistemler Çizelge 2.3' te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Biyokütleden H₂ elde edilme süreçleri [8]

Biyokütleden hidrojen üretmenin bir diğer yöntemi de, karanlık bir ortamda fermentatif olarak bakterilerin büyümesini sağlayan anaerobik çürüme işleminin gerçekleştiği biyoreaktörleri kullanmak ya da alg ve bakterileri kullanan fotofermantasyon işlemini gerçekleştiren fotobiyoreaktörleri kullanmaktır. Bu yöntemlerden karanlık fermantasyon işlemi esnasında anaerobik mikroorganizmalar, biyomateryali CO₂ ve asitlere dönüştürerek parçalamaktadırlar. Anaerobik parçalanma reaksiyonu, Denklem (2.6)' da görülmektedir.



Basit reaktör tasarımı yapılabilmesi, fermentatif mikroorganizmaların temininin kolaylığı, pek çok atığın materyal olarak kullanılabilmesi ve diğer biyo işlemlere kıyasla hidrojen üretiminde yüksek verimlere ulaşılabilmesi bu yöntemin avantajları arasında bulunmaktadır. Karanlık fermentasyonda yaşanan zorlukların başında ise sermaye yatırımının yanında ürün kapasitesinin düşük olması gelmektedir. Bunu aşabilmek adına sentez sırasında oluşan asitlerinden metan üretebilmek için ek aşamalı sistemler geliştirilmektedir. Bu sayede fermentasyon daha verimli hale getirilmektedir.

Biyofotolizin temelini oluşturan bitkilerin fotosentez süreci hidrojen üretimine uyarlanabilmektedir. Fotofermantasyon işlemi, bakterilerin yanısıra algleri de kullanarak

suyun hidrojen ve oksijene ayrılmasını içermektedir. Standart sıcaklık ve basınç altında sudan hidrojen üretimi fotoaktif enzimlerin yardımıyla gerçekleşmektedir [8]. Bu süreçleri gösteren reaksiyonlar Denklem (2.7) ve (2.8)' de görülmektedir.



2.3.4. Nükleer enerjiden hidrojen eldesi

Nükleer enerji, hidrojenin büyük ölçeklerde üretimi için temiz ve sürdürülebilir kaynaklardan biri olarak kabul görmektedir. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) Genel Direktörü Rafael M. Grossi, temiz enerjiye geçilmesi açısından düşük karbonlu nükleer enerjinin daha fazla kullanılması gerektiğini belirtmiştir. 2019'un son çeyreği ile birlikte, 2020 ve 2021 yıllarında üç nükleer santralin enerjisi kullanılarak hidrojen üretiminin gösterilmesi adına ABD'de üç farklı projenin yapılacağı duyurulmuştur [10].

Hidrojen, nükleer enerji kullanılarak termokimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle üretilmektedir. Hidrojenin üretim prosesi özellikleri, uygun şekilde gerekli olan reaktör tiplerini belirlemektedir. Termokimyasal ve elektrokimyasal üretim yöntemi için de ilk odaklanılan nokta, yüksek hidrojen veriminin elde edilmesidir. Bunun için de gereken yüksek sıcaklığa ulaşılmaya çalışılmaktadır. Diğer bir hedef ise elektrokimyasal yöntemde hidrojen üretimi için gerekli olan ısı gücünden elektriğe dönüşüm verimliliğine ulaşmaktır [10-12].

Bir tesiste en iyi sonuçların alınabilmesi için;

- ✓ Radyasyon ortamında soğutucunun moleküler kararlılığı ve inert soğutucunun seçilmesi,
- ✓ Reaktör soğutucusunun minimum sıcaklık düşüşüyle kimyasal tesise en etkili şekilde ısı transferi sağlaması ve malzemelerin kimyasal uyumu,
- ✓ Nötron yakalama, radyoaktivite, fisyon ürünleri kontaminasyonu, radyoaktif gaz birikimi vb.
- ✓ Basınç kayıplarının en aza indirilmesi,
- ✓ Güvenliğin sağlanması

- ✓ Sermaye maliyetlerinin en aza indirilmesi gerekmektedir.

Gerekli yüksek sıcaklıklara ulaşılabilmesinden dolayı; gaz soğutmalı, eriyik tuz soğutmalı, ağır metal soğutmalı reaktör tipleri kullanılmaktadır [12].

Hidrojen üretiminde nükleer enerji;

- ✓ Santralden gelen elektriğin konvansiyonel olarak kullanılması yoluyla sıvı su elektrolizi,
- ✓ Santralden gelen hem ısı hem de elektriğin kullanılması ile yüksek sıcaklıkta buhar elektrolizi veya hibrit süreçler,
- ✓ Santralden gelen ısıнын termokimyasal süreçlerde kullanılması ile üretilmektedir.

Termokimyasal işlemler; hidrokarbon ya da sudan hidrojenin serbest kalması için termal destekli süreçler içermektedir. Bunun için en yaygın kullanılan buhar reforming sürecidir [12].

Hidrojen termokimyasal su ayırma yöntemi ile 500 °C veya daha yüksek sıcaklıkta çalışan reaktörlerde üretilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı reaksiyon ve daha yüksek hidrojen verimlerinin elde edildiği bilinmektedir [9].

2.3.5. Yüksek sıcaklık elektroliz

Yüksek sıcaklık elektrolizi yönteminde su termal enerji kullanılarak buhara dönüştürülür ve buhar 700 ile 1000 °C arasındaki sıcaklıklardadır. Bu sayede H₂ ve O₂' ye ayrılma gerçekleşir. Oda koşulları altında gerçekleştirilen elektroliz sistemlerine göre daha verimli olduğu kabul edilir. Verim sıcaklık artmasıyla doğru orantılıdır. Sistem bileşenleri buhar kaynağı kullanılarak ya da dolaylı yoldan ısı transferi ile ısıtılır. Bu nedenle sistemin elektrik enerjisi ihtiyacı diğer sistemlere oranla daha düşüktür. Kullanılan ısı kaynağı güneş, nükleer, jeotermal gibi temiz enerji kaynaklarından olduğundan sera gazı emisyonu bulunmaz ve bu durum büyük bir artı sağlamaktadır [9,13].

Tüm bu avantajlarının yanında yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı tesis için özel gereksinimlerin karşılanması da gerekmektedir [9,13]. Bunlar;

- ✓ Yüksek iyonik ve düşük elektronik iletkenliğe sahip kimyasal olarak kararlı elektrolit gelişimi,
- ✓ Elektrolite benzer iyi elektronik iletkenliğe ve termal genleşme katsayısına sahip yüksek oranda indirgeyici/oksitleyici ortamlarda gözenekli,
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek oranda indirgeyici/oksitleyici ortamlarda kimyasal olarak kararlı malzemelerin mühendisliği olarak sıralanabilir.

2.4. Hidrojenin Depolanması

Oda koşullarında gaz halde bulunan ve yanıcı bir gaz olan hidrojenin depolanması, nakliyesi konusunda araştırmalar sürmektedir. 1973 petrol krizinden sonraki süreçte, petrolün yerine geçebilecek bir yakıt fikri öne sürülmüş ve bu amaçla hidrojen araştırmaları artarak devam etmiştir. Hidrojen birim kütle başına bakıldığında sıvı hidrokarbonlardan daha fazla enerji depolamaktadır. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Sıvı hidrokarbon kütle başına 47 MJ enerji depolarken hidrojen 142 MJ enerji depolamaktadır. Hidrojenin düşük yoğunluklu bir gaz olması ve yanıcı özelliği, depolanması ve saklanması için dikkat gerektirmektedir. Ayrıca moleküler yapısının küçük olması gözenekli yapılarda saklanması esnasında kayıplara sebebiyet vermektedir [14].

Hidrojen; basınçlı tanklarda, soğutularak sıvı halde, hidrojen zengin sıvılarda, materyallerin içerisinde absorbe ve adsorbe edilmiş şekilde saklanıp taşınabilmektedir. Yine çalışmaların devam ettiği ölçüde yer altı depolama merkezlerinde toplu halde depolanabilir [5,14,15].

Hidrojen depolamak için diğer bir seçenek de hidrojen açısından zengin içeriğe sahip sıvılarda ve katılarda kimyasal depolama yapmaktır. Siklohekzan, karbazol gibi sıvı malzemeler hidrojenin sıvılarda depolanması için araştırılırken; sodyum borhidrür (NaBH_4), amonyak boran (NH_3BH_3), hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) gibi malzemeler de içeriklerinde barındırdıkları hidrojen yüzdeleri sayesinde kimyasal depolamaya uygun katı malzemelerdir. Amonyak boran içeriğinde kütlece %19,6 hidrojen barındırır ve bu litre başına 0,145 kg anlamına gelmektedir [5,14,15].

Nano karbonlar, aktif karbonlar, zeolitler gibi malzemeler hidrojen depolama için düşünülmüş fakat belirli ortam koşullarında %5' in altında hidrojen içerebilmeleri sebebiyle başka malzemeler dikkat çekmektedir. Kovalent ya da iyonik bağ yapıları ile içeriklerinde kütlece daha fazla hidrojen barındırabilen malzemeler yıllardır araştırma konusudur. Hidrojenin depolama yöntemleri ve kimyasal depolamasının yapılabildiği bileşik gruplarının bir kısmı aşağıda açıklanmıştır [5,14,15].

2.4.1. Tanklarda depolama

Hidrojen 700 bar'a kadar basınçlarda tanklarda gaz halde depolanabilmektedir. Hidrojenin taşınması ve saklanması için en çok kullanılan yöntem tanklarda depolama yöntemidir. Toplu bir şekilde depolanması istendiğinde yer altı oyuklarında da depolanabilmektedir.

Taşıma maliyetlerinin düşmesi açısından tankların büyük hacimde ve düşük yoğunluklu olmaları beklenmektedir. Tank ile depolama yapılmasının en büyük avantajı kolay dolum yapılabilmesidir fakat bu avantajın yanında tankların düşük yoğunluklu malzemeler kullanılmasına rağmen kapların kendileri sisteme ciddi bir ağırlık katmaktadır bu da tek seferde daha az hidrojen taşınmasına sebep olmaktadır. Bu sebepten dolayı araçlara entegre edilmesi zorlaşmaktadır.

Belirlenen kapasite-hacim oranının sağlanabilmesi, tankların kaba ağırlığının azaltılabilmesi ve basınçlı tanklar için olması gereken kalınlık, stres, gerinim ve güvenlik önemlerini sağlayabilecek olan karbon fiber üzerinde çalışmalar devam etmektedir [5,8,15].

2.4.2. Sıvı depolama

Sıvı hale getirilmiş hidrojenin depolanması ve taşınması, gaz halde basınçlı tanklarda taşımaya kıyasla daha yüksek yoğunluk sağlayacağından birim hacim başına daha fazla hidrojen ve dolayısıyla enerji sağlayacaktır. Düşük basınç altındaki sıvı hidrojenin depolama maliyeti gaz haline göre daha düşük olacaktır.

Bununla birlikte kaynama noktası -252,88 °C olan hidrojeni sıvı halde taşımak için oldukça düşük sıcaklıkta depolama yapılması gerekmektedir, bu da önemli miktarda enerjinin harcanması anlamına gelmektedir. Depolandığı kaba ısı girişinin engellenememesi halinde kayıp %2-3 seviyesinde olmaktadır. Kaybın engellenebilmesi açısından saklandığı kaba

yapılacak olan ek takviyeler ağırlığı artıracaktır. Takviye yapılmaması durumunda, özellikle araçlarda kaynama esnasında yaşanan kayıplar güvenlik sorunu oluşturacaktır [5,8,15].

2.4.3. Nanotüplerde depolama

Hidrojenin yüksek basınçlı tanklarda depolama yapılmasının araçlara ek yük katması ve sıvı halde yapılan depolamanın soğutma için ek enerji gerektirmesi ile kaynama noktasının düşük olmasından kaynaklanan kayıplar, araştırmacıları hidrojeni katı halde depolamaya sevk etmiştir [16].

Katı hal hidrojen depolamasının nanomalzemeler ile eş zamanlı gelişimi uzun soluklu çalışmalar sonucunda gerçekleşmiştir. Gazların absorpsiyonu için gözenekli malzemeler uygun bulunmaktadır. Kullanılan malzemeler arasında en iyi sonuçların alındığı malzeme aktif karbondur. Bu materyallerde gerçekleşen absorpsiyonun, metallerde gerçekleşen absorpsiyondan farklı şekilde gerçekleştiği bildirilmiştir. Hidrojen gazının metallerde kristal yapılara kimyasal olarak emildiği bilinmektedir, bu materyallerde ise kristal yapılara ya da kristal yapıların oluşturduğu gözeneklere fizisorpsiyonun gerçekleştiği belirtilmiştir. Gazların ince karbon fiberlere fiziksel olarak adsorbe edildiği de bilinmektedir [17].

Karbon nanotüplerden kısaca grafen tabakalar olarak bahsedilebilmektedir. Tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler mevcuttur. Sırasıyla bir silindir içine dikişsiz şekilde tek katman halinde sadece birkaç nanometre kalınlıktaki tüpler tek duvarlı, haddelenmiş iki katman grafenden oluşan tüpler çift katlı ve birbiri içine oturtulmuş aralarında 0,35 nm mesafe bulunduran tüpler ise çok duvarlı nanotüplerdir [17].

Karbon nanotüpler; yüksek yüzey/hacim oranına, yüksek yüzey alanına ve düzenli yapıya ve yüksek termal kararlılığa, yüksek elektrik iletkenliği ve mekanik dayanıma sahip olan yapılardır.

Yüksek yüzey enerjisine sahiptir, güçlü van der Waals kuvvetleri ve π - π etkileşimleri nedeniyle karbon nanotüplerde, tüp-tüp temasında mikrometre başına toplanan demetlerin ~500 eV olduğu görülmüştür [18].

2.4.4. Metal hidrürlerde depolama

Metal ve kimyasal hidrürler yaptıkları kimyasal bağlarla (iyonik veya kovalent) hidrojen depolanmasına uygun malzemelerdir. Metal hidrürler genellikle bir metal katyon (M^+) ile hidrojen barındıran bir anyondan meydana gelmektedirler. Yüksek hidrojen yoğunlukları ve yüksek güvenilirlikleri sayesinde depolama uygulamaları için araştırma konusu haline gelmişlerdir.

Hidrürlerin oluşumu için lityum, sodyum, magnezyum, alüminyum gibi hafif metallerin kullanımı, hidrojeni gaz ya da sıvı halde taşımaya nazaran daha yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğu sunmaktadır [18].

Metal hidrürlerin oluşumu, metal alaşımı ile hidrojenin tersinir bir reaksiyona girmesinden meydana gelmektedir. Metal hidrürlerin reaktivite ve kapasiteleri binlerce döngü halinde devam etmektedir. Bu faydasından dolayı metal hidrürlerde hidrojen depolama yöntemi geleneksel yöntemler ile kıyaslama yapılacak hale gelmiştir. Çok fazla metal hidrür sentezi yapılabilmesine rağmen, hepsinin hidrojen depolamaya uygun olduğunu söylemek yanlış olacaktır.

Örneğin MgH_2 'nin hidrojen desorpsiyon kinetiğinin yavaş olması, hava ve oksijene karşı reaktivitesinin yüksek sıcaklık gerektirmesi bir sınırlamadır. Tüm metal hidrürler içerisinde ağırlıkça %7,6 (110 g/L H_2) ile MgH_2 en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Yüksek termodinamik kararlılığı ve yüksek bağlanma enerjileri ile hidrojen giderme için 350-400 °C sıcaklığa kadar çıkılması gerekebilmektedir. Çalışma sıcaklığındaki bu sınırlamanın aşılabilmesi ve Mg 'nin sorpsiyon kinetiğinin iyileştirip, hidrojenasyon-dehidrojenasyon sürecindeki aktivasyon enerjisini azaltabilmek adına diğer metal oksitlerin kullanımına odaklanılmıştır. V, Ti, Cr, Fe gibi elementlerin katkılarıyla; Mg bilyeli öğütme, eritme gibi işlemlere maruz bırakılarak hidrojen depolanmasının geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır [16,18].

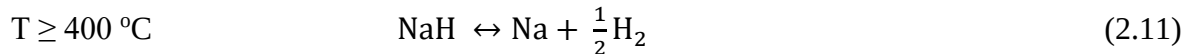
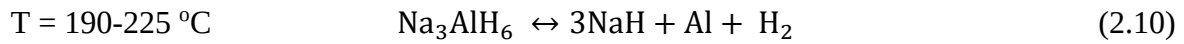
2.4.5. Alanatlarda depolama

Yüksek kapasiteleri ve düşük hammadde maliyetleri sayesinde alanatlar hidrojen depolama malzemesi olmak için umut verici adaylardır. Alanatlar arasında $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ en

yoğun ilgi görenleridir. İçeriklerinde sırasıyla kütlece %10,5 ve %7,4 hidrojen barındırmaktadırlar.

Metal hidrürlerin tersine, tersinirliklerinin zayıf olması ve desorpsiyon kinetiğinin istenilen ölçüde olmaması sebebiyle hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilebilmesi için bilyeli öğütme, birleştirme ve çeşitli katalizörler ile çalışmalar yapılmaktadır. Hidrojen yüzdesi daha fazla olan, katalitik performansı yüksek katkı maddeleri ile alanatların geliştirilmesi esas alınmaktadır [19].

Sodyum alanat(NaAlH_4)' ın üç aşamalı bir reaksiyonda teorik hidrojen içeriği %7,4'tür. Bu üç aşamadan sonuncusunun 400°C sıcaklıkta gerçekleşmesi ve sınırlı tersinirlik barındırması sonucu geriye, 225°C 'nin altında %5,6 hidrojen verebilen iki aşamalı reaksiyon kalmaktadır. Geçiş metalleri ile yapılan katkılamlar ile reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi ve tersinirliğin iyileştirilerek daha fazla hidrojen alınmasının sağlanması esas araştırma konusudur. Sıcaklık değişimlerine göre NaAlH_4 'den H_2 üretimi reaksiyonları sırasıyla, denklem (2.9), (2.10) ve (2.11)'de verilmiştir [20].



2.4.6. Bor merkezli hidrojen depolama

Karbon nanotüpler, metal hidritler, sodyum alanatlar, sıvı organik hidrojen taşıyıcılar yoğun bir şekilde hidrojen taşıma sistemi olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında modifiye polimerler, buz hidratlar ve mikro cam küreler içeren birçok sistem de hidrojen depolama açısından incelenmiş olup laboratuvar düzeyinde kalmıştır [21,22].

Enerji üretimi için taşınabilir elektronik cihazlar ya da araçlarda kullanılacak yakıt hücrelerinin kullanımı, hidrojen depolaması yapılmasını ya da üretilmesini gerektirmektedir. Araç uygulamaları için öncelik, maliyetleri düşürmektir. Hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesi bu aşamada büyük önem arz etmektedir. Şebekeden bağımsız hidrojen üretimi ve depolanması konusu, hastanelerden fabrikalara kadar türlü kullanım yerlerine entegre

edilmeye çalışılmaktadır. İncelenen tüm depolama yöntemlerinde depolama hacminin iyileştirilmesi gerekmektedir. Tüm bu araştırma sınıfları içerisinde bor merkezli bileşikler dikkat çekmektedir [21,22].

Borun hafif molekül ağırlığı, 4 hidrojen ile bağ yapabilme özelliği ile de kütlece yüksek H_2 eldesi sağlaması en önemli özellikleri arasındadır. Bor merkezli bileşiklerde hidrojen oluşumu sırasında en önemli aşama, B-H bağlarının koparak farklı yan ürünler oluşmadan H-H bağlarının oluşmasıdır. Tüm bu oluşum gerçekleşirken, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin hafif koşullarda olmasını sağlamaktır. Molekül içi ve moleküller arası bağ oluşumu ile hidrojen oluşumu iki aşamada gerçekleşmektedir.

$LiBH_4$, $NaBH_4$, KBH_4 gibi bor hidrürler hidrojen depolaması için dünya çapında araştırma konusu haline gelmiştir. $LiBH_4$, KBH_4 gibi hidritler $KBO_2 \cdot 2H_2O$, $LiBO_2 \cdot 2H_2O$ gibi yan ürünlerin oluşması ve hidrojen salma sürelerinin uzun olması sebebiyle daha az tercih edilmektedir [23].

Bu tarz bor hidrürlerin dehidrojenasyon ve hidrojenasyon sıcaklıklarının düşürülmesi ve termodinamik sınırlamalarının azalması için çeşitli çalışmalar yapılmaya devam etmektedir. Bunlar arasında $LiBH_4$ ağırlıkça %18 hidrojen içermektedir. Sentezin keşfedildiği zamanlarda etil lityum ile diboranın reaksiyonu sonucu oluşan bu malzeme 3-15 MPa basınç altında 823-973 K sıcaklıkta lityum ve bordan direkt olarak da sentezlenebilmektedir. Ayrıca günümüzde $NaBH_4$ ve $LiBr$ reaksiyonu ile endüstriyel olarak üretilmektedir. 0,66-0,68 g/cm³ yoğunluğa sahip olan $LiBH_4$ ve 275 °C erime sıcaklığına sahiptir. Molekül yapısında bulundurduğu bağlardan kaynaklı stabil bir yapıda olan $LiBH_4$ 'ün dehidrojenasyonu 573 K'i aşan sıcaklıklar gerektirir, hidrojenasyonu ekzotermik olduğu için tercih edilmez. Termoliz için en çok araştırılan borhidrürler arasında bulunmaktadır. 530 °C sıcaklıkta hidrojeni giderilir ve bu hidrojen salmaya başladığı sıcaklıktan 100 °C yüksektir, bu durum da termal kararsızlaşmaya sebep olmaktadır. Termolitik olarak hidrojen salınımı 600 °C'nin altında olduğunda içeriğindeki hidrojenin sadece yarısı salınmaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklıklarda yüksek miktarda hidrojen alınsa bile bu değerler pratik uygulamalar için yüksektir [21,23].

$LiBH_4$ dehidrojenasyonu 3 aşamalı desorpsiyon ile gerçekleşen karmaşık bir işlemdir. İçeriğinde kütlece %13,9 hidrojen barındıran $LiBH_4$ düşük sıcaklıklarda bu hidrojenin büyük kısmını dehidrojenasyon ile salamamaktadır. Bu sebepten dolayı yakıt hücreleri için

düşünülen hidrojen kaynağı olarak uygun değildir. Hidrojen üretim sıcaklığının düşürülmesi ve düşük sıcaklıkta üretilen hidrojen yüzdesinin artırılması için farklı katalizör ve ortamlarda çalışmalar devam etmektedir [21,23].

En yüksek H₂ içeriği bulunan borlu bileşikler sırasıyla amonyak boran, lityum bor hidrürdür. Ve sodyum bor hidrür burada önemli bir araştırma konusu olarak dikkat çekmektedir. Dehidrojenasyon dışında hidrojeni açığa çıkarmanın bir başka yöntemi de sulu reaksiyonlar olan hidroliz yöntemleridir. Hidroliz metodu için NaBH₄, LiBH₄'e nazaran daha kolaylık sağlayan bir malzeme haline gelmiştir. Tuz tipi kristal yapısına sahip olan NaBH₄ sodyum trimetiloksiborhidrit veya sodyum tetrametilborhidrürün diboran (B₂H₆) reaksiyonundan oluşabildiği gibi 3-15 MPa basınç altında 823-973 K basınç altında sodyum, bor ve hidrojen ile direkt olarak da sentezlenebilen bir malzemedir. Su ile karıştırıldığında hidrojen üretimine hemen başlayan bu malzemenin hidrolizi güvenli bir yöntemdir. Uygun katalizörler varlığında hidrojen üretim süresi azaltılabilirken ve hidrojen miktarı artırılabilir. Farklı destek malzemeleri ile yapılan metal katalizörlerin hidroliz süresini kısaltması ve hidrojen verimini artırması üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. Sodyum borhidrürden hidroliz yoluyla H₂ elde edilmesinin reaksiyonu Denklem (2.12)'de verilmiştir [21,23].



2.4.7. Amin boranlar

İlk amin boran sentezi 1973 yılında diboran ve trimetilaminin doğrudan sentezi ile gerçekleştirilmiştir. Kütlece yüksek hidrojen içerikleri sayesinde amin boranlar son zamanların araştırma konuları haline gelmiştir. Dehidrojenasyon ya da hidrolizleri esnasında çok yüksek sıcaklığa gerek duymamaları ve reaksiyon sonucunda oluşan yan ürünlerin en az seviyede olması için farklı katalizör ve ortamlarda denemeler yapılmaya devam etmektedir.

Amin boranların en basit tipi olan amonyak boranlar NH₃.BH₃ genel formülüne sahip havada kararlı katı malzemeler olarak söylenebilirler. 120 °C sıcaklığa gelindiğinde, içerisinde ihtiva ettiği H₂' yi salmasına rağmen, daha düşük sıcaklıkta metal katalizörler kullanılarak H₂ salınımı kontrol altında tutulabilmektedir.

Amin boran kompleksleri, ticari bulunabilirlikleri, artan stabiliteleri ve kullanım kolaylığı nedeniyle umut verici hidroboratlayıcı reaktifler olabilir. Bununla birlikte, B-N bağının gücü nedeniyle bu doğal stabilite, reaktivitenin azalmasına neden olur [24].

Bilinen amin boran çeşitleri; dimetilamin, trimetilamin, trietilamin, ter-bütilamin, pridin, morfolin, N-metilmorfolin, N-etilmorfolin, N,N-diisopropiletilamin, N,N-dietilanilin, amonyak boran, hidrazin boran olarak sıralanabilir [25].

Amin boranlar içerisinde en dikkat çekenlerden biri amonyak borandır. İçeriğinde kütlece %19,6 hidrojen bulundurması, amonyak boranı çok umut verici bir malzeme haline getirmiştir. Amonyak boranla ilgili en büyük sorun teşkil eden konu ise hidrojen oluşumu sırasında borazin gibi uçucu yan ürünler vermesidir. Özellikle gelecekte yakıt pilleri ile çalışacak olan araçlarda kullanılacak olan yakıt pillerinde bu tarz yan ürünler zararlı olabilir. Hidrazin boran ise içeriğinde kütlece %15,4 hidrojen bulundurmasıyla H₂ depolama malzemeleri arasında göze çarpmaktadır. Amonyak boranda olduğu gibi, borazin tarzı uçucu yan ürünler vermediğinden önemli araştırma konusu haline gelmiştir [26].

3. HİDRAZİN BORAN VE ÖZELLİKLERİ

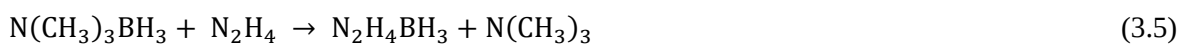
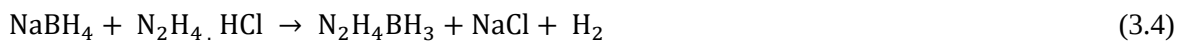
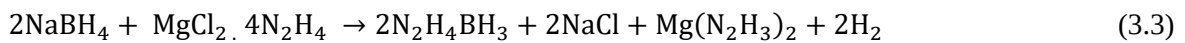
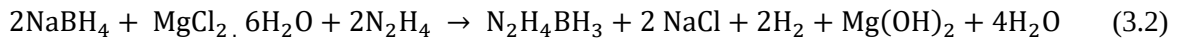
Hidrazin boran ilk olarak Goubeau ve arkadaşları tarafından 1961 yılında sentezlenen beyaz renkli toz halinde bir maddedir. İçeriğinde barındırdığı kütlece %15,4 hidrojen ile önemli bir hidrojen depolama malzemesi olarak dikkat çekmektedir [2,27].

3.1. Hidrazin Boran Sentezi

Azot ve bor bileşikli kimyasal depolama malzemelerinden olan hidrazin boran; sodyum borhidrür (NaBH_4) ve dihidrazin sülfatın ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$), THF (tetrahidrofuran) ya da 1-4 dioksan ortamında reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır. Bugün laboratuvar ölçeğinde hidrazin boranın hazırlanması için ana prosedür budur. Sentez gerçekleştirilirken, bir su ya da yağ banyosu sentez yapılmak istenilen sıcaklığa getirilir. Bir reaktör içerisinde reaktanlar hazırlanır ve argon gazı altında sürekli karıştırma ile hidrazin boran sentezi gerçekleştirilir. Literatür incelendiğinde sentez süresinin 48 saat olduğu görülmektedir. HB sentez reaksiyonu Denklem (3.1)'de verilmiştir [2,27].



Hidrazin boran ayrıca çözücü olarak tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) ile sodyum borohidrürün magnezyum klorür MgCl_2 ile heksahidratlanmış $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formunda veya daha sonra buzlu hidrazin N_2H_4 veya bir tetrahidrazinat $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$ reaksiyonuyla sentezlenebilir. Klorür tuzu yerine, $\text{X}=\text{Cl}$ veya CH_3COO içeren bir hidrazin tuzu $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HX}$ kullanılabilir, reaksiyon tetrahidrofuran içinde 50 ile 100 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. BH_3 kaynağı da değiştirilebilir. Trimetilamin boran $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{BH}_3$, 50 °C'de birkaç saat süreyle hidrazin ile 50 °C'de benzen içerisinde reaksiyona sokulabilir. Hidrazin boranın farklı reaktanlar ile gerçekleştirilen sentez reaksiyonları, Denklem (3.2) ile (3.5) arasında verilmiştir [28].



3.2. Hidrazin Boranın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hidrazin boran ve alkali türevleri bor ve azot bazlı malzemeler arasındadır. İçeriğinde kütlece %15,4 hidrojen barındırması sayesinde kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında yer edinmiştir. Suda çözünür (25°C'de 6 g/100 g H₂O) ve argon atmosferi altında çözeltide oldukça kararludur, 3 hafta boyunca sadece %4 mol hidrolize olur. 1-4 dioksan, THF gibi çözücülerde çözünürlüğü iyidir [29]. Hidrazin boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrazin boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri [2,27-30].

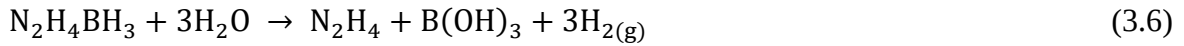
Görünüm	Toz
Moleküler Yapı	N ₂ H ₄ BH ₃
Mol Kütlesi (g/mol)	45,89
Yoğunluk (g/cm ³)	0,9747
Kristal Yapı	Ortorombik
Hidrojen İçeriği (%)	15,4
Renk	Beyaz
Suda Çözünürlük (25 °C)	6 g/100 g
Koku	Kokusuz
Erime Noktası (°C)	60

3.3. Hidrazin Borandan Hidrojen Elde Edilmesi

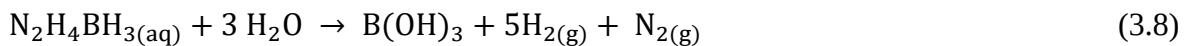
Hidrazin borandan hidrojen elde edilmesi farklı katalizörler ile çalışmalar yürütülse de temelde hidroliz, termoliz ve metanoliz ile gerçekleştirilmektedir.

3.3.1. Hidrazin boranın katalitik hidrolizi

Hidrazin boranın ayrışması sırasında iki aşama gözlemlenmektedir. Bunlardan birincisi kolayca hidrolizi gerçekleşen BH_3 grubu iken, ikinci ve diğerine göre nispeten daha zor ayrılan N_2H_4 grubudur. N_2H_4 grubunun ayrılması sırasında; NH_3 , N_2 gibi oluşması istenmeyen gazların ortaya çıktığı gözlemlenebilmektedir. NH_3 hidrolizi N_2H_4 'e nazaran çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu sebeple bu malzemenin zorluğu da N_2H_4 grubunun hidrolizini gerçekleştirmektir. AB' nin NH_3 grubunun aksine, HB'nin N_2H_4 grubu seçici bir katalizör varlığında dehidrojene edilebilir, ancak bu reaksiyon NH_3 salınımı ile rekabet halindedir. N_2H_4 grubunu dehidrojene etme potansiyeli, HB'yi AB'den daha çekici hale getirir. Hidrazin borandan hidroliz yolu ile H_2 eldesi reaksiyonları Denklem (3.6) ve (3.7)'de görülmektedir [31].



Hidroliz sonucunda alınabilecek maksimum H_2 'nin alınması için çeşitli katalizörler ile çalışmalar sürmektedir. Katalizörlere yüklenen metaller ve destek maddeleri ile çok fazla deney yapılmaktadır. Rh, Ni, Pt, Ru, Pd gibi metallerin hidroliz için etkinliklerinin yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan tüm çalışmaların amacı H_2 'nin %100 üne yakınıni geri kazanmayı sağlayacak olan bir katalizör bulmaktır. Doğru katalizörler ile çalışıldığında toplam 6 mol H_2+N_2 oluşumu beklenmektedir [23,31].

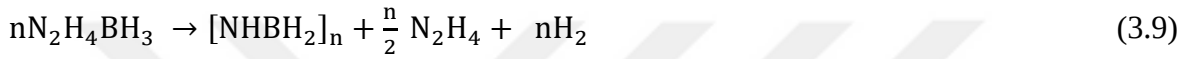


3.3.2. Hidrazin boranın termolizi

Hidrojen depolama maddesi olan amin boranlar belirli bir sıcaklığın üzerinde amino borana dönüşerek hidrojen üretimi gerçekleştirebilirler. Bu sıcaklığın temel anlamda

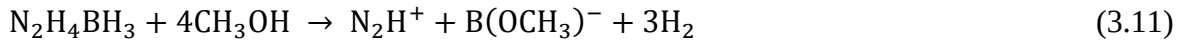
100 °C'nin üzerinde olduğu belirtilmiştir. Ancak bazen bağlarda bozunma gerçekleştiği ve istenmeyen yan ürünlerin oluştuğu gözlemlenmektedir (Denklem 3.9).

Hidrazin boranın erime sıcaklığının 60 °C olduğu, hidrazin boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Çizelge 3.1) kısmından görülebilir. Isıtılma işlemi devam ettiğinde hidrazin boran üzerindeki bozunma gözle görülebilecek seviyede gerçekleşebilmektedir. Hidrojen oluşumunun yanında, hidrazinin gaz halde çıkışı da gözlemlenmektedir. 10 saat boyunca 200 °C'de tutulması sonucunda oluşan katının şoka ve patlamaya duyarlı olduğu belirtilmiştir (Denklem 3.10). Bu sebepten dolayı, termolitik hidrolizinden kaçınılması gerektiği belirtilmiştir [28, 32, 33].



3.3.3. Hidrazin boranın metanolizi

Hidrazin borandan H_2 elde edilmesi için çözücü olarak metanolün kullanılması sonucu oluşan reaksiyondur. Metanol ile gerçekleşen HB reaksiyonu sonucunda doğru bir katalizör yardımı ile 3 mol H_2 oluşumu beklenmektedir [23]. Hidrazin boranın metanolizi reaksiyonu Denklem (3.11)'de görülmektedir.



4. KATALİZÖRLER

Katalizörler insanlık tarafından binlerce yıldır ekmek, şarap, peynir gibi ürünlerin üretimi için kullanılmış bir malzemedir. Mevcut olan ürünü daha kısa sürede üretebilmek için küçük miktarlarda eklenmesi gerektiği binlerce yıl önce keşfedilmişti. Bunun kimyasal uygulamalarının başlaması ise 1830lu yıllarda gerçekleşmiştir.

Katalizörler, süreçleri kısaltan ve süreçten bozulmadan çıkan malzemelerdir. Gerçekleşen reaksiyon içinde farklı bir yol yaratarak reaksiyon süresini kısaltmaktadır. Uygun bir katalizör, bir reaksiyonda son ürün elde etmeyi kısalttığı gibi, hem verimi hem de seçiciliği etkileyebilmektedir.

Reaksiyon gerçekleşirken katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için kullanılan katalizörün yüzey alanının geniş olması istenmektedir. Bu amaçla pek çok destek maddesi kullanılmaktadır. Kullanılan destek malzemeleri; silika, alümina, MCM-41, TiO₂ gibi malzemelerdir. Bu malzemeler nano, mezo, makro gözenekli malzemeler olarak ortalama gözenek çaplarına göre sınıflandırılırlar. Tipik bir silika-alümina kırma katalizörünün gözenek hacmi 0,6 cm³/g ve ortalama gözenek yarıçapı 4 nm'dir. Bu gözenekli katalizörlerin karşılık gelen yüzey alanı şaşırtıcı derecede büyük olup 300 m²/g'dir [34,35].

4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

4.1.1. Homojen katalizörler

Reaktanlar ile katalizörün aynı fazda bulunduğu katalizör çeşididir. Asidik ya da bazik formda bulunabilmektedirler. Katalizörün ayrılmasında; özütleme, sıvı sıvı damıtma gibi işlemler uygulanmaktadır. Endüstriyel katalitik süreçlerde de kullanımı mevcuttur [36].

4.1.2. Heterojen katalizörler

Reaksiyona giren reaktifler ve katalizör fazının farklı olduğu katalizörlerdir. Genellikle katalizör katı fazda iken reaktifler sıvı ya da gaz formunda bulunurlar. Genellikle metal nanopartüküllerden oluşmaktadır ve endüstrinin en önemli unsurları arasında yer almaktadır. Katı malzemeler gözenekli olmadıkça nüfuz edilemez olduklarından katı bir katalizörün gözenekliliği ve yüzey alanı önemli bir noktadır ve destek maddesi ile kullanım durumunda

artan yüzey alanı büyük katkı sağlamaktadır. Endüstriyel katalitik süreçlerde en fazla kullanılan katalizör çeşitidir [37, 38].

4.1.3. Biyokatalizörler

Yaşamın devam etmesini sağlayan biyokatalizörler, enzimler olarak da bilinirler. Enzimler, proteinlerin ve DNA'nın oluşumu veya moleküllerin parçalanması ve enerjinin şekerlerde depolanması gibi biyolojik reaksiyonların gerekli hızda gerçekleşmesine izin vermektedirler. Molekül şekilleri, enzim substrat uyumu sağlamak zorunda olduğundan önemlidir ve reaksiyon hızı ile verimini etkilemektedir. Mikroorganizmalar olarak doğada atıkların parçalanmasından gıda sanayinde ürünlerin üretilmesine kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar [37].

4.2. Katalizörleri Oluşturan Bileşenler

Bir katalizör aktif bileşen ve destek bileşen olmak üzere temelde iki kısımdan meydana gelmektedir.

4.2.1. Aktif bileşen

Aktif bileşen katalizörün en önemli kısmını oluşturmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayan ana etkidir. Reaksiyon için en uygun olacak olan seçimelidir. Kullanılan bileşen metal ya da metal oksit formunda olabilmektedir. Bunlar Pt, Pd, Ni, Co, V, Au, ZrO₂ gibi bileşenlerdir [36,39].

4.2.2. Destek bileşen

Katalizörlerin özelliklerini büyük ölçüde etkileyen destek bileşenler, aktif bileşen için (γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ vb.) uygun yüzey özelliklerine sahip karbonlardır. Aktif bileşen olan metaller kullanılan destek bileşenin gözeneklerine yerleşerek tek başına olacağından daha geniş alana dağılma imkânı yakalamaktadır. Bu sayede gerçekleşen reaksiyonlar gözenekler içerisinde aktif bileşen yüzeyinde meydana gelir. Kullanılan destek bileşen gözenek çaplarına göre; makro gözenekli(> 50nm), mezo gözenekli (2-50 nm) ve mikro gözenekli (< 2nm) malzemeler olarak üçe ayrılır. Aktif bileşen

dağılımının çok daha iyi olması açısından kullanılan malzemenin mikro ya da daha küçük gözeneklere sahip olması tercih edilmektedir [36,39].

4.3. Katalizör Sentez Yöntemleri

4.3.1. Emdirme yöntemi

Emdirmeye yöntemi uygulama kolaylığı nedeniyle en çok kullanılan katalizör sentez yöntemidir. Temel anlamda emdirmeye yöntemi; aktif bileşen ile destek bileşenin bir çözücü içinde karıştırılması yöntemiyle aktif bileşenin destek bileşenin gözeneklerine emdirilmesidir. Emdirme sonrasında çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Emdirmeye aşamasının sonunda ingirgenme meydana gelir ve bu parçacık boyunun kontrol altında kalmasını sağlar. Yaygın olarak kullanılan sıvı faz indirgeyici ajanlar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 ve formik asittir. H_2 , baskın gaz fazı indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Emdirmeye yönteminin avantajları arasında enerji tüketimini en aza indirmesi ve sulu ortam kullanarak organik çözücülerden kaçınması sayılabilir. Diğer yandan sıvı halde işlem yapıldığı için topaklanmaya sebebiyet verebilmektedir ve yüzey gerilimi sebebiyle arojeller gibi desteklerin çökmesine neden olabilmektedir [40].

4.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi iki veya daha fazla çözeltinin karıştırılması ile gerçekleşmektedir. Hidroksit gibi bir metal öncüsü desteğin üzerine çöktürülür. Çöken bileşikler süzülerek ayrılır ardından yıkama ve kurutma işlemi gerçekleştirilir. Kurutulmuş malzeme, okside dönüştürülmek için kalsine edilebilir ya da metali oluşturmak için doğrudan hidrojen ile indirgenebilmektedir.

Başlangıçta eklenen metal tuz çözeltisinin derişimi katalizörün metal bileşimini belirlemektedir. Çöktürme işlemi sırasında pH katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediğinden sürekli karıştırma esnasında pH kontrollerinin yapılması gerekmektedir [41].

4.3.3. Sol jel yöntemi

Bir jel içerisindeki parçacıkların yarı katı süspansiyonunun oluşturulması amacıyla uygulanan bir tekniktir. Uygulanan yöntem sonucunda mezo gözenek yapısına sahip katı

beklenmektedir. Sol Jel Metodunun temelde 4 aşaması bulunmaktadır. Bunlar; jel oluşumu, jelin özelliklerinin belirlenebilmesi için eskitme, solventi jelden çıkarmak için uygulanan kurutma ve kalsinasyon işlemleridir. Yaşlandırma ve kalsinasyon işlemlerinde uygulanan sıcaklık, zaman, ısıtma hızı gibi parametreler oluşacak gözenek boyutu ve dağılımının kontrol edilmesini sağlayan aşamalardır. Kalsinasyon işleminden sonra oluşan mezo gözenekli yapıya emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile nanokatalizör eklemesi yapılabilmektedir. Bu tekniğin dezavantajlarından biri, nanoparçacıkların yapının içine gömülebilmesi durumudur. Parçacıklar gözenek yakınında yer almıyorsa, reaktanlar tarafından erişilebilir durumu ortadan kalkabilir ve katalizör verimli olmayabilir [40].



5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Katalizörün aktif ve destek bileşeni arasındaki uyum, gözeneklilik yapısı, yüzeyinde ve adsorbatlarında bulunan bileşimlerin anlaşılması ve reaksiyona uygun katalizörün hazırlanması endüstride hayati bir öneme sahiptir. Bu sayede daha dayanıklı, ömrü daha uzun, seçiciliği yüksek aktif katalizörler hazırlanabilmektedir.

Katalizör sentezi yapıldıktan sonraki süreçlerde alınan deneysel sonuçların yanı sıra yapılan karakterizasyonlar da büyük önem taşımaktadır. Bu sayede katalizörün atomik yapısına kadar belirli özellikler belirlenebilmektedir. Spektroskopik yöntemler ile katalizör iç materyalleri, yapılan bağlar öğrenilebilirken daha ileri teknikler sayesinde atomik yapı, gözeneklilik, parçacık boyutu hakkında bilgi edinilebilmektedir.

5.1. X Işını Kırınımı (XRD)

Bu yöntem karakterizasyon için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Tüm katı malzemelerin yaklaşık %95'inin kristal yapılardan oluştuğu belirtilebilir. Yapı içerisinde bulunan kristal fazları ve parçacık boyutunun belirlenebilmesi için kullanılmaktadır. Periyodik bir kafes içerisindeki atomlar tarafından, gönderilen X ışınlarının elastik saçılması tekniği ölçümde kullanılmaktadır. Saçılan fotonlar sayesinde bir girişim elde edilir.

Deneylerde kullanılan dalga boyları 0,6 Å ile 1,9 Å arasındadır. Bir dedektörle bir dizi yansıma açısının kullanılması belirli aralıklarda tepeler verir. Yüksek elektron yoğunluğuna sahip alanlara sahip düzlemler güçlü bir şekilde yansıtırken, düşük elektron yoğunluğuna sahip düzlemler ise zayıf yoğunluklar vermektedir.

Kusursuz bir kristalden bahsedilmek istendiğinde her yöne sonsuz uzanmasından bahsedilmektedir. Fakat bir yapı içerisinde bulunan kristaller sınırlı boyutlara sahip mükemmellikten sapmış olan yapılardır. Bu da kırınım zirvelerinde genişlemeye sebebiyet verecektir. Eğer bir kristalin boyutu 200 nm'den büyük ise bu genişleme ihmal edilebilmektedir. Kristalitenin boyutu kırınım yapan bir alanın boyutunun ölçüsü olduğundan bu kısma dikkat edilmelidir ve agregatların mevcudiyetinden dolayı kristal boyutu ile parçacık boyutu aynı olmayabilir [2,37,40].

5.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Yöntem kızılötesi radyasyon demeti kullanılması yolu ile katı, sıvı ve gaz formunda bulunan malzemelerdeki fonksiyonel grupları tanımlamak amacı ile kullanılmaktadır. Moleküllerde bulunan her bağın absorpsiyonunun ölçülmesi sonucunda dalga sayısına karşılık % geçirgenlik(cm^{-1}) spektrumunu vermektedir. IR aktif molekülleri dipol momente sahiptir ve IR radyasyonu kovalent bağlar ile etkileşime girdiğinde moleküller enerjiyi emer ve bağlar ileri geri salınım yapmaya başlar. Bağ gerektirdiğinden dolayı tek atomlar IR radyasyonu Emilimi gerçekleştiremezler. Simetrik yapıda bulunan moleküller de dipol momentlerinin sıfır olmasından kaynaklı olarak emilim yapamazlar. Yine aynı şekilde yöntem inert gazların karakterizasyonunda da kullanılamamaktadır [42].

Dalga sayısı(cm^{-1}) olarak ifade edilen enerji aralığı gibi özelliği ile ölçülen kızılötesi ışık yoğunluğunun (absorbans veya % geçirgenlik) grafiğine kızılötesi spektrum denir. Kızılötesi spektrum, geleneksel olarak, x ekseninde yüksek dalga sayısı solunda ve düşük dalga sayısı sağda olacak şekilde çizilir. Spektrum elde edildiğinde temel olarak üç ana bölüme ayrıldığı görülmektedir. Bunlar; yakın IR ($14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), orta IR ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) ve uzak IR ($400\text{--}40\text{ cm}^{-1}$) 'dır [42].

5.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Gözenekli malzemelerin karakterizasyonu araştırılırken nükleer manyetik rezonans sıkça kullanılan bir yöntemdir. Nanogözeneklerdeki difüzyon ve gaz adsorpsiyonu, petrol yataklarındaki sıvılar gibi alanlarda sık kullanılan kolay bir yöntemdir [43].

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çözünürlüğü ve bir maddeyi gözlem yeteneği sınırlıdır. Bu sebeple tarihte mikroskoplar geliştirilmiş ve çok küçük olan maddeler gözlemlenmeye başlanmıştır. Mikroskoplar temelde ışık mikroskobu ve elektron mikroskobu olarak ikiye ayrılmaktadır. İkisi de aynı çalışma prensiplerine sahip olduğu halde tek farkları kullandıkları ışık kaynağıdır. Elektron mikroskobu ışık kaynağı olarak hızlandırılmış elektron ışını kullanmaktadır ve ışık mikroskopa kıyasla çok daha yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmesini sağlamaktadır. Elektron mikroskopları temelde ikiye ayrılmaktadır. Bunlar; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM)'dur.

Bunların içerisinde SEM keşfedildiği ilk zamanlardan beri tıp, bilim ve nanoteknoloji alanlarında çokça kullanılmıştır [42].

SEM numune yüzeyinden yayılan elektronları/ X ışınlarını tespit etmektedir. Bu tespit edilen elektronlar/X ışınları; malzemenin bileşimi, tanecik oryantasyonu, kristallik yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. SEM, yüksek kalitede ve 1 nm uzamsal çözünürlüğe sahip görüntü alınmasını sağlamaktadır. Büyütme 300 000 kata kadar sağlanabilmektedir. Sadece görüntü alınmasını sağlamasına rağmen, numune hakkında kristallik, manyetik ve elektriksel özelliklerin gözlemlenmesinde yardımcı olan bir tekniktir. Numunenin yüzeyini tarayarak gözlem yapmamızı sağlayan SEM, alan derinliği yüksek 3 boyutlu görüntüler oluşmasını sağlamaktadır [42].

5.5. Brunauer, Emmett ve Teller (BET)

Malzemenin kalitesi ve kullanımını etkileyen katıların yüzey alanı bilgisi, çevre bilimlerinden fiziğe kadar pek çok alanda çok önemli konumdadır. Yüzey alanını tahmin etmek için en yaygın olarak kullanılan ve çalışılan teknik, 1938'de Journal of the American Chemical Society'de yayınlanan Brunauer, Emmett ve Teller'in kısaltması olan BET yöntemidir.

Temel anlamda çalışma prensibi, cetvel olarak kullanmak üzere adsorbe edilmiş gaz molekülleridir. Katının yüzeyi gaz ile tamamen kaplanır ve bu gaz moleküllerinden ne kadar miktarda gerekli olduğu hesaplanır. Bu nedenle katı bir vakum ortamında farklı miktarlarda gaza maruz bırakılır ve o odadaki basınç ölçülür. Bu şekilde vakum ortamına bırakılan gazdan ne kadarının ortamda kaldığı ve ne kadarının katı üzerinde adsorbe olduğu hesaplanmaktadır. Yüzeye gaz tutunması ne kadar çok olursa, odanın basıncı o kadar düşecektir. BET ölçümleri için en sık kullanılan gaz azottur, fakat yüzey alanı düşük olan katılarda azot yerine argon ya da kripton da kullanılabilir.

Bu karakterizasyon tekniği sayesinde bir malzemenin gözenek boyutu hakkında karara varılabilmektedir. Gözenekli malzemeler makro gözenekli ($w > 50$ nm), mezo gözenekli ($2 \text{ nm} < w < 50$ nm) ve mikro gözenekli ($w < 2$ nm) olarak sınıflandırılabilirler [40].

5.6. X Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Sırasıyla 1487 Ev ve 1254 Ev çizgiler veren alüminyum ve magnezyum anotlu X ışını tüplerinden elde edilir. XPS, temelde fotoelektrik etkiye dayanır. XPS’de radyasyon X ışını elektronları kullanılmaktadır. Elektron spektroskopisinin dallarından biridir ve yüzey analiz etmektedir. H ve He (çekirdek düzeyleri olmadığı için) hariç periyodik tablonun tüm elementlerinde çekirdek düzeylerinin iyonlaşması için yeterli enerjiye sahip olduğundan hem değerlik hem de çekirdek durumlarında elektronları incelemek için kullanılır. XPS, gözlemlenen çizgileri hesaplanan çekirdek seviyesi bağlama enerjileri veya standartlardan deneysel olarak türetilen spektrumlarla karşılaştırarak yüzeylerdeki atomları tanımlamak için kullanılabilir. Pek çok malzemedeki yüzey, argon gibi iyonlar kullanılarak aşındırılır ve iyonlarla yapılan her kısa işlemde sonra bir elektron spektrumu çalıştırılır ve bir numune içinde ardışık derinliklerde bulunan kimyasal elementleri incelenmesi sağlanır.

Niteliksel analizin yanı sıra niceliksel analiz için de kullanılabilen bir yöntem olan XPS elektronların bağlanma enerjileri, fotoelektronun kaynaklandığı elementin tamamen karakteristiğidir. Bir malzemenin XPS’i çekildiğinde belirli Ev aralıklarında pikler oluştuğu görülmektedir. Bu pikler element tablolarından okunur ve yapıda hangi bağların olduğu öğrenilir [37,40].

6. KİNETİK ANALİZ

Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde, üretilen H₂ miktarlarının zamana karşı grafiği oluşturulmuştur. Tepkimenin kaçınıcı mertebeden gerçekleştiğinin bulunabilmesi için integral yöntemi kullanılmıştır. Ardından Arrhenius denkliği yardımıyla reaksiyonun entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır.

Reaksiyon hızı ifadesinden yararlanarak bir kimyasal türün başka bir kimyasal türü oluşturabilmek adına ne kadar sürede tüketildiği bulunmaktadır. İki reaktan ile gerçekleşen reaksiyon Denklem (6.1)'de ve reaksiyona ait hız denkliği Denklem (6.2)'de verilmiştir.



$$-r_A = k_A C_A^a C_B^b \quad (6.2)$$

Reaksiyonda da gösterildiği üzere, reaktif A ve B ye bağlı olarak bir mertebe bulunmaktadır ve genel mertebe n dir [34, 43-45].

6.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik Analizi

V hacimli bir reaktörde, katalizör kütlesi m olacak şekilde sıfırıncı mertebeden bir reaksiyonun hız ifadesi Denklem (6.3)'deki gibidir. Denklemden bulunan k₀ ifadesi hız sabiti olarak adlandırılır ve birimi mol / (katalizör ağırlığı* zaman) dır [34, 43-45].

$$-r_{N_2H_4BH_3} = \frac{dC_{N_2H_4BH_3}}{dt} = \frac{m_{kat} k_0}{V} \quad (6.3)$$

İfadenin integralinin alınması durumunda Denklem (6.4) ifadesi elde edilir. Bu ifadenin zamana karşı grafiği elde edildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmesi durumunda, reaksiyonun sıfırıncı dereceden olduğu kabul edilmektedir. Doğrunun eğiminden yararlanılarak hız sabiti hesaplanabilmektedir.

$$C_{N_2H_4BH_3,0} - C_{N_2H_4BH_3} = \frac{m_{kat} k_0}{V} t \quad (6.4)$$

6.2. Birinci Dereceden Kinetik Analizi

V hacimli bir reaktörde, katalizör kütlesi m olacak şekilde birinci dereceden bir reaksiyonun hız ifadesi Denklem (6.5)'teki gibidir. k_1 ifadesi hız sabitidir ve birimi hacim/(katalizör ağırlığı* zaman) dır [34, 43-45].

$$-r_{N_2H_4BH_3} = \frac{dC_{N_2H_4BH_3}}{dt} = \frac{m_{kat} k_1 C_{N_2H_4BH_3}}{V} \quad (6.5)$$

Verilen denklemin integralinin alınması durumunda Denklem (6.6) ve (6.7) ifadesi elde edilir. Zamana karşı grafiği çizildiğinde doğrusal bir grafik alınırsa reaksiyonun birinci mertebeden olduğu kabul edilir. Doğrunun eğiminden yararlanılarak hız sabiti hesaplanabilmektedir.

$$- \int_{C_{N_2H_4BH_3,0}}^{C_{N_2H_4BH_3}} \frac{dC_{N_2H_4BH_3}}{C_{N_2H_4BH_3}} = \frac{m_{kat} k_1}{V} \int_0^t dt \quad (6.6)$$

$$\ln \frac{C_{N_2H_4BH_3,0}}{C_{N_2H_4BH_3}} = \frac{m_{kat} k_1}{V} t \quad (6.7)$$

6.3. n. Dereceden Kinetik Analizi

V hacimli bir reaktörde, m katalizör miktarı olacak şekilde n. mertebeden hız denklemi Denklem (6.8)'deki gibidir. Burada k_n hız sabitidir ve birimi, hacimⁿ / (molⁿ⁻¹ * katalizör ağırlığı * zaman) dır [34, 43-45].

$$-r_{N_2H_4BH_3} = -\frac{dC_{N_2H_4BH_3}}{dt} = \frac{m_{kat} k_n C_{N_2H_4BH_3}^n}{V} \quad (6.8)$$

Verilen denklemin zamana karşı integrali alındığında Denklem (6.9) ve (6.10) ifadesi elde edilmektedir. İfadenin zamana karşı grafiği çizildiğinde elde edilen grafik doğrusal ise reaksiyonun n. mertebeden olduğu kabul edilir. Doğrunun eğiminden yararlanılarak hız sabiti hesaplanabilmektedir.

$$\int_{C_{N_2H_4BH_3,0}}^{C_{N_2H_4BH_3}} \frac{dC_{N_2H_4BH_3}}{C_{N_2H_4BH_3}^n} = \frac{m_{kat} k_n}{V} \int_0^t dt \quad (6.9)$$

$$\frac{1}{1-n} \left(C_{C_{N_2H_4}BH_{3_0}}^{1-n} - C_{C_{N_2H_4}BH_3}^{1-n} \right) = \frac{m k a t k_n}{V} t \quad (n \neq 1) \quad (5.10)$$

Bulunan doğruların eğimlerinden yararlanılarak hesaplanan hız sabitleri kullanılarak, Arrhenius denklemi yardımıyla Aktivasyon Enerjisi(E_a) hesaplanmaktadır. Denklem (6.11)'de bulunan R reaksiyon sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Denkliğin e tabanında logaritması alındığında Denklem (6.12)'de bulunan eşitlik elde edilmektedir. [34, 43-45].

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (6.11)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT \quad (6.12)$$

Hız sabiti logaritmik ifadenin grafiği çizilerek bulunur.

Eyring denklemi yardımıyla entalpi ($\Delta H^\#$) ve entropi($\Delta S^\#$) bulunabilmektedir. Eyring denklemi Denklem (6.13)'de verilmiştir [34, 43-45].

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \left(\frac{\Delta S^\#}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\#}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.13)$$

k_B = Boltzmann sabiti ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K)

h = Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s)

R = 8,314 J/mol.K



7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde, farklı yöntemler ile sentezlenen katalizörlerin HB'nin hidrolizine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarda seçilen katalizörlere ait destek malzemeleri ve aktif bileşenlerin farklılıkları üzerinde durulmuştur. Farklı sıcaklıklarda hidroliz deneyleri yapılmış; katalizör karakteristiği, Aktivasyon enerjisi, TOF değeri, hidrojen üretim verimi vb. açıklanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalardan bu konu ile ilgili olanlar şunlardır;

Hidrazin boran içerisinde barındırdığı kütlece yüksek hidrojen (%15,4) sayesinde dikkat çeken ve üzerinde çalışmaların arttığı bir amin boran haline gelmiştir. Hidrazin boran sentezi ilk defa 1960 yılında, Goubeau ve Ricker tarafından açıklanmıştır [46]. 2009 yılından itibaren HB ve türevleri üzerindeki çalışmalar artmıştır [28]. Orijinal sentezinde HB, hidrazin hemisülfat tuzu ($H_4N_2 \cdot 0,5H_2SO_4$) ile sodyum borhidrür ($NaBH_4$)'ün bir çözücü (heksan) içerisinde 5-15 saat sürekli karıştırılması sonucunda elde edildiği belirtilmiştir [46]. Yapılan farklı çalışmalarda sentez süresinin 48 saat olduğu, çözücü olarak da THF kullanılabildiği görülmektedir [51]. Elde edilen karışım bir vakum altında süzülür ve süzüntü kurutulur. Geriye kalan beyaz toz hidrazin borandır [2,28,29].

MIL-101/rGO kompozit malzemesi üzerinde düşük Pt içeren NiPt bimetalik katalizörü sulu hidrazin ve hidrazin boranın hidrolizi amacıyla sentezlenmiştir. BET yüzey alanı incelemesi sonucu MIL-101/GO kompozit malzemesinin yüzey alanı $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur ve bunun MIL-101 yüzey alanı $2891 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. $Ni_xPt_{1-x}/\text{MIL-101/rGO}$ nanokatalizörleri farklı Ni/Pt molar oranlarına (0:1; 0,3:0,7; 0,5:0,5; 0,7:0,3; and 1:0) göre emdirme indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler arasında en iyi sonuçları veren katalizör $Ni_{0,9}Pt_{0,1}/\text{MIL-101/rGO}$ nanokatalizörüdür. 1,9 min içerisinde 5 mol H_2+N_2 oluşumu sağlanmıştır ve TOF değeri 16 min^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deney 323 K 'de alkali ortamda gerçekleştirilmiştir ve %100 seçicilik sağladığı görülmüştür [47].

Hidrazin borandan katalitik H_2 sentezi için poli (N-vinyl-2-pyrrolidone) destekli kobalt rutenyum nano kümelerinin ($CoRu@PVP$ NPs) kullanımı rapor edilmiştir. Hidroliz deneyleri için hazırlanan katalizörler farklı konsantrasyonlarda (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mM $CoRu@PVP$) olacak şekilde hazırlanmıştır. 1000 rpm karıştırma altında $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta HB substrat konsantrasyonu sabit (100 mM $N_2H_4BH_3$) ve farklı olacak şekilde (50, 75, 100, 125, 150 mM $N_2H_4BH_3$) gerçekleştirilmiştir. TEM görüntüleri sonucunda katalizörün

ortalama boyutunun $4,1 \pm 1,2$ nm olduğu ölçülmüştür. HRTEM ölçümleri sonucu CoRu@PVP yapısının üzerinden CoRu alaşımının oluşumu kafes saçak uzunluğunun 0,224 nm olarak ölçülmesi sonucu doğrulanmıştır. 0,5 CoRu@PVP nanopartikülleri ile gerçekleştirilen hidroliz deneylerinin 25 °C’de 11 min’den az sürede tamamlandığı 3 mol H₂ oluşumu gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir ve burada TOF değeri 9 min⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) ise 56,2 kJ mol⁻¹ olarak belirlenmiştir [48].

HB tuz metatez yöntemine göre NaBH₄ (10 g; 264,34 mmol) ve N₂H₄.0.5H₂SO₄ (21,42 g, 264,34 mmol) 80 ml dioksan ile argon gazı ortamında sürekli karıştırma ile sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrazin boranın BH₃ ve N₂H₄ kısımlarının hidrolizi için farklı metal bazlı katalizörlerle çalışma yapılmıştır. Seçilen katalizörler BH₃’ün hidrolizinde sınırlı kalan Fe, Re bazlı; sadece BH₃’ün hidrolizinde aktif olan (3 mol H₂/mol HB) ve reaktivite sıralamasının Pt $\approx$ Pd > Ni $\approx$ Co > Cu > Au olduğu bulunan Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Au bazlı; N₂H₄ grubunun da hidroliz olmasını sağlayan reaktiviteleri sırasıyla Rh $\approx$ Ru > Ir olan Ru, Rh ve Ir bazlı metal klorür katalizörlerdir. Bu katalizörler arasında en iyi sonucun alındığı RhCl₃ katalizörü ile yapılan dehidrojenasyon deneyleri sonucunda 4,1 mol H₂ + N₂ serbest kaldığı görülmüştür [29].

Kahri ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sentezlenen Ni bazlı NiM (M= Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt ve Au) 22 adet bimetalik katalizör ile HB’nin katalitik hidrolizi çalışılmıştır. HB eşmolar NaBH₄ ve N₂H₄.0,5H₂SO₄’ın 150 ml dioksan ile sürekli karıştırıldığı, argon ortamında 48 saat süreyle 30 °C’de % 80 verimle sentezlenmiştir. HB’nin katalitik hidrolizi esnasında BH₃ kısmının ayrılması için gereken süre 1-2 min kadarken, N₂H₄ kısmının ayrılması için gereken sürenin 25-30 min olduğu belirtilmiştir. Yapılan hidroliz deneylerinde en verimli sonucun Ni_{87,5}Pt_{12,5} katalizöründen alındığı görülmektedir. 50 °C’den 70 °C’ye çıkarılan hidroliz deneyi sonuçlarının daha iyi performans ile sonuçlandığı ve deney süresinin kısaldığı belirtilmiştir. 70 °C’de 5,8 mol H₂+N₂ oluşumu ölçülmüştür. Katalizörün dayanıklılık ve stabilite testleri yapılmış; borat yan ürünü oluşumu nedeniyle, yüzey zehirlenmesi, katalizör yüzeyi elektronik değişiminden kaynaklanabilecek performans kaybı yaşandığı belirtilmiştir [49].

MIL-101 destekli Ni, Fe, Pd, NiFe, NiPd, FePd, NiFePd katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. HB sentezi, hidrazin hemisülfat tuzu (21,42 g) ve sodyum borohidrit (10 g), susuz dioksan (80 ml) ile sürekli karıştırma ortamında 48 saatte sentezlenmiştir.

Sentezlenen HB'nin hidroliz deneyleri sırasında MIL-101 üzerine sabitlenmiş trimetalik NiFePd katalizörünün en dikkat çeken sonuçları verdiği görülmüştür. $\text{Ni}_{0,36}\text{Fe}_{0,24}\text{Pd}_{0,4}$ ile kıyaslandığında $\text{Ni}_{0,36}\text{Fe}_{0,24}\text{Pd}_{0,4}/\text{MIL-101}$ katalizörünün hidroliz reaksiyonunun performansını artırdığı belirtilmiştir ve %100 seçicilik ile yapılan deneylerin en iyi sonuçlarını vermiştir. 25 min'de 6 mol H_2+N_2 üretimi ölçülmüştür. Monometalik ve dimetalik katalizörler ile kıyaslandığında, trimetalik katalizör ile yapılan hidroliz deneylerinin daha kısa sürede yüksek verimle tamamlandığı açıklanmıştır [50].

HB'nin oda koşullarında farklı konsantrasyonlarda asidik bir katalizör (HNO_3 , nitrik asit) ile hidrolitik hidrolizi incelenmiştir. HB literatüre uygun basamaklar ile NaBH_4 ve $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 0,5\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ tuzunun THF ortamında sürekli karıştırması ile sentezlenmiştir. Yapılan hidroliz deneyleri esnasında HNO_3 'ün HB'a katılması sonucu 3 mol H_2 oluşumu gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında 3 mol H_2 vermesi beklenen HB üzerinde katalizörün tam hidroliz sağladığı görülmektedir. Yapılan deneylerde farklı konsantrasyonlarda (asit / $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$: 1, 5, 10, 20 ve 40 M oranlarında) asit kullanılmıştır. Araştırma sonucunda Arrhenius aktivasyon enerjisi $E_a = 68 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$, aktivasyon entalpisi $\Delta H^\# = 64 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ ve aktivasyon entropisi $\Delta S^\# = 21 \pm 3 \text{ J/(mol.K)}$ olarak hesaplanmıştır [51].

Hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) ve sulu hidrazin ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) 'den hidrojen üretilmesi için Rh-MoO_x nanopartikülleri sentezlenmiştir. Yüzey aktif maddesi destek maddesi olmadan MoO_x ile modifiye edilen Rh nanopartiküller ($\text{Rh}_{1-y}(\text{MoO}_x)_y$, $y = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$), ortam koşulu altında bir kolay kimyasal indirgeme stratejisi yoluyla sentezlendi. Yapılan deneylerde $\text{Rh}_{0,5}(\text{MoO}_x)_{0,5}$ nanopartiküllerinin en yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve %100 seçicilik sağladığı belirtilmiştir. Devir frekansı (TOF) değerlerinin $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ve $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ için sırasıyla 33,33 ve $12,5 \text{ min}^{-1}$ olduğu rapor edilmiştir. TEM görüntüleri sonucunda bu katalizörün ortalama boyutunun 3,8 nm olduğu bulunmuştur. MoO_x modifiyesi olmayan Rh nanopartiküllerinin TEM görüntüleri incelendiğinde, ortalama boyutun 8,8 nm olduğu görülmüştür. Buradan MoO_x ile sentezlenen nanopartiküllerin dispersiyonunun iyileştiği ve partiküllerin ortalama boyutunun azaldığı sonucu görülmüştür. Dehidrojenasyon deneyleri 323 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve en iyi sonuçların alındığı $\text{Rh}_{0,5}(\text{MoO}_x)_{0,5}$ katalizörüyle $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ için yapılan deneyden 1,5 min'de 6 mol H_2+N_2 (%100 seçicilik) ürün üretilmiştir. Çalışmada NaOH ortamının dehidrojenasyona etkileri de incelenmiş olup, farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmış fakat NaOH'nin katalitik etki göstermediği sonucuna varılmıştır. Sıcaklık etkisi araştırılmış ve sıcaklık artışının, reaksiyon

süresini kısalttığı ve daha fazla H_2 salınımına yaradığı anlaşılmıştır. BH_3 grubu ve $N_2H_4BH_3$ aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla 18,6 kJ/mol ve 56,9 kJ/mol olarak bulunmuştur, bu da BH_3 grubunun hidrolizinin daha kolay gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [52].

HB sentezi için MoO_x modifiye NiPd nanoparçacıkları üzerinde çalışma yapılmıştır. Hidrazin boran sentezi literatürde gösterilen sistemle 10 g sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ile 21,42 g hidrazin hemisülfatın ($N_2H_4 \cdot 0,5H_2SO_4$) 80 ml dioksan içerisinde 48 saat boyunca Ar atmosferinde sürekli karıştırılması sonucu sentezlenmiştir. NiPd- MoO_x katalizörleri birlikte indirgenme metodu ile üretilmiştir. Öncelikle farklı kompozisyonlarda Ni ve Pd sentezi ($y = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ ve $1,0$) yapılmıştır. Ardından farklı miktarlarda Mo içerikleri ($z = Mo/(Ni + Pd)$; $z = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ ve $1,2$) ile NiPd- MoO_x katalizör sentezleri tamamlanmıştır. TEM görüntüleri incelendiğinde Mo kullanılmamış NiPd nanoparçacıklarının ortalama boyutunun 7,8 nm iken NiPd- MoO_x katalizörünün ortalama boyutunun 4 nm olduğu görülmüştür. Buradan destek maddesi olarak kullanılan MoO_x ' in katalizör gözenek boyutunun kontrol edilmesinde etkili olduğu ve daha iyi dağılım sağladığı sonucu çıkarılmıştır. MoO_x ' in kullanılması sayesinde NiPd nanoparçacıklarının kristalliklerinin azaldığı ve bunun hidrojen geliştirme açısından faydalı olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen katalizörler arasında $Ni_{0,6}Pd_{0,4}-MoO_x$ katalizörünün %100 seçicilik ve 7,33 min'de 5,92 mol H_2+N_2 üretimi ile en yüksek H_2 seçiciliğine sahip ve TOF değerinin $7,5 \text{ min}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir [53].

Sentezlenen monodispers Ru NPs@nano- CeO_2 katalizörü yardımıyla HB'nin metanoliz ve hidrolizi ile H_2 'ye tam dönüşüm sağlandığı raporlanmıştır (>%99). Katalizör tek aşamalı indirgeme yöntemine göre sentezlenmiştir ve TEM sonuçlarından katalizör boyutunun ortalama $2,73 \pm 0,31 \text{ nm}$ olduğu ölçülmüştür. Hazırlanan katalizörler farklı konsantrasyonlardaki $x \text{ mM Ru@nano-}CeO_2$ ($x = 0,787; 1,574; 2,361; 3,148$) katalizörleridir. Hidroliz deneylerinde genel sonuç, katalizör konsantrasyonunun artmasının deney süresini kısalttığı ve daha verimli sonuçlar alındığı yönünde olmuştur. 3,148 mM Ru NPs@nano- CeO_2 katalizörü ile yapılan hidroliz deneyinde, oda sıcaklığında 9 dk'dan az bir sürede hidrolizin tamamlandığı ve 35 ml'nin üzerinde H_2 üretimi gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık 313 K'ye çıkarıldığında deney süresinin 6 dk'nın altına düştüğü belirtilmiştir. Arrhenius denkliği sayesinde aktivasyon enerjisi (E_a) 111,14 kJ/mol, entalpi ($\Delta H^\#$) 108,24 kJ/mol, entropi ($\Delta S^\#$) ise 119,66 J/molK olarak hesaplanmıştır. Ru

NPs@nano-CeO₂ katalizörünün TOF değeri 298 K'de hidroliz için 41,05 min⁻¹ ve metanoliz için 27,37 min⁻¹ olarak hesaplanmıştır [54].

La(OH)₃ ile desteklenmiş NiFe katalizörleri birlikte indirgeme yöntemi ile hidrazin (N₂H₄) ve hidrazin boranın (N₂H₄BH₃) hidrolizi için sentezlenmiştir. Hazırlanan Ni_xFe_{1-x}-La(OH)₃ katalizörleri farklı Ni/Fe oranları (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,85; 0,9 ve 1) ve farklı La(OH)₃ içerikleri (2,4; 4,8; 9,1 %mol) ile hazırlanmıştır. NiFe bimetalik yapının gözenek boyutu yaklaşık 15 nm iken NiFe-La(OH)₃ katalizörünün gözenek boyutu 2,4 nm olarak TEM ve HRTEM ölçümlerinde görülmüştür. Bu farklılık sonucu La(OH)₃ yapısında bimetalik yapının dağılımının iyi olduğu ve parçacık boyutu kontrolünde kullanılabileceği sonucu çıkmaktadır. PXRD görüntüleri ile kristalite gözlemlendiğinde NiFe nanopartiküllerinin polikristal yapıda olduğu ve kristalitenin La(OH)₃ desteği ile azaltılabileceği bulunmuştur. Hidrazin boranın N₂H₄ kısmı için yapılan hidroliz deneylerinde saf La(OH)₃'ün etkili olmadığı NiFe bimetalik yapının kısmen ayrılma sağladığı NiFe-La(OH)₃ katalizörünün ise 3 min içerisinde 5 mol H₂ salınımı sağladığı ve TOF değerinin 1,67 min⁻¹ olduğu bulunmuştur [55].

Poli (4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit, PSSMA) ile stabilize edilmiş kobalt(0) parçacıkları ile hidrazin boranın katalitik hidrolizi üzerinde çalışılmıştır. Hazırlanan katalizörler farklı destek ve Co [PSSMA]/[Co] (0,5; 1; 2; 3; 5 ve 10) içerecek şekilde hazırlanmıştır. TEM görüntülerinden yararlanılarak üretilen katalizörlerin gözenek boyutu $3,1 \pm 0,5$ nm olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde PSSMA-Co parçacıkları ile hidroliz deneyleri sabit konsantrasyonda hidrazin boran (300 mM in 10 ml) , Co (3,0 mM) ile farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35 ve 40 °C) gerçekleştirilmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin test edilmesi için, 25 °C'de yapılan deneyden sonra PSSMA-Co nanopartikülleri bir mıknatıs yardımı ile alınmış ve ardından 10 ml su içerisine yeniden dağıtılıp 138 mg HB ile hidrolizine tekrar bakılmıştır. Gerçekleştirilen tüm hidroliz deneylerinde 2,9 mol H₂ gazı oluşumu gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda sentezlenen katalizörler ile yapılan deneylerin en hızlısı 0,5 PSSMA-Co katalizörü ile yapılandır. Katalizörde bulunan Co konsantrasyonunun artması ile reaksiyon süresinin kısaldığı ve en verimli olan 5,0 mM Co içeren katalizör ile bu sürenin 42 min olduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın 40 °C'ye çıkarılması ile reaksiyon süresinin 3 min'e düştüğü gözlemlenmiştir. Yapılan hesaplamaların sonucunda aktivasyon enerjisi (E_a) 60 ± 2 kJ/mol, entalpi ($\Delta H^\#$)

57 ± 2 kJ/mol, entropi ise ($\Delta S^\#$) 76 ± 5 J/(molK) olarak bulunmuştur ve katalizörün TOF değeri $6,16 \text{ min}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [56].

Hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) ve amonyak boranın (NH_3BH_3) katalitik hidrolizi için NiM (M=Cr, Mo, W) nanoparçacıkları birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Diğer metallerle oranla daha yaygın bulunan ve çok daha az maliyetle elde edilen Ni metalinin uzun zamandır kullanıldığı ve Cr, Mo, W gibi geçiş metallerinin aglomerasyonu engellemek açısından güzel özelliklere sahip oldukları belirtilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin TEM görüntüleri incelendiğinde ortalama partikül boyutunun sırasıyla Ni 2,6 nm, NiCr 3,8 nm, NiMo 3,6 nm ve NiW 5,1 nm olduğu ölçülmüştür. HB'nin katalitik hidrolizi için kullanılan katalizörler $\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}$, $\text{Ni}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ ve $\text{Ni}_{0,8}\text{W}_{0,2}$ olup sırasıyla hidroliz süreleri 3,6, 1,5 ve 3,2 min olarak bildirilmiş ve katalizörlerin TOF değerleri sırasıyla 16,8, 40,0, and $18,7 \text{ min}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Katalizörler arasında aktivitesi en yüksek katalizörün NiMo olduğu görülmektedir. Arrhenius denkliği yardımıyla aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla $\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}$ için 31,3 kJ/mol, $\text{Ni}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ için 71,2 kJ/mol ve $\text{Ni}_{0,8}\text{W}_{0,2}$ için 66,03 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu katalizörlerin HB'nin katalitik hidrolizi esnasında 3 mol H_2 alınmasını sağlarken HB'nin N_2H_4 grubunun hidrolizinde etkisiz kaldığı belirtilmiştir. Sıcaklık artışının diğer çalışmalarda da olduğu gibi hidrolizi hızlandırdığı belirtilmiştir [57].

Hidrazin (N_2H_4) ve hidrazin boranın ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) katalitik hidrolizi için NiPt/grafen nano tabakası sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen destekli katalizörler farklı içeriklere $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0; 0,12; 0,22; 0,33; 0,42; 0,52; 0,59; 0,67; 0,83$ ve 1) göre hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler arasından $\text{Ni}_{0,58}\text{Pt}_{0,42}$ /grafen en etkili sonuçları vermiştir. 3,5 nm boyutunda bulunan $\text{Ni}_{0,58}\text{Pt}_{0,42}$ nanopartikülleri grafen ile destekli hale getirildiğinde gözenek boyutunun küçüldüğü ve iyi bir dağılım sağlandığı belirtilmiştir. HB için yapılan hidroliz deneyleri sonucunda TOF değeri 30°C 'de $4,65 \text{ min}^{-1}$, 50°C 'de $38,38 \text{ min}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. 3 mol gaz (H_2+N_2) oluşumunun 3,4 min içerisinde gerçekleştiği bildirilmiştir. 30°C ile 60°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde sıcaklığın artmasına bağlı olarak hidroliz deneyleri hızlanmıştır. 30°C 'de alkali ortamda (NaOH) NiPt 0,162 mmol, N_2H_4 2 mmol, HB 1 mmol olacak şekilde hidroliz deneyleri tekrarlandığında dönüşümün %100 olduğu ve üretilen H_2+N_2 miktarının 6 mole çıktığı gözlemlenmiştir. Arrhenius denkliği sayesinde aktivasyon enerjisi (E_a) 23,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [58].

Hidrazin boranın ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) katalitik hidrolizi için etanol su karışımından alkol indirgeme yöntemi ile üretilen Pd iyonu ile poli (N-vinil-prolidon)-Pd (Pd@PVP) katalizörü sentezlenmiştir. Yapılan hidroliz deneylerinde karıştırma hızı etkisinin incelenmesi için farklı karıştırma hızlarında (0, 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 rpm) deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızının etkili olduğu fakat 800 rpm'den yüksek karıştırma hızlarında etkinin değişmediği gözlemlenmiştir. Diğer katalitik çalışmalar 1000 rpm karıştırma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler; HB (100 mM) , farklı katalizör (Pd@PVP) konsantrasyonları (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 mM) olacak şekilde 10 ml karışımla 25 °C sıcaklıkta ve katalizörün sadece 0,6 mM olarak kullanıldığı deneylerde ise farklı sıcaklıklarda (15, 20, 25, 30, 35 °C) gerçekleştirilmiştir. Katalizörün TEM görüntüleri çekilmiş, ortalama katalizör boyutunun $3,5 \pm 1,0$ nm olduğu belirlenmiştir. Katalizör konsantrasyonunun ve sıcaklık değerinin artması sonucunda deney süresinin kısaldığı belirtilmiştir. En yüksek konsantrasyonda deneyin 7 min'in altında tamamlandığı görülmektedir. Sentezlenen katalizörün HB'ın BH_3 kısmında ve 3 mol H_2 'nin oluşumunda etkili olduğu gözlemlenmiştir. Katalizörün TOF değeri 25 °C'de $42,9 \text{ min}^{-1}$ ve Arrhenius denklemiinden yararlanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) $54,5 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır [59].

Çakanyıldırım ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada Ni ve bir soy metal M (Ru, Rh, Ir ve Pt) ile hazırlanmış bimetalik 49 adet NiM katalizörleri ile HB'nin katalitik hidrolizini gerçekleştirmiştir. HB olarak 21,42 g (264,34 mmol) hidrazin hemisülfat tuzu $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$ ile sodyum borohidritin NaBH_4 10 g (264,34 mmol) argon altında 80 ml susuz dioksan ile sürekli karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Bu katalizörler arasında en iyi sonuçlar alınan katalizörlerin 89:11 mol oranıyla NiPt ve NiIr katalizörleri olduğu belirtilmiştir. En iyi bulunan katalizörler HRTEM, XRD ve XPS karakterizasyonuna tabi tutulmuştur. Katalizörlerin ortalama parçacık boyutu 5 nm olarak ölçülmüştür. Katalitik hidroliz deneyleri sonucunda $5,1 \pm 0,05 \text{ mol} (\text{H}_2 + \text{N}_2)$ oluşumu gözlemlenmiştir [60].



8. MATERİYAL VE YÖNTEM

Hidrazin boran sentezi ve katalitik hidrolizi kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda hidrazin boran ve katalizör sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler, sentez yöntemleri, ürün ve katalizörlerin karakteristik özellikleri incelenmiştir. Sentez ve katalitik hidrolizlere ait deney düzeneklerinden ve aşamalarından da bahsedilmiştir.

8.1. Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler

Sentezlenen hidrazin boran ve katalizörler için gerekli olan kimyasallar ve temin edildikleri yerler Çizelge 8.1.'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri yerler

KİMYASAL	MARKA
Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	Fluka
Hidrazin hemisülfat ($\geq 98\%$)	Sigma
Tetrahidrafuran (THF)	Sigma
Paladyum Klorür (PdCl_2)	Sigma-Aldrich
Titanyum Etoksit	Aldrich
Nitrik Asit (HNO_3) (%65)	Merck
Etanol (%96)	Tekkim
Heksan ($\geq 99\%$)	Merck

8.2. Katalizör Sentezi

Hidrazin boranın katalitik hidroliz deneyleri için TiO_2 destek malzemeli Pd katalizörler kütlece %2 ve %4 Pd içerecek şekilde hazırlanmıştır. Katalizörün hazırlanmasında ilk

aşama, destek maddesi TiO_2 'in titanyum etoksitten Sol Jel Metodu ile elde edilmesi ve ardından %2 ve %4 Pd yüklemelerinin Emdirme Yöntemi ile yapılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

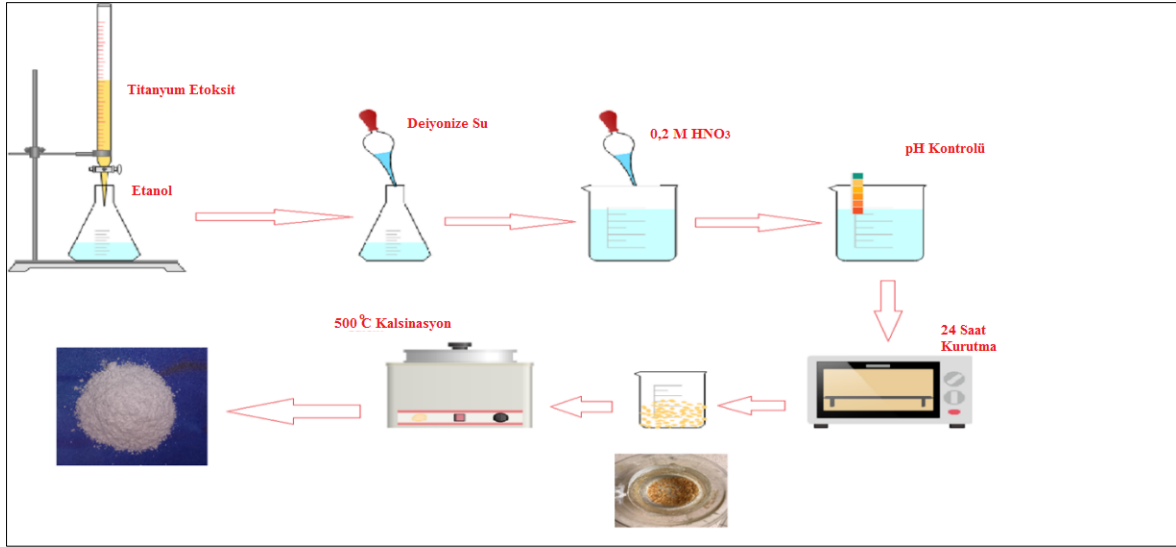
8.2.1. TiO_2 destek malzemesinin hazırlanması

Gözenekli destek maddesi TiO_2 Sol Jel Metodu ile ticari titanyum etoksitten üretilmiştir. TiO_2 sentezi için öncelikle 60 ml etanole 15 ml titanyum etoksit sürekli karıştırma sağlanarak damla damla eklenmiştir. Ardından 10 ml deiyonize su ana çözeltiye yine damlatılarak ilave edilmiştir. pH bu aşamada 5-6 arasındadır ve çözelti beyaz renklidir. 0,1 M HNO_3 çözeltisi pH aralığının 1-2 olması için 45 dk süre boyunca yavaşça eklenmiştir. Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra jel formun oluşması için çözelti etüvde 100 °C sıcaklığa konulmuştur. Kuruma işlemi tamamlandığında sarı-kahverengi renkte TiO_2 kompleksi elde edilmiştir. Oluşan kompleks Şekil 8.1'de görülmektedir.



Şekil 8.1. Kuruma işlemi sonrasında elde edilen TiO_2 kompleksi

Elde edilen kompleks TiO_2 'in kalsinasyon işlemi fırında 500°C de 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir ve işlem sonucunda gözenekli TiO_2 destek maddesi katalizör için hazır hale getirilmiştir. Sol Jel Metodu ile gözenekli TiO_2 destek malzemesinin hazırlanma şeması Şekil 8.2'de verilmiştir.



Şekil 8.2. Sol jel yöntemi ile TiO_2 destek malzemesinin hazırlanması

8.2.2. Pd/ TiO_2 katalizörünün hazırlanması

Destek malzemesi TiO_2 'in hazırlanması sürecinin ardından kütlece %2 ve %4 içerecek şekilde Pd metali emdirme aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada belirlenen miktarlarda PdCl_2 çözeltisi ile TiO_2 destek malzemesi emdirme yöntemi ile katalizöre yüklenmiştir. Tüm bu yüklemeler tamamlandıktan sonra $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de He ve H_2 gazı ortamında (30 ml/dk) katalizörlerin indirgenmeleri tamamlanmıştır ve böylece katalizörler hazır hale getirilmiştir.

8.2.3. Katalizör karakterizasyonu

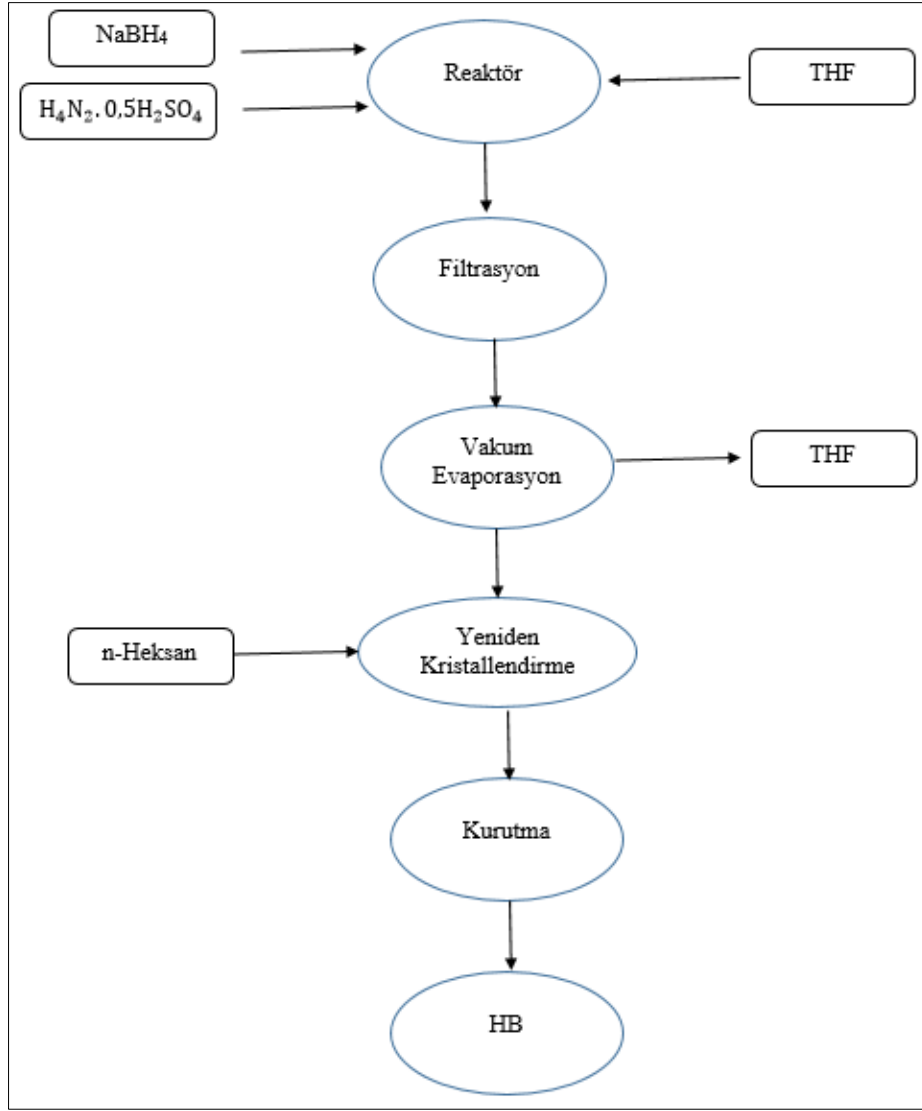
Pd/ TiO_2 katalizörleri XRD, çok noktalı BET, SEM-EDX ve XPS ile karakterize edildi. X-ışını kırınımı (XRD) verileri, 45 mA ve 40 kV'da çalışan $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ arasında bakır (Cu) tüp kullanılarak bir PANalytical Empyrean modeli ile toplanmıştır. Yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacmi Quantachrome Nova 2200e modeli Brauner-Emmett-Teller (BET) kullanılarak elde edildi. (P/P₀) aralığındaki kısmi basınç 0,05-0,9 olarak seçilmiştir. Numuneler $125\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat süreyle gazdan arındırılmıştır. Katalizörlerin morfolojisi ise 20 kV, x5 000-x200 000 büyütmede çalışan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, QUANTA 400F Alan Emisyonu) ile incelenmiştir. Ayrıca numunelerin yapısındaki element içerikleri, enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDX) ile yüzde olarak belirlenmiştir.

8.3. Hidrazin Boranın Hazırlanması

Alkilamonyum tuzlarının metal borhidrürlerle metatezi ve katı hal sentez metodu ile sentezlenen hidrazin boranın; FT-IR, ¹¹B NMR ve XRD ile incelenmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen hidrazin boran sentez ve karakteristik özellikleri incelenmiştir.

8.3.1. Çözelti fazı hidrazin boran sentezi

Hidrazin boran literatürde öngörülen çözelti fazı ve katı hal sentez olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Çözelti fazı sentez prosedürü literatüre göre, hidrazin hemisülfat tuzu (21,79 mmol) ve sodyum borhidrür (21,79 mmol) ve 60 ml THF ile 48 saat boyunca sürekli karıştırmaya tabi tutularak 40 °C’de bir su banyosu içerisinde argon gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Katı hal sentez ile karşılaştırma yapılması için ise 30 dk, 1 saat ve 2 saat sürelerde de sentez yapılmıştır. Gerçekleştirilen çözelti fazı hidrazin boran sentez diyagramı Şekil 8.3’de verilmiştir. Deneyler 100 ml’lik üç boyunlu balon reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Balon boyunlarından birine Ar gazı bağlanarak 10 ml/min akış hızında ortama Ar beslenmiştir. Sentezler karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla su banyosu içinde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sentez süreleri sonunda hidrazin boran ve yan ürünlerin ayrılmaları için süzme işlemi yapılmış, ardından süzüntü kurutulmuştur. Geriye kalan beyaz toz formunda hidrazin boran elde edilmiştir [2].

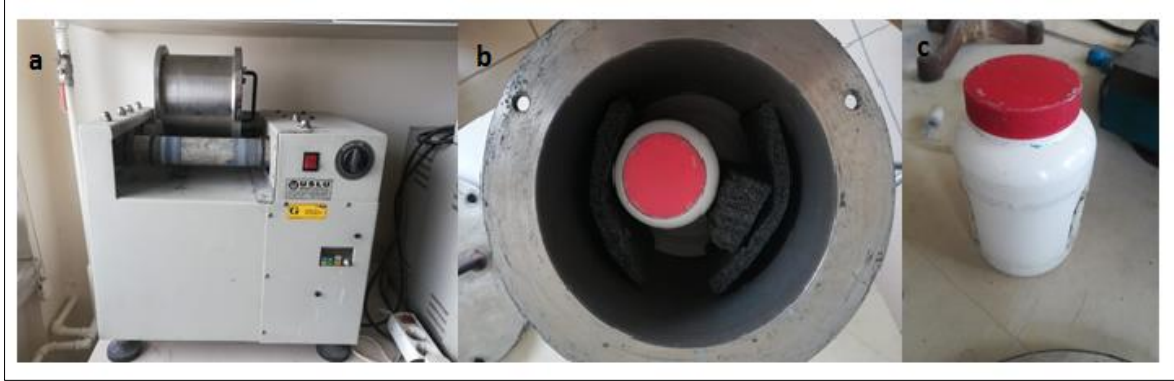


Şekil 8.3. Çözelti fazı sentez metoduna göre hidrazin boranın sentez diyagramı

8.3.2. Katı hal hidrazin boran sentezi

Hidrazin boranın katı hal sentezi için hidrazin hemisülfat tuzu (21,79 mmol) ve sodyum borhidrür (21,79 mmol) bir bilyeli değirmende oda sıcaklığında (25 °C) reaksiyona sokulmuştur. 180° dönertip yerli üretim (USLU marka) bilyeli değirmen kullanılmıştır. Değirmenin dönme hızı tüm sentezlerde 50 rpm olarak tutulmuştur. Kullanılan zirkonyum bilyeler küçük ($d = 0,9$ cm), orta ($d = 1,6$ cm) ve büyük ($d = 2,2$ cm) olmak üzere farklı ebatlarda seçilmiştir. Bilyelerin ortalama ağırlıkları sırasıyla; küçük bilyelerde 2,76 g, orta bilyelerde 9,22 g ve büyük bilyelerde 21,77 g'dır. Bu yöntemde sentez süreleri ve bilye sayısı değiştirilerek farklı koşullarda sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentez süreleri 30 dk, 1 saat ve 2 saat olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bilyeler 10 küçük bilye, 5 orta

bilye ve 3 büyük zirkonyum bilye olmak üzere 18 adet; 20 küçük bilye, 10 orta bilye ve 6 büyük zirkonyum bilye olmak üzere 36 bilye olacak şekilde seçilmiştir. Her bilyeye ait ağırlıklar EK 1’de verilmiştir. Değirmen ($d= 13,5$ cm ve $h= 16$ cm) ve reaktör ($d= 6,4$ cm ve $h= 8,9$ cm) Şekil 8.4’de, sentez için kullanılan bilyeler ise Şekil 8.5’de gösterilmiştir. Bu metot ile gerçekleştirilen HB sentezi literatür araştırıldığında çokça bulunmamakla birlikte, sonuçları yetersizdir.



Şekil 8.4. Katı hal sentez için; (a) USLU marka değirmen, (b) reaktörün konulduğu tank, (c) reaktör



Şekil 8.5. Katı hal sentezde kullanılan küçük, orta ve büyük boy zirkonyum bilyeler

Deneylerin belirlenen sentez sürelerinin tamamlanmasının ardından reaktör açılmış ve bilyelerin yüzeylerinin kaplandığı gözlemlenmiştir. Bilyeler 60 ml THF ile 15 dk boyunca yıkanmış ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzüntü kurutulmuş ve geriye beyaz bir tozun kaldığı görülmüştür. Kalan beyaz toz tartılmış ve verim hesabı yapılmıştır. Elde edilen hidrazin boranlar n-hekzan kullanılarak yeniden kristallendirme yöntemi ile saflaştırılmıştır. Hidrazin boran ve kristallendirilmiş hidrazin boran Şekil 8.6’da görülmektedir. Her iki sentez yönteminin de sonunda hidrazin boranlar inert ortamda, güneş

görmeyen bir yerde saklanmıştır. Hidrazin boranın kurutma işlemi sonucunda kazınması ile oluşan beyaz toz hali Şekil 8.7’de verilmiştir.



Şekil 8.6. Süzme işlemi ve yeniden kristallendirme işlemi sonrası hidrazin boran



Şekil 8.7. Toz halinde hidrazin boran

8.3.3. Hidrazin boranın karakterizasyonu

Sentezlenen hidrazin boranlar için FT-IR, NMR, XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Saflık testi tarafımızdan kullanılan pratik yaklaşım olarak ele aldığımız kuvvetli bir Lewis asit olan RuCl_3 kullanılarak hidroliz reaksiyonu ile de analiz edilmiştir. Sentezlenen HB, FT-IR ve ^{11}B NMR ile karakterize edildi. FTIR, Jasco FT-IR 480+ marka cihazda gerçekleştirildi. ^{11}B NMR analizi, AGILENT 600 MHz NMR aletinde dimetil sülfoksit-D6 (DMSO) çözücüsü ile sentezlenen ürüne uygulandı. X-ışını kırınımı (XRD) verileri, 45 mA ve 40 kV'da çalışan $2\theta=5^\circ\text{-}90^\circ$ arasında bakır (Cu) tüp kullanılarak bir PANalytical Empyrean modeli ile toplanmıştır.

8.4. Hidrazin Boranın Katalitik Hidrolizi

8.4.1. Deney sistemi

Katalitik hidroliz deneyleri için oluşturulan deney sistemi reaktör ve gaz büret kısımlarından oluşturulmuştur. Tipik gösterimi Şekil 8.8’de verilen deney sistemi; reaktör kısmında 50 ml hacimli 3 boyunlu bir pyrex balon, karıştırılmalı ısıtıcı plaka, su banyosu ve termoçift kullanılarak oluşturulmuştur. Su banyosu içine yerleştirilen reaktör içine termoçift yerleştirilmiş, reaktörün bir boynu hortum bağlantısı ile bir yıkama şişesine ve buradan da gaz büret sistemine bağlanmıştır. Üçüncü boyuna ise reaktif beslemek için bir septum yerleştirilmiştir. Reaktif çözeltisi bu septumdan 10 ml’lik enjektör yardımı ile beslenmiştir. Gaz büret sistemi ise ters çevrilmiş bir büret içerisine suyun doldurulması ve rezervuardan oluşturulmuştur. Gaz-su yer değiştirmesi tekniği ile çalışılmıştır.

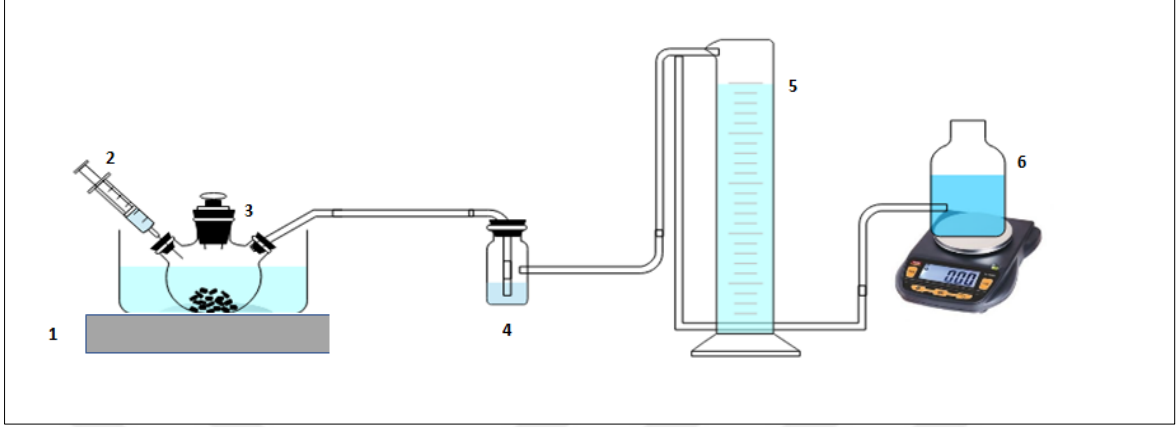
8.4.2. Hidroliz deneylerinin yapılışı

Çözelti fazı ve katı hal sentez yöntemleri ile elde edilen HB’nin katalitik hidrolizi deneylerinde ilk olarak çözelti fazı sentez yöntemiyle elde edilen hidrazin boran örneklerinin hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde hidrazin boran 0,015 g alınarak, %2 Pd/TiO₂ katalizörü 0,05 g ve %4 Pd/TiO₂ katalizörü 0,05g ile 0,1 g alınacak şekilde çalışılmıştır. Yapılan hidroliz deneyleri için reaktör sıcaklığının 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklara gelmesi beklenmiştir. Okumanın yapıldığı gaz büret ise oda sıcaklığı 25 °C’de tutulmuştur.

30 dk, 1 saat ve 2 saat sürelerde sentezlenmiş çözelti fazı sentez ürünü ve katı hal sentez ürünü hidrazin boranların katalitik hidrolizinde ise; hidrazin boran 0,015 g olarak alınırken %4 Pd/TiO₂ katalizörü 0,05 g olacak şekilde deneyler hazırlanmıştır. Reaktör sıcaklığı için 60 °C sıcaklık seçilmiştir. Okumanın yapıldığı gaz büret sıcaklığı ise oda sıcaklığı 25 °C’dir.

Deneyler üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir reaktör içerisine 5 ml su ile belirlenen katalizörün belirlenen miktarda konulmasının ardından, reaktörün bir boynunun bir şırıngaya diğer boynunun gaz bürete bağlanması ile sağlanmıştır. Şırınga içerisine 5 ml suda çözündürülmüş hidrazin boran eklenmiştir. Reaktör sıcaklığının deney için belirlenen sıcaklığa gelmesi bir su banyosu ile sağlanmıştır. Reaktörün belirlenen sıcaklığa gelmesinin ardından şırıngada bulunan hidrazin boran enjekte edilmiş ve hidroliz deneyleri 400 rpm sürekli karıştırma

altında başlatılmıştır. Deney süresince zamana karşı hidrojen oluşumu gaz büretten okunmuştur.



Şekil 8.8. Katalitik hidroliz deney sistemi, (1) ısıtıcı, (2) şırınga, (3) reaktör, (4) yıkama şişesi (5) gaz büret, (6) takviye şişesi



9. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Hem sentez hem de katalitik hidroliz çalışmalarında iki farklı sentez metoduna göre sentezlenmiş hidrazin boranların ve kullanılan katalizörün karakterizasyon sonuçları ile yapılan katalitik hidroliz deney sonuçları, verimler ve kinetik analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

9.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları

Deneylerde kullanılan katalizörler kütlece %2 Pd/TiO₂ ve %4 Pd/TiO₂ katalizörleridir. Gözenekli TiO₂ destek maddesi, ticari tiyanyum etoksitten Sol Jel Metodu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen TiO₂ destek maddesine Emdirme Metodu ile Pd metali yüklenmiştir. Katalizörün dehidrojenasyon deneylerinden önce kullanılmış hali ile deneylerden sonraki hali üzerinde belirli karakterizasyon yöntemleri uygulanarak, yapısı hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla SEM-EDX, BET, XRD, XPS, FT-IR, ¹¹B NMR analizleri yapılmıştır.

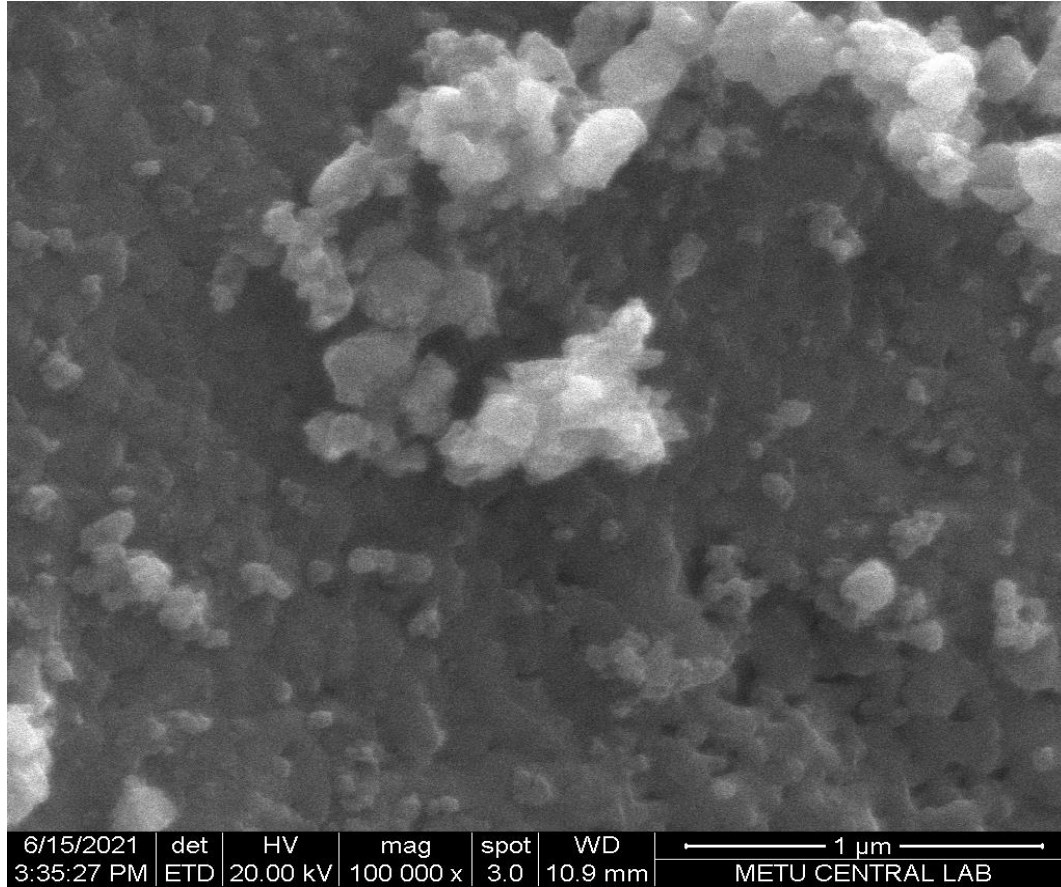
9.1.1. Pd/TiO₂ katalizörünün SEM-EDX sonuçları

Katalizörün yüzey özellikleri ve elementel kimyasal bileşimlerini gözlemek amacıyla SEM-EDX karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen gözenekli TiO₂ destek maddesinin ve reaksiyon öncesi ve sonrası Pd/TiO₂ katalizörünün görüntüleri 20 kV ve 100 000 büyütme oranıyla çekilmiştir.

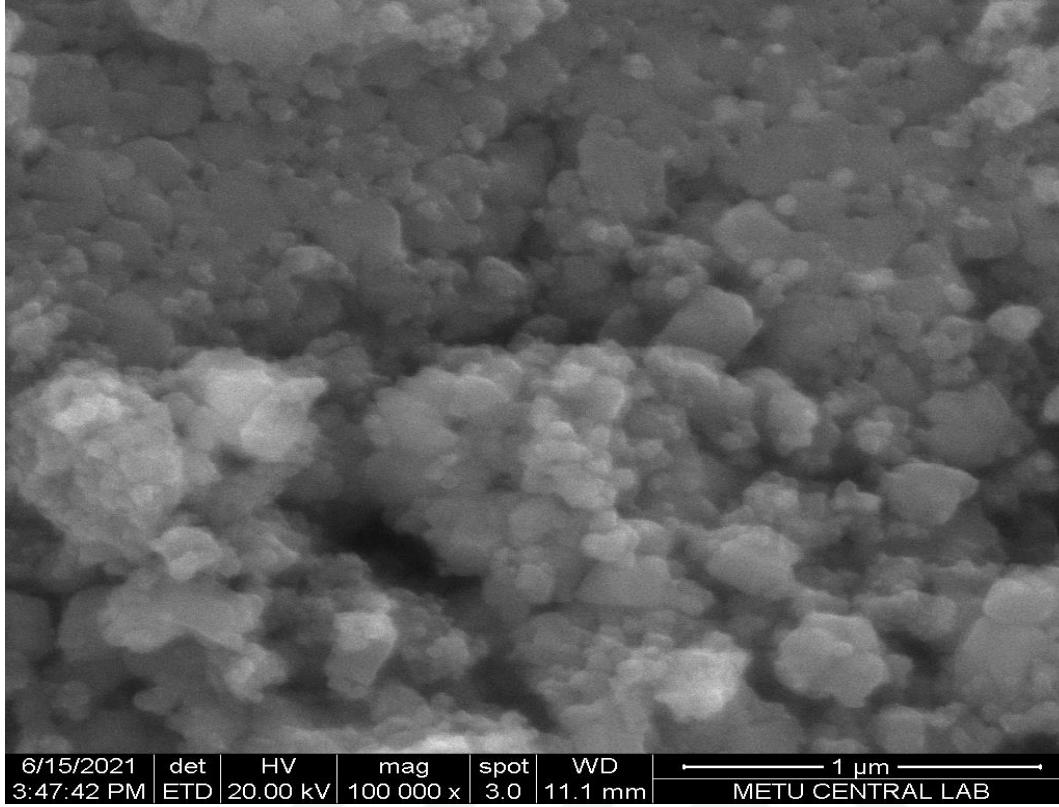
Şekil 9.1’ de titanyum etoksitten 500 °C’de kalsinasyon ile elde edilen TiO₂’ in SEM görüntüsü görülmektedir. Şekil incelendiğinde yapı net olarak açıklanamamakla birlikte farklı boyutlarda kümelenmiş partiküler yapılar gözlemlenmiştir [61-64].

Şekil 9.2 ve Şekil 9.3’te de görülen katalizör görüntüleri emdirme-indirgeme yöntemi ile 750 °C’ de H₂-He gazı akışında hazırlanan Pd/TiO₂ katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrasında 20 kV ve 100 000 büyütmede çekilmiştir. Şekil 9.2’ deki reaksiyon öncesi katalizör görüntüleri incelendiğinde aglomerasyonun azalmış olup daha kümelenmiş yapıların var olduğu gözlemlenmiştir. Birkaç partikül üzerinde yapılan ölçümler sonucu ortalama partikül boyutunun XRD sonuçları ile uyumlu ve 65 nm olduğu hesaplanmıştır. Kullanılmış katalizörün görüntüsünün bulunduğu Şekil 9.3 incelendiğinde daha homojen

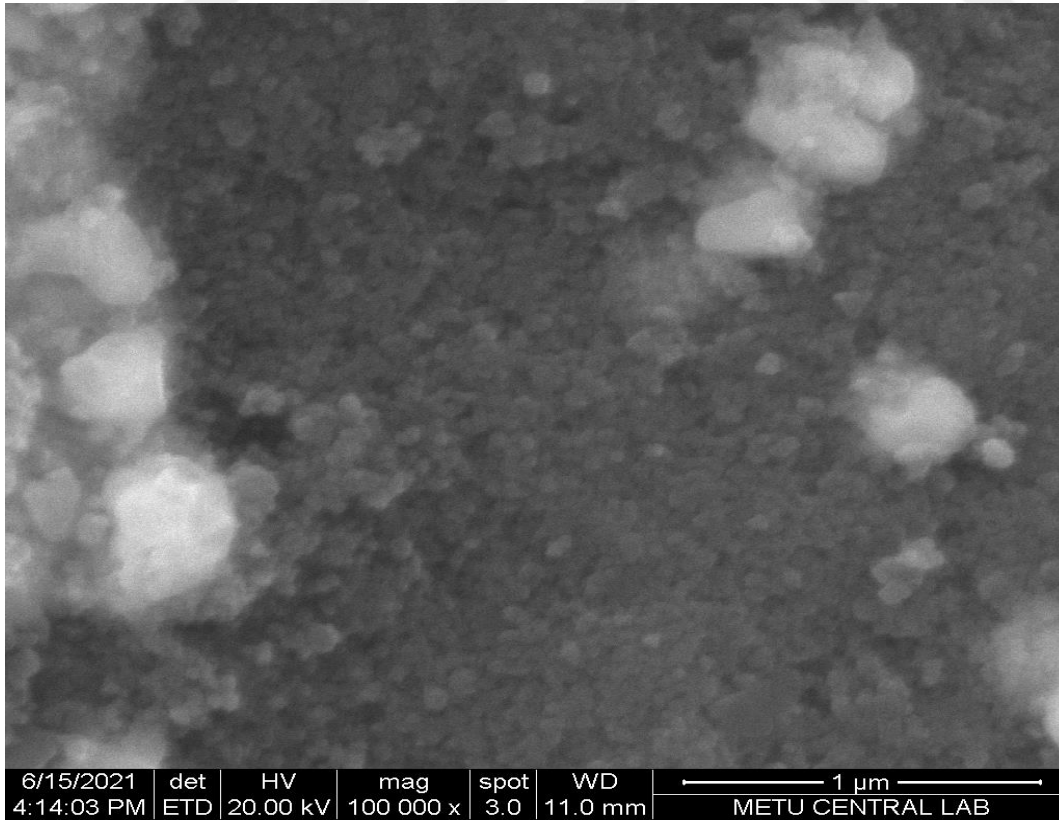
yapıya sahip daha küçük parçacık yapısında bir görüntünün varlığı göze çarpmaktadır. Bu yapının oluşmasında daha çok, kullanılan HB'nin kuvvetli bir indirgen ajan olmasına bağlanmıştır [61-64].



Şekil 9.1. TiO_2 'e ait SEM görüntüsü

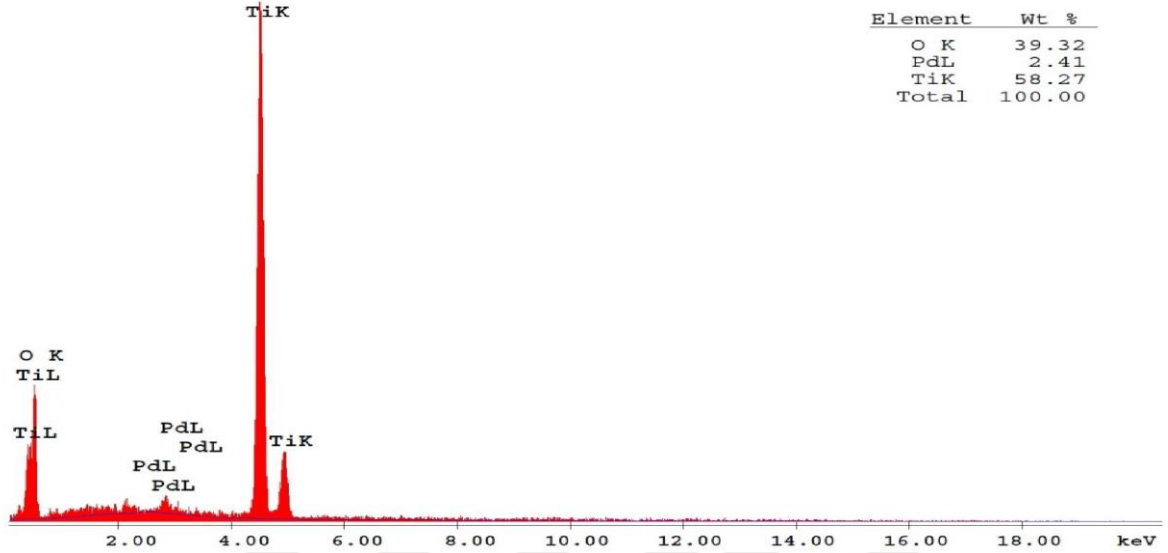


Şekil 9.2. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü



Şekil 9.3. Kullanılmış Pd/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

Katalizöre ait EDX sonucu Şekil 9.4’ te verilmiştir. EDX analizi incelemesinde sentezlenen TiO_2 stokiyometrik oran ile eşleştirilmiştir. Pd değerinin ağırlık oranı beklenenin yarısı kadar görülmüş, bu sonuçların imaj bölgesinde Pd dağılımının az olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.



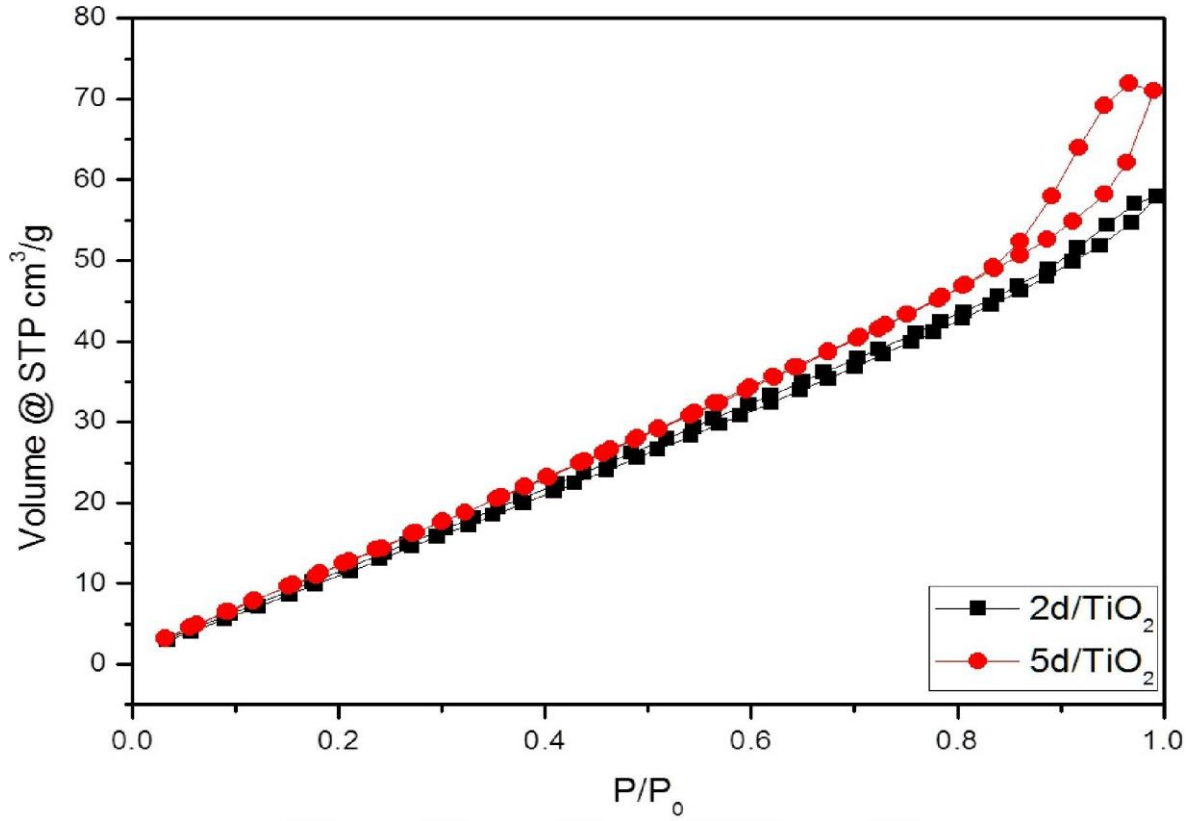
Şekil 9.4. %4 Pd/ TiO_2 katalizörüne ait EDX görüntüsü

9.1.2. Pd/ TiO_2 katalizörünün BET sonuçları

Çok noktalı BET kullanılarak yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı elde edilmiş ve Çizelge 9.1’ de verilmiştir. Kütlece %4 Pd içeren katalizörün azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise Şekil 9.5’ te verilmiştir.

Çizelge 9.1. Katalizörlere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı

	BET Yüzey Alanı m^2/g	Adsorpsiyon Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi cm^3/g
%2 Pd/ TiO_2	73,62	3,180	0,0825
%4 Pd/ TiO_2	75,74	2,112	0,1056



Şekil 9.5. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Sentezlenen iki katalizör de BET sonucuna göre benzer sonuçlar vermiştir. %2 Pd/TiO₂ ve %4 Pd/TiO₂'in yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 73,6 m²/g ve 75,7m²/g, 0,08 cm³/g ve 0,1 cm³/g olarak ölçülmüştür. Daha önce de belirtildiği gibi Sol-Jel yönteminde pH ve kalsinasyon sıcaklığı titanyanın faz geçişinde önemli rol oynar. Bu iki parametre yüzey alanı üzerinde önemli rol oynamaktadır [63-65].

Literatürde pH'ın 2 olduğu esnada sentezi yapılan TiO₂'in kalsinasyon sıcaklığının artırılması durumunda yüzey alanının azaldığı, 200 °C'de (186 m²/g) ve 600°C'de (48 m²/g), Mutuma ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir. Ijadpanah-Saravy ve arkadaşları, TiO₂'in yüzey alanının anataz/rutil oranına göre etkilendiğini bulmuşlardır. Anatazın ağırlık fraksiyonu azaldıkça yüzey alanı ve gözenek hacmi de küçülür ve parçacık boyutu artar. Anatazın ağırlık fraksiyon yüzdesine göre yüzey alanlarını bulduklarını belirtmişlerdir (94,86 m²/g (%100); 85,32 m²/g (%80); 78,16 m²/g (%66) ve 64,92 m²/g(%0)). Bizim çalışmamızda anatazın tahmini ağırlık fraksiyonu %47,52 (%4 Pd/TiO₂) olarak bulunmuş ve bu çalışmayla uyumlu sonuçlar gözlenmiştir [63-65].

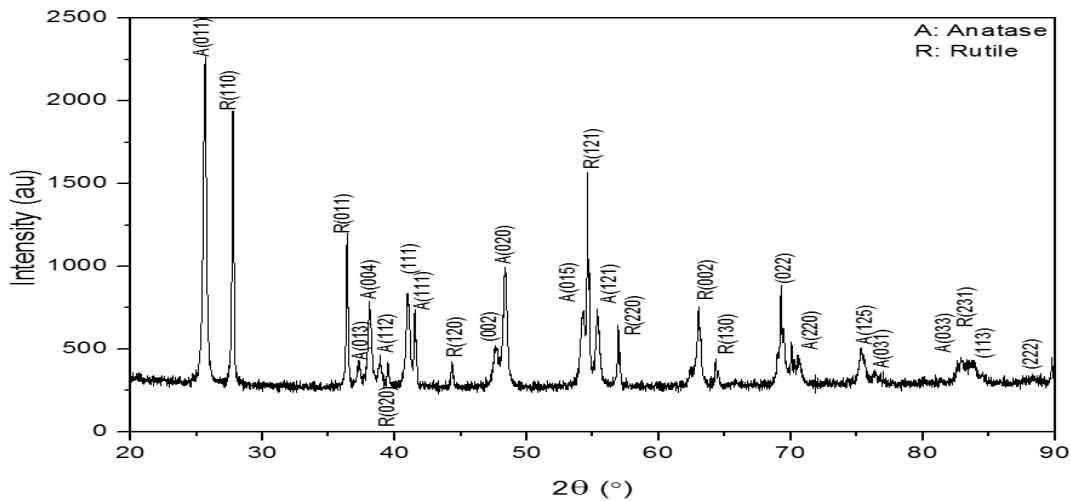
BET sonuçlarına göre %2 Pd/TiO₂' nin anataz fazının %4 Pd/TiO₂' yi biraz daha düşük oranda kapattığı söylenebilir. Sentezlenen TiO₂ 500 °C'de kalsine edildi, ancak PdCl₂ emdirildikten sonra 750 °C'de indirgenme işlemi yapılmıştır. Bu sıcaklıkta indirgenme yanında değişimin de olduğu düşünülmüştür.

Faz geçişinin bu inhibisyonu, sonuçlarımıza tamamen rutil değil, bifazik olarak yansımıştır. Aktif tarafların daha yüksek ağırlık yüzdesi ile daha yüksek yüzey alanı ve daha düşük gözenek boyutu elde edilebilir. Hazırlanan, iki farklı oranda Pd içeren katalizörlerin N₂ adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri Şekil 9.5'te verilmiştir.

UIPAC sınıflandırmasına göre her iki katalizör de N₂ adsorpsiyon grafiğinden Tip IV ve H₃ tipi histerezise sahiptir. %2 Pd/TiO₂ ve %4 Pd/TiO₂'nin adsorpsiyon gözenek boyutları sırasıyla 3,18 ve 2,11 nm olarak ölçülmüştür. TiO₂'ten beklendiği gibi yapının mezogözenekli olduğu söylenebilir. Bu tip yapının heterojen katalizör için uygun olduğu belirtilmiştir [63-65].

9.1.3. Pd/TiO₂ katalizörünün XRD sonuçları

Katalizör yapısını anlamak için XRD ile %4 Pd/TiO₂ analizi yapıldı. Genellikle TiO₂ sentezi titanyum izopropoksit veya titanyum tetraklorürden Sol-Jel yöntemi kullanılarak elde edilmektedir [66-68]. Bu çalışmada, öncü olarak titanyum etoksit kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen TiO₂ üzerine Pd emdirme tekniği ile kaplanmıştır. Sentezlenen %4 Pd/TiO₂ katalizörünün XRD sonucu Şekil 9.6' da gösterilmektedir.



Şekil 9.6. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait XRD sonuçları

Katalizörün XRD sonuçları, nispeten güçlü kırınım nedeniyle kristalliğinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir. XRD sonuçlarında $40,95^\circ$; $47,66^\circ$; $69,26^\circ$ ve $83,80^\circ$ açılarında yüzeyde tutunmuş Pd görülmüş ve Pd'nin yapısı sırasıyla (111), (002), (022) ve (113) düzlemleri ile kübik merkez olarak gösterilmiştir. Sentezlenen destek materyali, anataz ve rutil olan bifazik titanyum dioksit nanoparçacıkları olarak görülmüştür. Örneğin $25,61^\circ$; $37,25^\circ$; $38,06^\circ$; $38,86^\circ$; $48,33^\circ$; $54,12^\circ$; $55,38^\circ$; $70,60^\circ$; $75,31^\circ$; $76,36^\circ$; $82,58^\circ$ açılarında TiO_2 'nin anataz fazına ait olduğu belirlenmektedir [66-68].

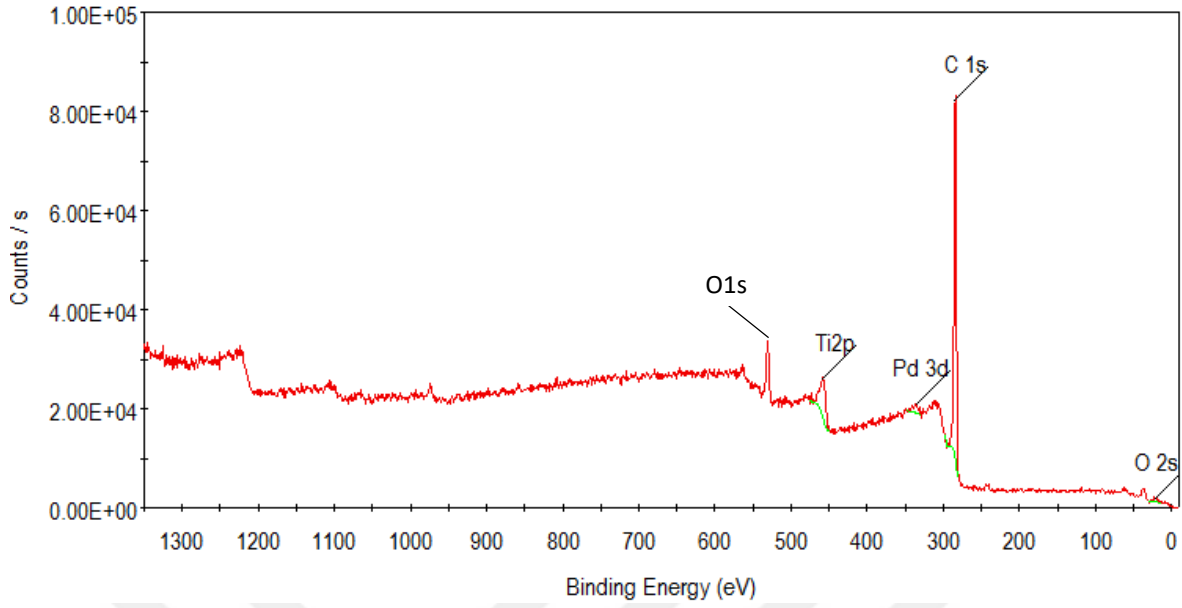
TiO_2 yapısının hem anataz hem de rutil fazı tetragonal'dir [66-68]. Pd/ TiO_2 'nin ortalama kristalit boyutu, $60,83$ nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama kristalit boyutu Çizelge 9.2' de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Katalizöre ait ortalama kristalit boyutları

	Katalizör Kristalit Ortalama Boyutu (nm)
Pd	47,65
TiO_2	61,84
Anataz Fazı	53,38
Rutil Fazı	71,15
Pd/ TiO_2	60,83

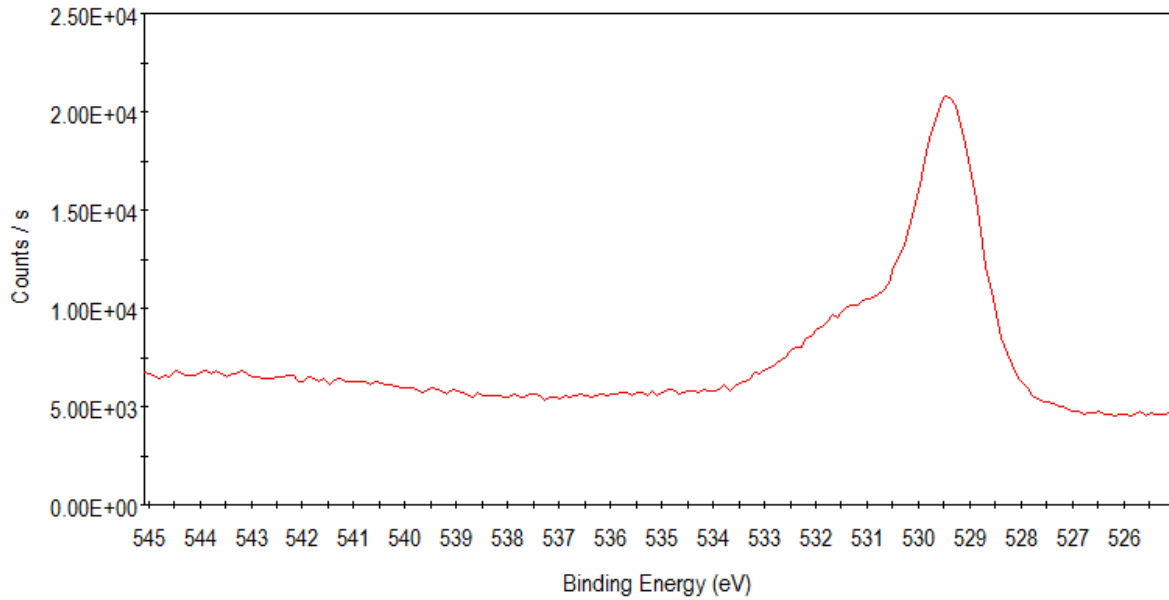
9.1.4. Pd/ TiO_2 katalizörünün XPS sonuçları

HB hidrolizi sonrasında kullanılmış %4 Pd/ TiO_2 katalizörüne ait XPS sonuçları verilmiştir. XPS ölçümüne ait katalizörde bulunan genel yapılar Şekil 9.7' de görülmektedir.



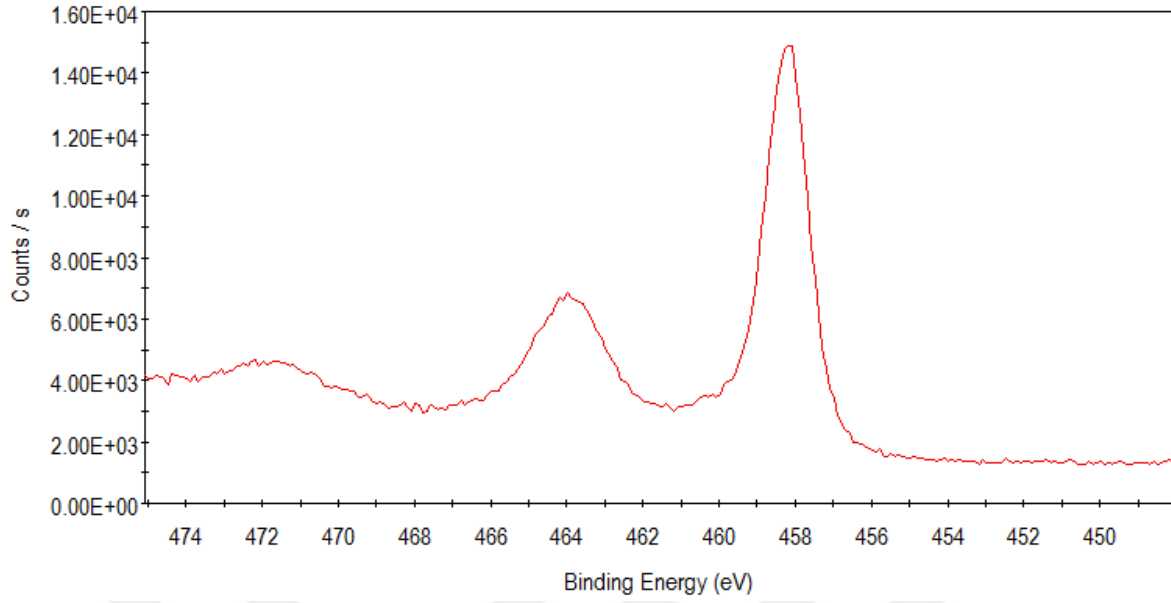
Şekil 9.7. Pd/TiO₂ katalizörüne ait XPS görüntüsü

Oksijen, 1s spektrumu incelendiğinde (Şekil 9.8), 529,5 eV'deki ana tepe TiO₂'nin kafes oksijenine atanmıştır. Yapıda bulunan oksijenin TiO₂ yapısından geldiği anlaşılmaktadır [69-71].



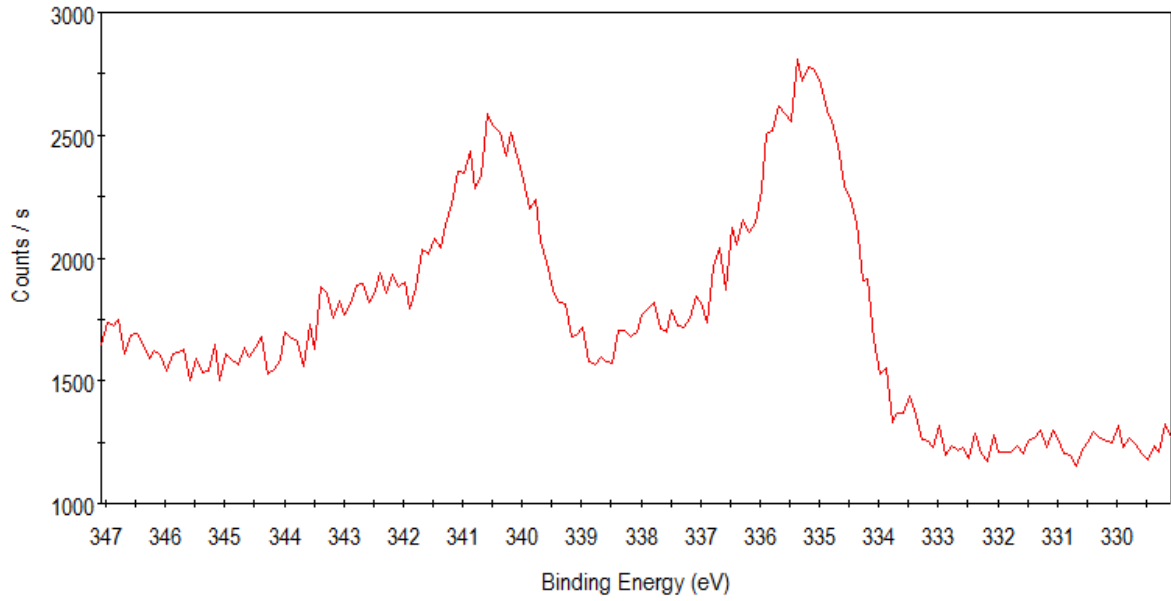
Şekil 9.8. Oksijen atomuna ait 1s XPS görüntüsü

Ti pikleri (Şekil 9.9) literatür ile kıyaslandığında Ti 2p spektrumundaki 458,5 ve 464,4 eV aralığındaki tepe noktaları Ti 2p_{3/2}'ye atanabilir ve TiO'dan gelmektedir, bu da Ti⁴⁺ ın varlığını gösterir [69-71].



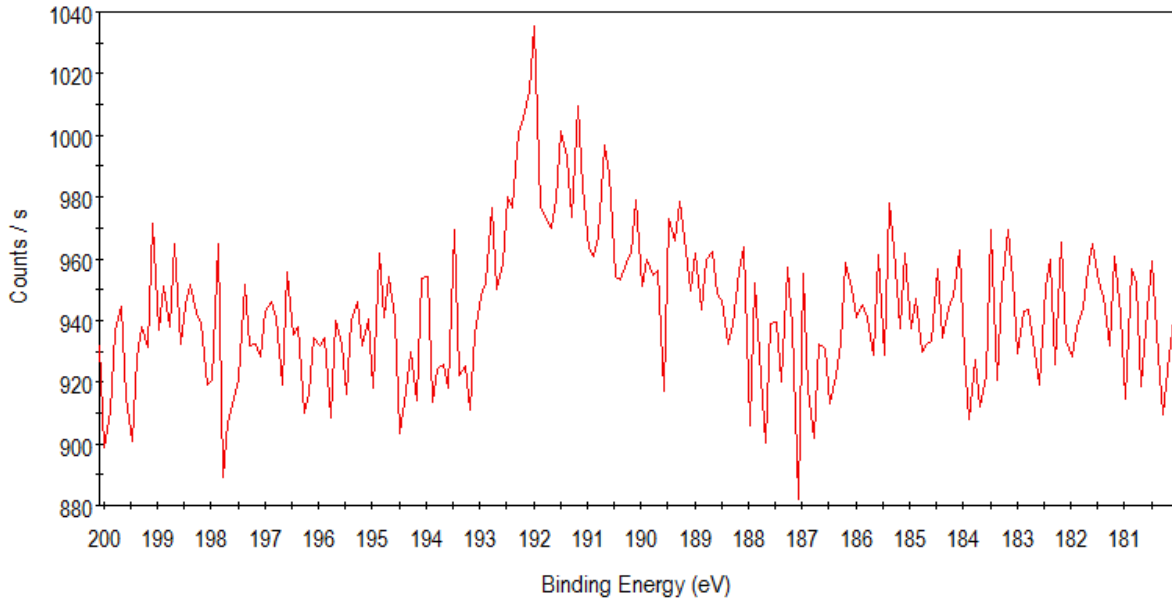
Şekil 9.9. Titanyuma ait 2p XPS görüntüsü

Pd'a ait pikler (Şekil 9.10) incelendiğinde 335,32 eV' da pik görülmektedir. Bu pik literatür kontrol edildiğinde Pd(0)' a ait olan $3d_{5/2}$ pikidir [69-71].



Şekil 9.10. Paladyuma ait 3d XPS görüntüsü

Bora ait XPS (Şekil 9.11) incelendiğinde, kullanım sonrası katalizör olduğundan kataliz yüzeyinde kalan borata ait olabileceği görülmektedir.



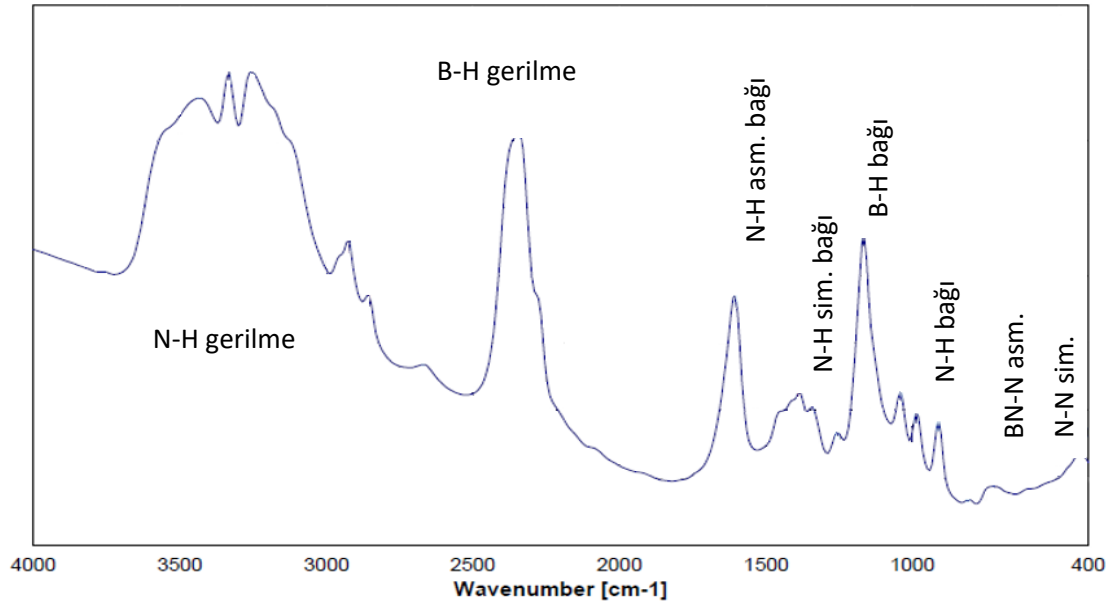
Şekil 9.11. Bora ait 1s XPS görüntüsü

9.2. Hidrazin Boranın Karakterizasyon Sonuçları

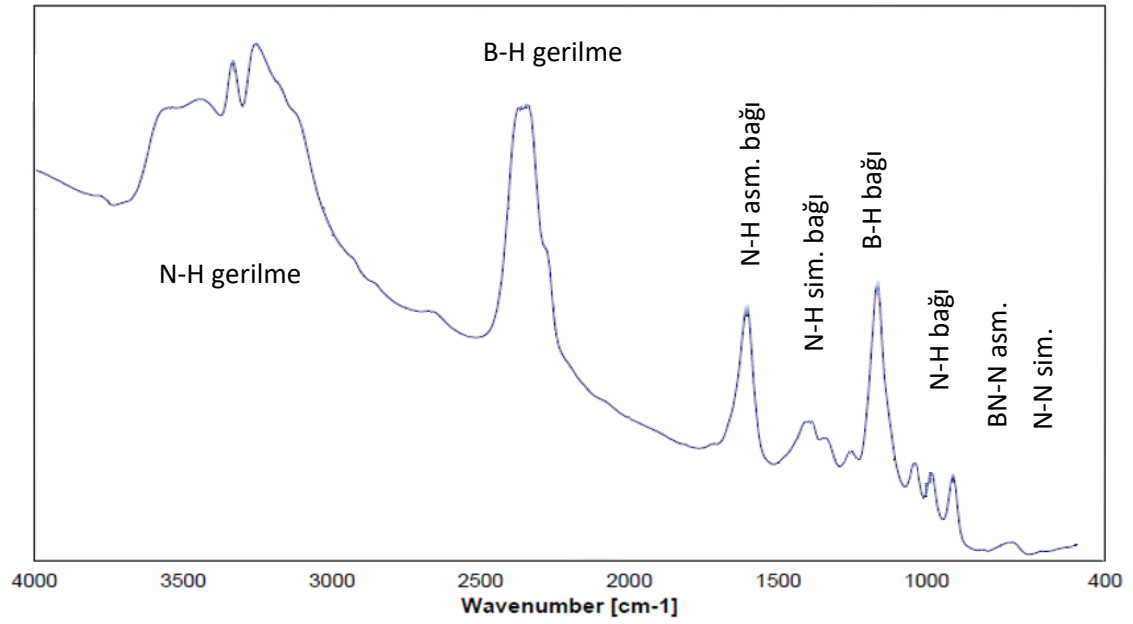
Alkilamonyum tuzlarının metal borohidritlerle metatezine göre ve katı hal sentez metodu ile sentezlenen hidrazin boran; FT-IR, ^{11}B NMR ve XRD ile incelenmiştir. Karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

9.2.1. Hidrazin boranın FT-IR sonuçları

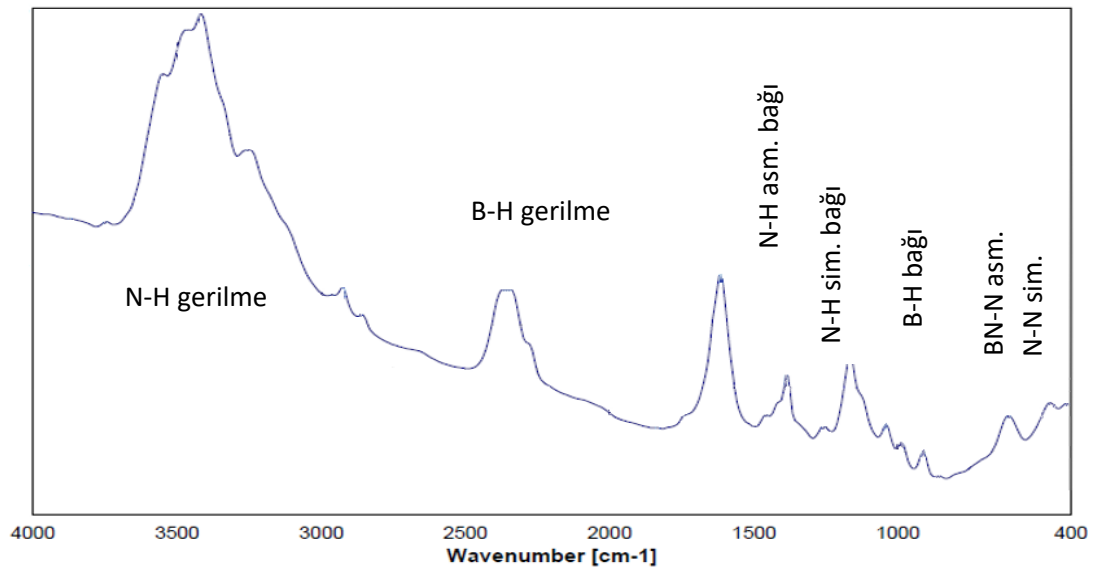
Çözelti fazı sentez metoduna göre 48 saatte ve 2 saatte sentezlenmiş hidrazin boranın FT-IR sonucu Şekil 9.12’ de ve Şekil 9.13’ te verilmiştir. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte 36 bilye kullanılarak sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu ise Şekil 9.14’ te verilmiştir. Gerilme bandı bölgelerine göre bağları Çizelge 9.3’ te bulunmaktadır.



Şekil 9.12. Çözelti fazı sentez metodu ile 48 saatte sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu



Şekil 9.13. Çözelti faz sentez metoduna göre 2 saatte sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu



Şekil 9.14. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte ve 36 bilye ile sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu

Çizelge 9.3. Hidrazin boranın FT-IR gerilme bandı bölgeleri, cm^{-1}

48 saat Çözelti faz sentez metodu, Gerilme bandı cm^{-1}	2 saat Çözelti faz sentez metodu, Gerilme bandı cm^{-1}	2 saat katı hal sentez metodu, Gerilme bandı cm^{-1}	Bölgeler
3432, 3332, 3255, 2923, 2854, 2669	3440, 3332, 3255, 2669	3463, 3417, 3255, 2923, 2861	N-H bağı
2345, 2275	2359, 2345	2368, 2345	B-H bağı
1604	1604	1612	N-H asimetric bağı
1388, 1342	1388, 1342	1388	N-H simetric bağı

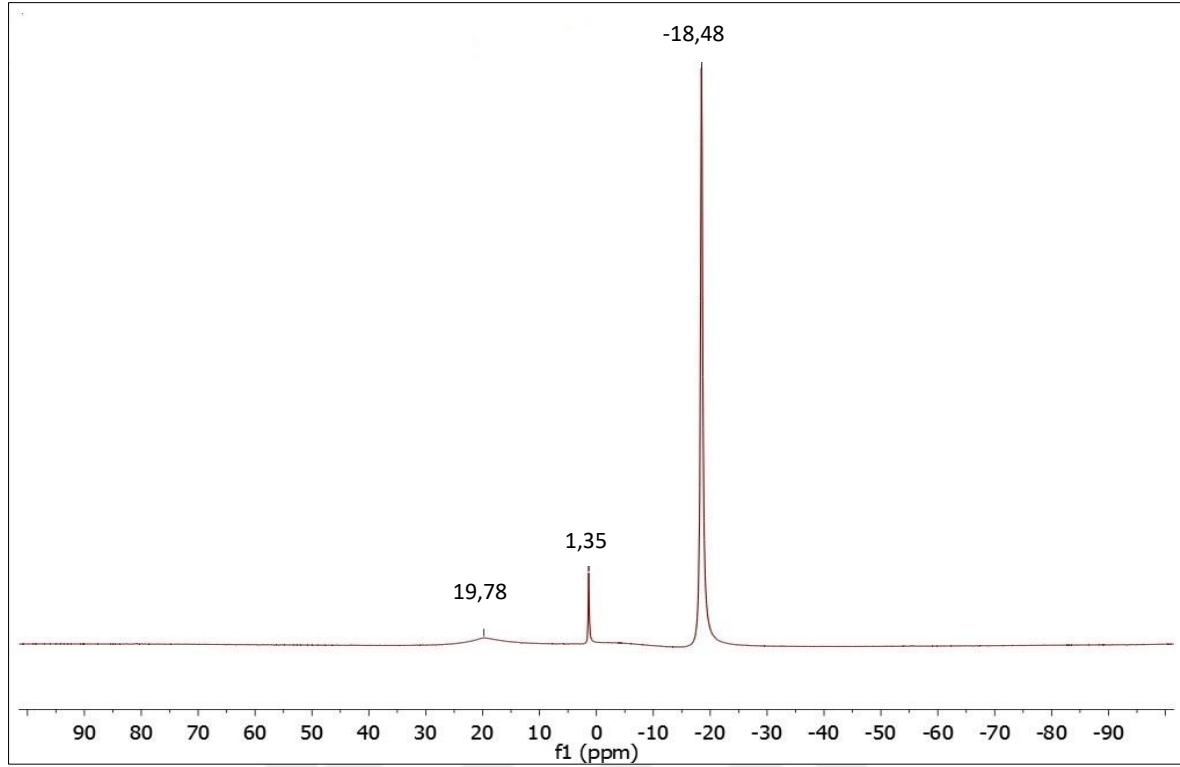
Çizelge 9.3.(devam) Hidrazin boranın FT-IR gerilme bandı bölgeleri, cm^{-1}

1257, 1164	1257, 1164	1257, 1164	B-H bağı
910	910	910	BN-N asimetrik bağı& N-N simetrik bağı

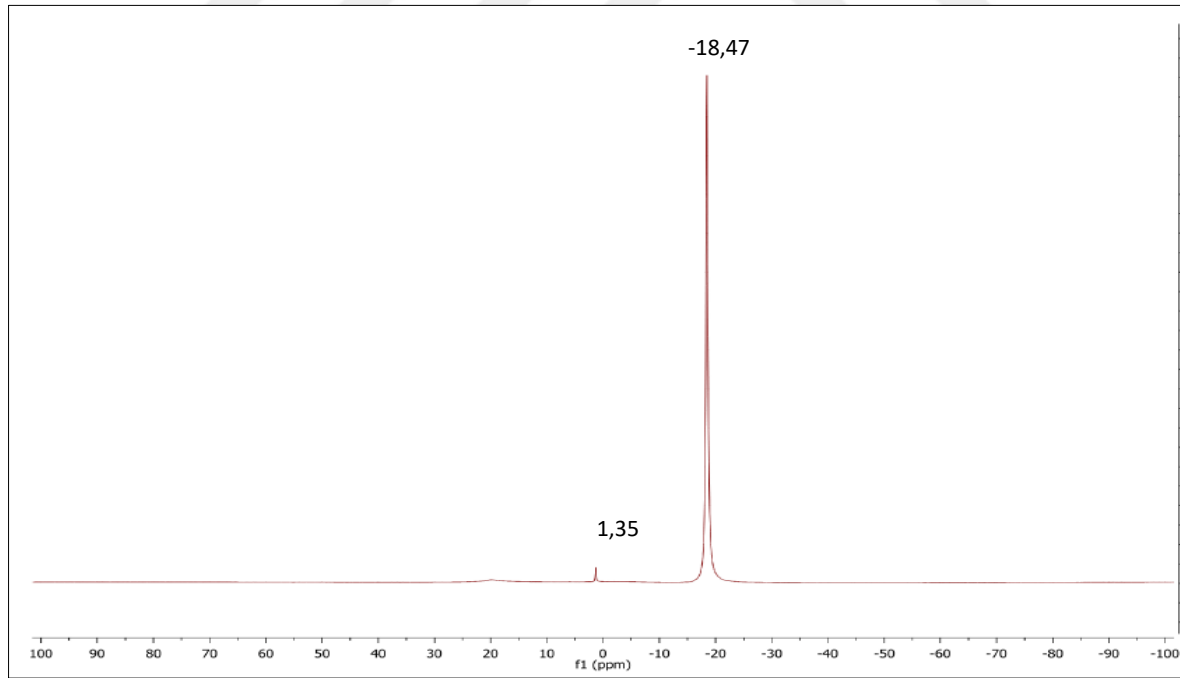
FT-IR sonuçları ile çizelgede verilen gerilme bandı bölgeleri kıyaslandığında, HB'nin B-H germe bölgesi ve B-H eğilme bölgesi sırasıyla $2600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ ve $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. BN-N asimetrik germe ve N-N simetrik germe 910 cm^{-1} 'de gösterildi. N-H simetrik ve asimetrik bükülme sırasıyla 1388 cm^{-1} ve 1604 ve 1612 cm^{-1} 'de gözlemlendi. N-H germe bölgesi $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gösterildi. Sentezlenen HB'nin bu sonuçları önceki raporlarla doğrulanmıştır [2,28]. Sentezlenmiş olan diğer HB FTIR sonuçları EK-3 kısmında verilmiştir.

9.2.2. Hidrazin boranın ^{11}B NMR sonuçları

Hidrazin boranın literatürde tanıtılan ve çözelti fazında 48 saatte ve 2 saatte sentezlenen HBlerin ^{11}B NMR sonucu Şekil 9.15 ve Şekil 9.16'da verilmiştir. Katı hal sentez metoduna göre 2 saatte sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu ise Şekil 9.17'dedir. 48 saatte çözelti fazı sentez metodu ile sentezlenen HB'ye ait pikler incelendiğinde en yüksek piklerin -18.48 ppm , 1.35 ppm , 19.78 ppm ' de olduğu görülmüştür. 2 saatte çözelti fazı sentez metodu ile sentezlenen HB'nin ^{11}B NMR pikleri incelendiğinde $-18,47\text{ ppm}$ ve $1,35\text{ ppm}$ 'de pikler görülmektedir. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR piki incelendiğinde ise sadece $-18,46\text{ ppm}$ 'de pik olduğu görülmektedir. -20 ppm ile $-17,1\text{ ppm}$ arasındaki sinyal, farklı çözücülü hidrazin borana aittir [2,28]. Ayrıca 1.35 ppm ve 19.78 ppm 'de bazı safsızlıklar görülmüştür. Bu safsızlıkların yapıda eser miktarda bulunabilen THF-boran'dan ve bozunmaya başlayan THF-boran (THF-BH_2)'dan kaynaklı olabileceği şeklinde yorum yapıldı [72-74].



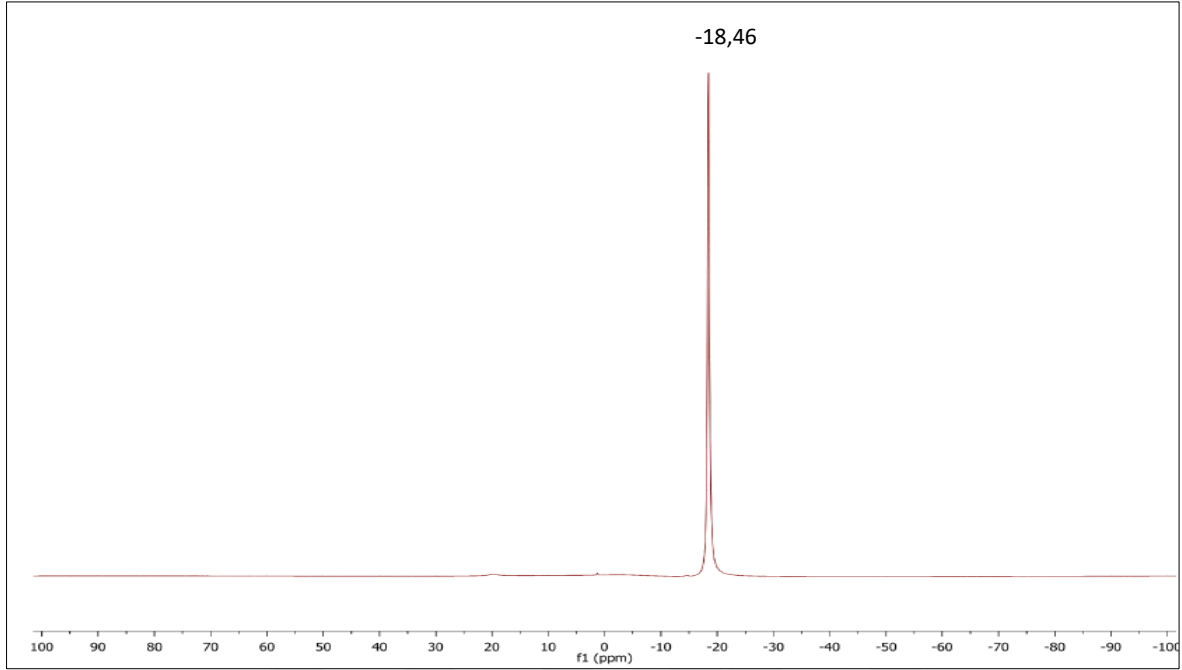
Şekil 9.15. Çözelti fazı sentezi ile 48 saatte sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu



Şekil 9.16. Çözelti fazı sentezi ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu

Çözelti fazında 48 saatte sentezlenen ürünün saflığı ile 2 saatte sentezlenen ürün saflıkları karşılaştırıldığında 2 saatte daha saf HB elde edildiği söylenebilir. Ancak elde edilen ürün

miktarı oldukça düşük çıkmıştır. Katı hal sentez metoduna göre 36 bilye kullanılarak, 2 saatte sentezlenen hidrazin boranın ^{11}B NMR sonucu Şekil 9.17’de verilmiştir.



Şekil 9.17. Katı hal sentezi ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait ^{11}B NMR sonucu

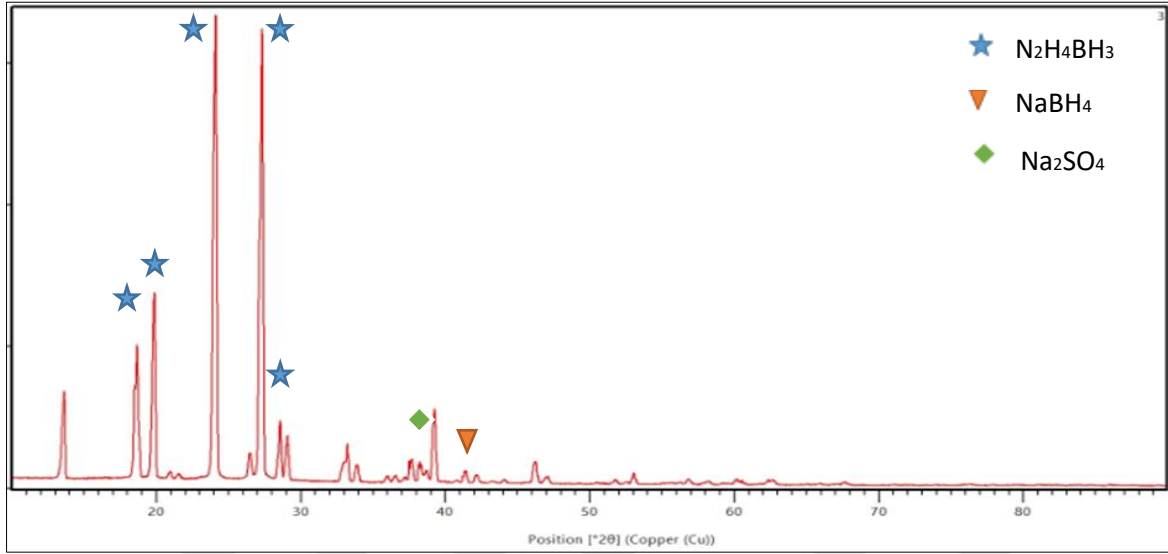
B NMR sonuçlarından görüleceği üzere, alınan pikler istenilen bölgelerde ve literatüre uygun şekildedir. ^{11}B NMR sonuçları kıyaslandığında en saf olanın katı hal sentez ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB olduğu görülmektedir. Diğer yöntemlerde görülen safsızlıklar, süzme işlemi sırasında meydana gelen hatalardan kaynaklanmış olabilir. Diğer sentezlenen HB ^{11}B NMR sonuçları EK-3 kısmında verilmiştir.

9.2.3. Hidrazin boranın XRD sonuçları

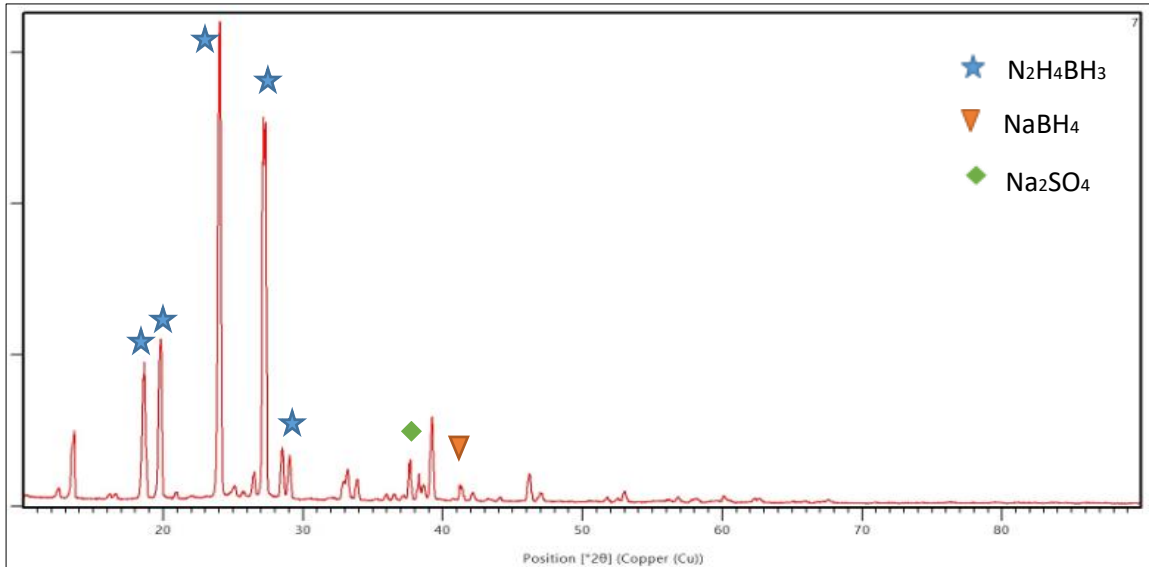
Hidrazin boranın literatürde tanıtılan 48 saatte gerçekleştirilen çözelti fazı sentez metoduna göre XRD sonucu Şekil 9.18’ de, aynı yöntemle 2 saatte gerçekleştirilen sentezinin XRD sonucu Şekil 9.19’da ve katı hal sentez yöntemi ile 2 saatte 36 bilye yardımıyla gerçekleştirilen sentezinin XRD sonucu Şekil 9.20’de verilmiştir.

Pikler incelendiğinde; $2\theta = 18,6^\circ$; $19,8^\circ$; 24° ; 27° ; $28,5^\circ$ piklerinin HB varlığına işaret ettiği aynı zamanda keskin piklerin varlığının HB’nin kristal yapısına dikkat çektiği ve N-H...H-B bağının varlığını gösterdiği literatürde belirtilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [2,75-78].

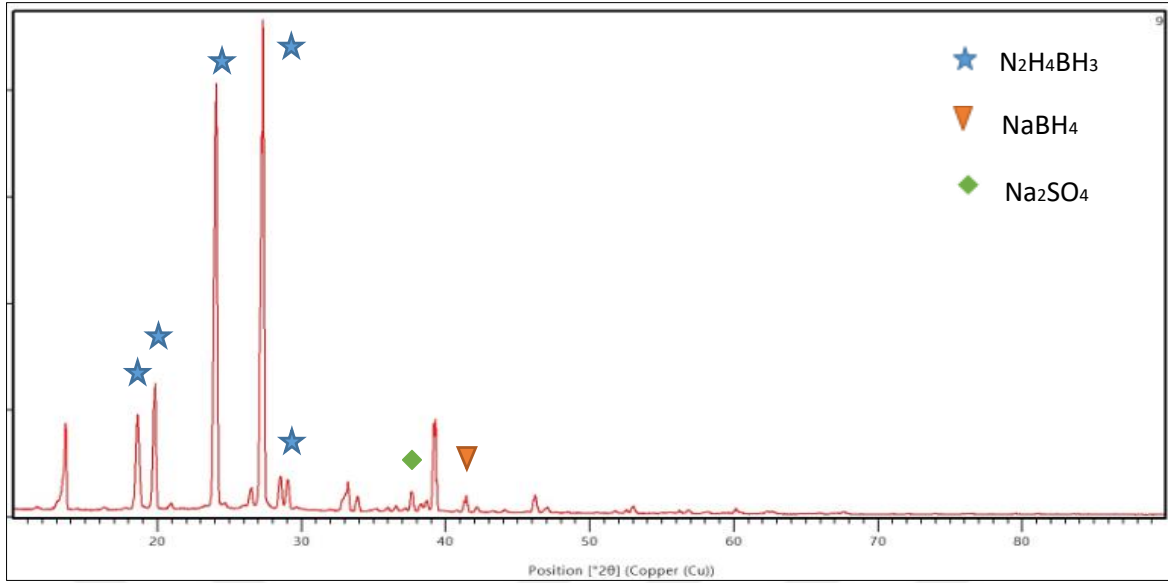
HB'nin dışında bulunan pikler için literatür incelendiğinde; $2\theta = 41,2^\circ$ pikinin reaksiyona girmemiş NaBH_4 olduğu, $2\theta = 38,6^\circ$ pikinin ise reaksiyon sonucu kalmış Na_2SO_4 bileşiği olabileceği görülmüştür. $2\theta = 24^\circ$ pikinin tüm XRD sonuçlarında bulunması ise, sentezlenen tüm ürünlerin HB olduğunu göstermektedir. Bu pik amonyum sülfat pikini de gösterebilmektedir. Tüm XRD sonuçları incelendiğinde, numunelerin yapısında eser miktarda NaBH_4 ve Na_2SO_4 olduğu anlaşılmaktadır [2,75-78].



Şekil 9.18. Çözelti fazı sentezi ile 48 saatte sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu



Şekil 9.19. Çözelti fazı sentezi ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu



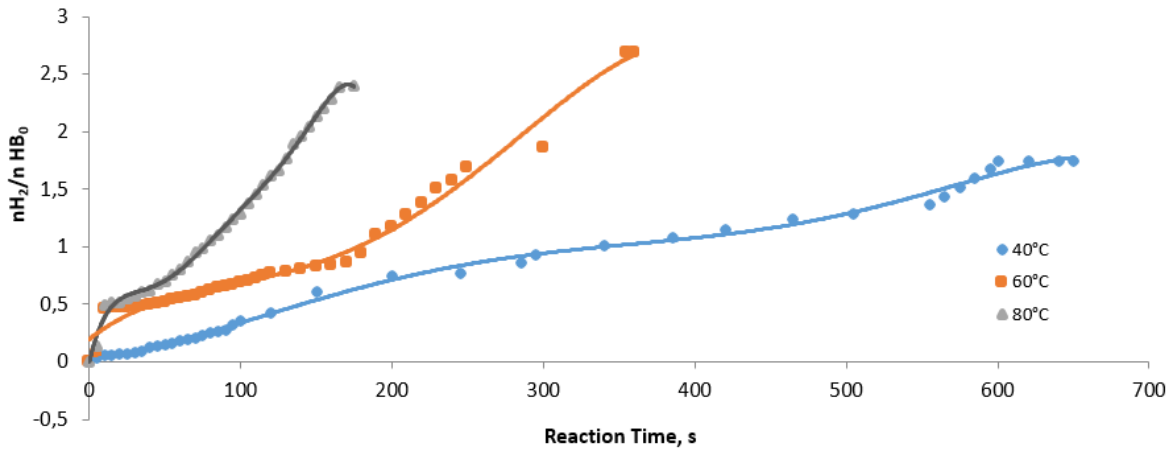
Şekil 9.20. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu

9.3. Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları

9.3.1. Çözelti faz ile üretilen HB'nin katalitik hidrolizi

Çözelti fazı sentezine göre 48 saatte sentezlenen hidrazin boranın katalitik hidrolizi, farklı sıcaklıklarda (40, 60, 80 °C), kütlece yükü %2 ve %4 olan Pd/TiO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörler 0,05 gram ve 0,1 gram olacak şekilde deneyler yapılmıştır.

Şekil 9.21'de HB'nin %2 Pd/TiO₂ katalizörü (0,05 g) ile gerçekleştirilen katalitik hidrolizi sonucunda zamana karşı birim reaktan (HB) molü başına oluşan H₂ molünün (n_{H_2}/n_{HB}) grafiği verilmiştir. Burada dikkat çeken nokta, aynı miktar girdiler olmasına rağmen sıcaklık değişiminin H₂ oluşumuna etkisi ve reaksiyon süresinde gerçekleşen kısalmadır. Reaktör sıcaklıkları 40, 60 ve 80 °C olacak şekilde deney öncesi belirlenmiştir.

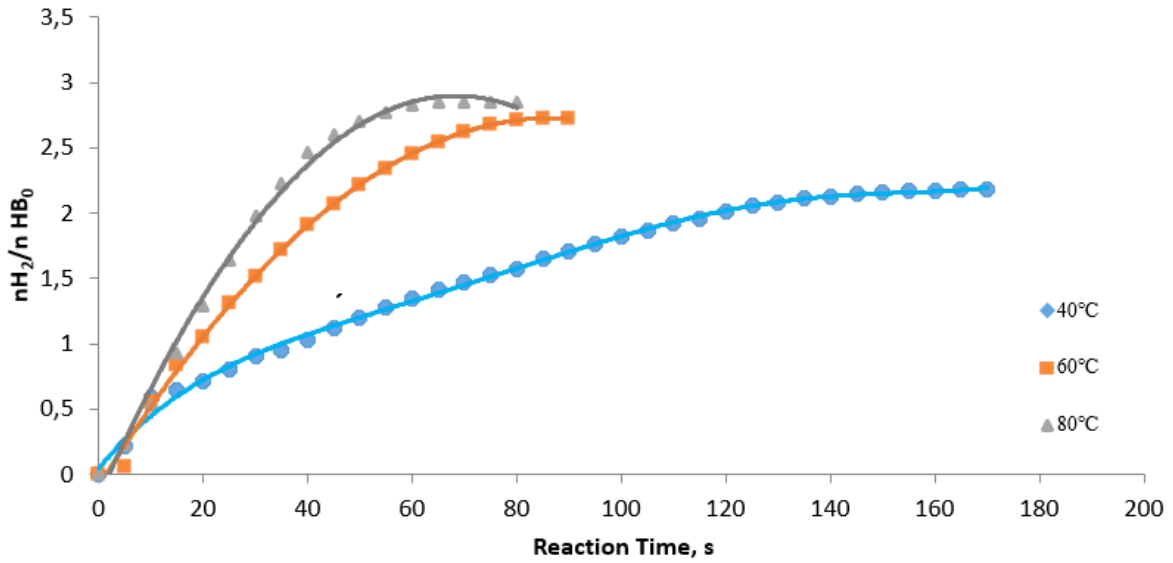


Şekil 9.21. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %2 Pd/TiO₂ katalizörü (0,05 g) ile hidroliz sonuçları

40 °C de gerçekleşen deney 600 saniye sürmüştür olup H₂ oluşumu 1,74 mol H₂/mol HB olacak şekilde deney sonuçlanmıştır. Deney sıcaklığı 60 °C sıcaklığa yükseltildiğinde reaksiyonun 350 saniye içerisinde tamamlandığı görülmüş ve 2,13 mol H₂/mol HB oluşumu gözlemlenmiştir. Bu deney sisteminin en iyi sonucunun alındığı 80 °C sıcaklıkta ise deney süresinin 165 saniyeye düştüğü ve hidrojenin 2,39 mol H₂/mol HB' ye kadar yükseldiği ölçülmüştür.

Kütlece %2 Pd/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz deney sonuçları incelendiğinde, literatürde Pd katalizörü tarafından oluştuğu belirtilen 3 mol H₂/mol HB oluşumunun altında kaldığı görülmektedir [29]. Diğer deneyler ile kıyaslandığında bunun temel sebebinin Pd içeriğinin düşük olmasından kaynaklandığı görülmektedir.

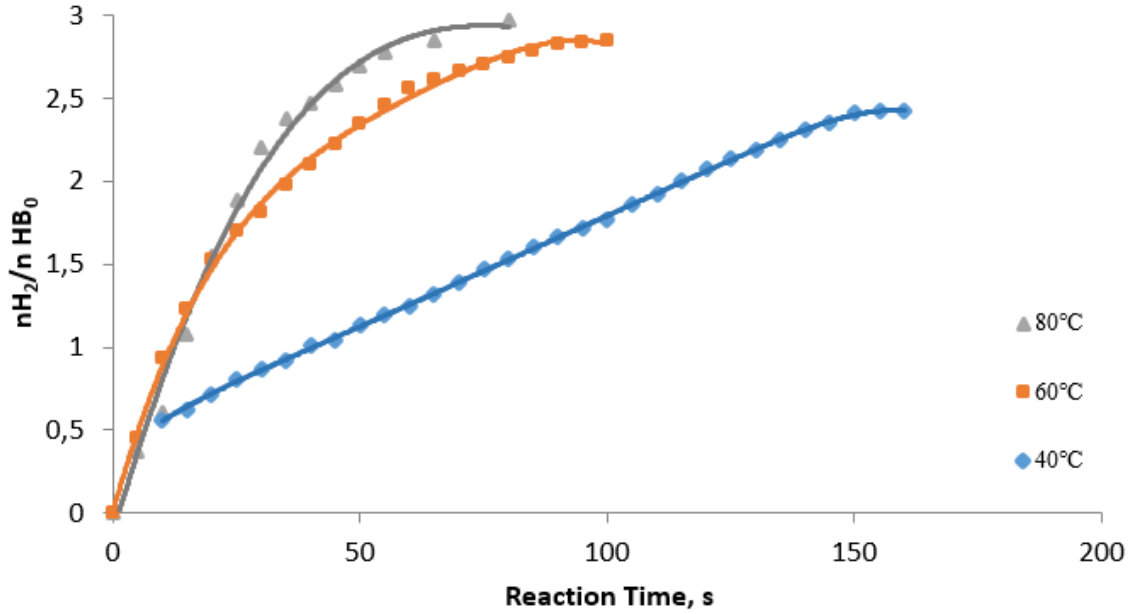
Şekil 9.22'de HB'nin %4 Pd/TiO₂ katalizörü (0,05 g) ile gerçekleştirilen katalitik hidrolizi sonucunda zamana karşı birim reaktan (HB) molü başına oluşan H₂ molünün (n_{H_2}/n_{HB}) grafiği verilmiştir. 40 °C için yapılan deneylerde deney süresinin 195 saniye ve ürün oluşumunun 2,19 mol H₂/mol HB olduğu görülmüştür. Deney sıcaklığı 60 °C'ye yükseltildiğinde beklendiği gibi deney süresinin kısalarak 115 saniyeye gerilediği ürün oluşumunun da 2,73 mol H₂/mol HB olduğu görülmüştür. Deneyler için seçilen son sıcaklık olan 80 °C'ye gelindiğinde deneyin 95 saniyede son bulup, 2,93 mol H₂/mol HB oluştuğu ölçülmüştür.



Şekil 9.22. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %4 Pd/TiO₂ katalizörü (0,05 g) ile hidroliz sonuçları

%2 Pd/TiO₂ katalizörü ile %4 Pd/TiO₂ katalizörünün deneyleri kütlece aynı miktarda katalizör (0,05g) ve reaktan (0,015 g) ile gerçekleştirilmesine rağmen, oluşan deneysel sonuç farkları katalizörlerin içeriğinde bulunan aktif kataliz yüzdesinin sonucu ne kadar değiştirebildiğini göstermiştir. İki deney grubunun en iyi sonuçlarının alındığı 80 °C deneyleri incelendiğinde Pd yüzdesinin artması sayesinde 165 s süren deneyin 95 s süreye düşerken, oluşan H₂'nin 2,39 molden 2,93 mole yükseldiği ölçülmüştür.

Şekil 9.23'te HB'nin %4 Pd/TiO₂ katalizörü (0,1 g) ile gerçekleştirilen katalitik hidrolizi sonucunda zamana karşı birim reaktan (HB) molü başına oluşan H₂ molünün (n_{H_2}/n_{HB}) grafiği verilmiştir. Bir önceki anlatılan deney sisteminden farklı olarak kullanılan katalizör miktarı 0,05 g'dan 0,1 g'a yükseltilmiş, reaktan miktarı (0,015g) aynı tutulmuştur. Deney için belirlenen sıcaklıklar bir öncekilerde olduğu gibi 40, 60 ve 80 °C'tur.



Şekil 9.23. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %4 Pd/TiO₂ katalizörü (0,1 g) ile hidroliz sonuçları

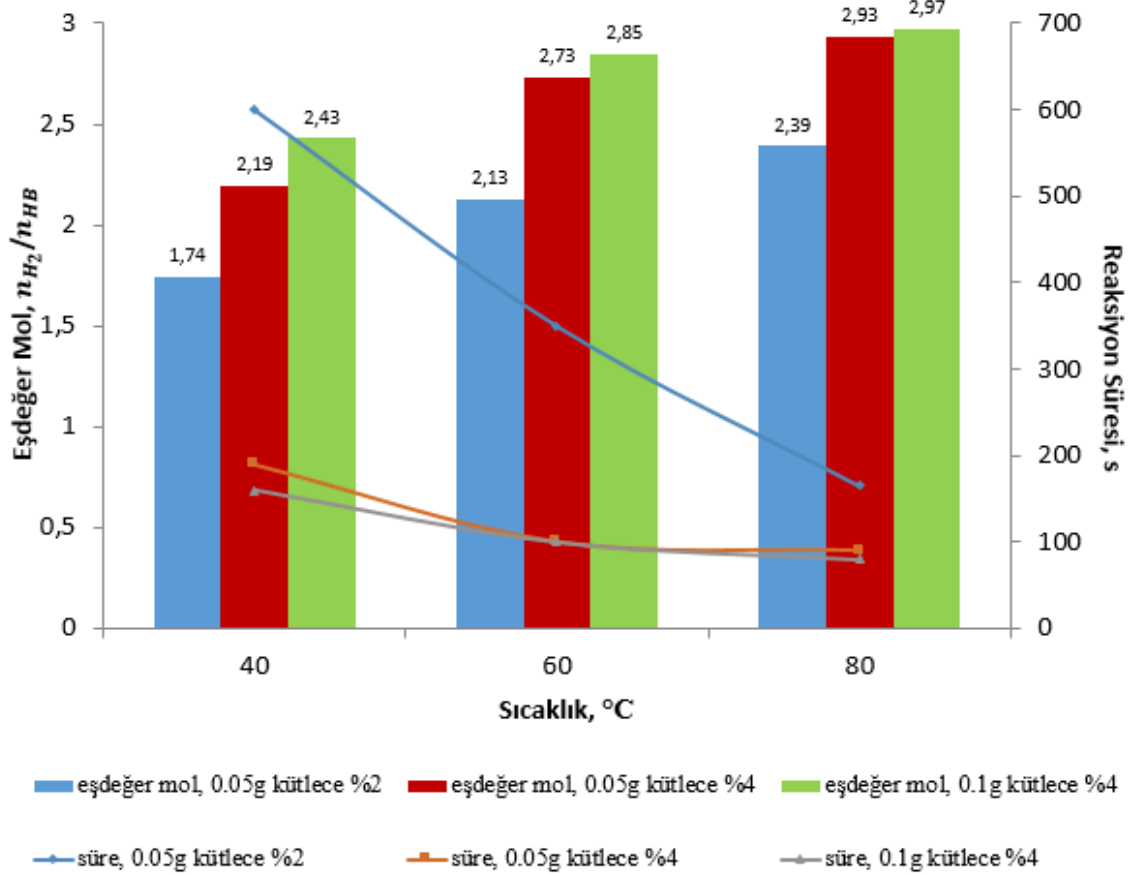
Deney sonuçları incelendiğinde; 40 °C sıcaklıkta deney süresinin 160 saniye olup, 2,43 mol H₂/ mol HB oluşumu gözlemlenmiştir. 60 °C deneyinde reaksiyonun 100 saniye içerisinde son bulduğu ve deney sonucunda 2,85 mol H₂/mol HB ürün oluştuğu ölçülmüştür. Bu deney grubunun en iyi sonucunun alındığı 80 °C deneyi incelendiğinde 80 saniye sonunda deneyin tamamlandığı ve 2,97 mol H₂/mol HB açığa çıktığı bulunmuştur.

İki farklı miktarda (0,05 g ve 0,1 g) %4 Pd/ TiO₂ katalizörü ile yapılan deney sonuçları kıyaslandığında deney için kullanılan katalizör miktarının artmasına bağlı olarak deney sonuçlarında iyileşme olduğu görülmüştür. Reaksiyon süreleri kısalmış, deney sonucunda birim reaktan (HB) molü başına oluşan H₂ molünün (n_{H_2}/n_{HB}) miktarlarında artış yaşanmıştır. İki deney grubunun en iyi sonuçlarının alındığı 80 °C deney sonuçları incelendiğinde reaksiyon süresinin 95 saniyeden 80 saniyeye geldiği, üretilen H₂ molünün'de 2,93 molden 2,97 mole yükseldiği gözlemlenmiştir.

Tüm bu yapılan deneylerde sonuçlar kıyaslandığında deney için kullanılan katalizörün metal yüzdesinin ve miktarının deney sonuçları üzerindeki etkisi molar hidrojen üretim verimleri ve deney süreleri üzerinde açıkça görülmektedir. Sonuçlar hidrazin boranın 10 dakikadan daha az bir sürede H₂'nin 3 mole yakın olarak elde edildiğini göstermektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere hidrazin boranın H₂ üretimi N₂H₄ ve BH₃ grupları için iki farklı aşama

olarak değerlendirilmektedir. Bu gruplar arasından daha zor hidrolizi gerçekleşen grup N_2H_4 'tür [2-4]. Kullanılan Pd/TiO₂ katalizörünün BH₃ grubundan sağlanabilecek olan (3 mol H₂/mol HB) H₂'nin elde edilmesinde aktif olduğu görülmektedir [29].

Katalizör miktarı ve paralel olarak aktif madde (Pd) yüzdesinin ve sıcaklığın etkisi topluca incelendiğinde tüm deneylerde H₂ üretiminde ve reaksiyon süresinde önemli değişimler gözlemlenmiştir (Şekil 9.24). Deneylerde kütlece Pd yüzdesinin %2'den %4'e çıkarılması sonucu mol H₂/mol HB değerlerinde; 40 °C'de 1,74'ten %25,9 artışla 2,19'a, 60 °C'de 2,13'ten %28,2 artışla 2,73'e ve 80 °C'de 2,39'dan %22,6 artışla 2,93'e geldiği görülmüştür.



Şekil 9.24. Katalizör farkına göre; eşdeğer mol, sıcaklık, zaman grafiği

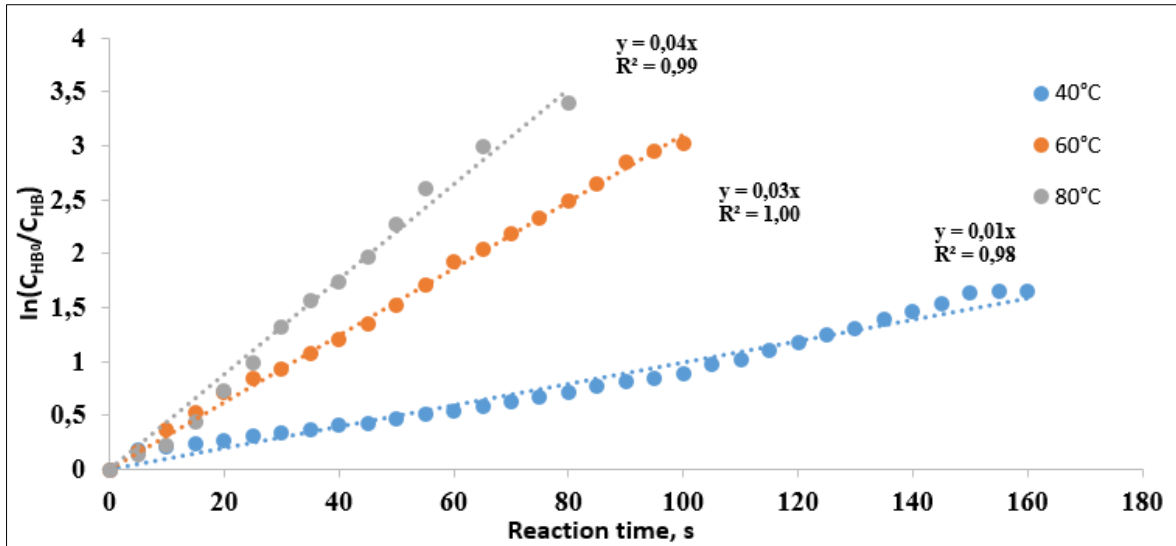
Kütlece %4 Pd içeren katalizörler ile kataliz miktarlarının iki katına (miktarı 0,05 gramdan 0,1 grama) çıkarılmasıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, mol H₂/mol HB değerlerinde; 40 °C'de 1,73'ten %40'luk artışla 2,43'e benzer olarak 60 °C'de 2,73'ten %4'lük bir artışla 2,85'e ve 80 °C'de 2,93'ten %1'lik artışla 2,97'ye çıktığı gözlemlenmiştir.

9.3.2. Kinetik analiz sonuçları

Kinetik analiz hesaplamaları; 0,1 g olarak kullanılan kütlece %4 Pd/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler için yapılmıştır. Bu deneylerde HB 0,015 g olacak şekilde kullanılırken reaktör sıcaklıkları 40, 60 ve 80 °C olarak seçilmiştir. Hidroliz deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. HB'nin hidroliz denklemi 3. Bölümde Denklem (3.7)'de verilmiştir. Hidrazin boranın hidroliz tepkimesi için genel tepkime hızı denklemi Denklem (9.2)'deki gibi yazılabilir.

$$r = kC_{N_2H_4BH_3}^a \quad (9.2)$$

Bu denklemde r üretim hızı, k hız sabitidir. $C_{N_2H_4BH_3}$, $N_2H_4BH_3$ derişimini göstermektedir. V hacimli reaktörde katalizör kütlesi m olacak şekilde hız denklemi ifadesi, 6. bölümde belirtilen Denklem (6.5), (6.6) ve (6.7)'dir. Zamana göre sırasıyla 0. 1. ve 2. mertebe için oluşturulan ifadeler grafiğe geçirildiğinde, doğrusal grafik görüntüsünün 1. mertebede olduğu görülmüştür. Zaman (sn) - $\ln(C_{HB_0}/C_{HB})$ grafiği Şekil 9.25'te verilmiştir. 1. mertebede bulunan hız sabiti (k)'nin birimi hacim/(katalizör ağırlığı* zaman)'dır.



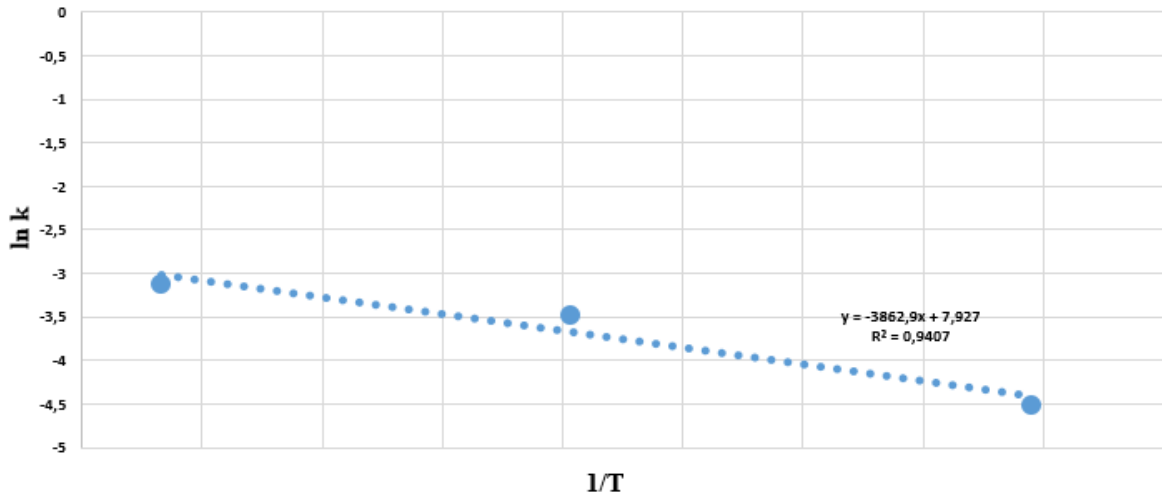
Şekil 9.25. Zaman (sn) – $\ln(C_{HB_0}/C_{HB})$ grafiği

Oluşan doğruların eğimlerinden yararlanılarak k (hız sabiti) değerleri hesaplanmıştır. 40, 60 ve 80 °C deneyleri için bulunan k değerleri, Çizelge 9.4' te bulunmaktadır.

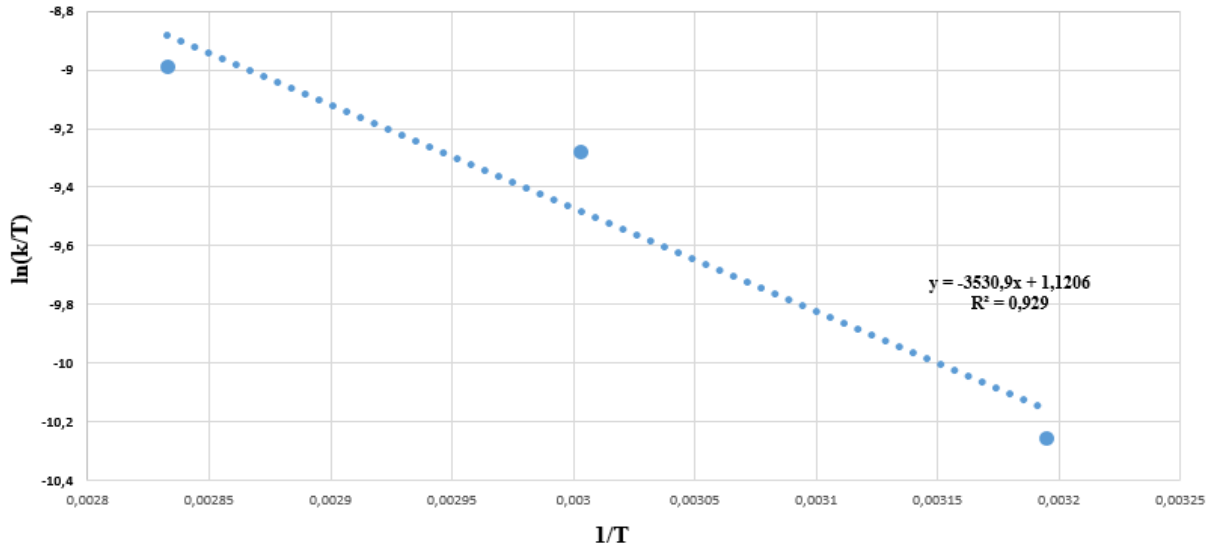
Çizelge 9.4. Sıcaklık ve k değerleri

T	T (K)	1/T	k	lnk	k/T	ln (k/T)
40	313	0,0032	0,01	-4,51	3,51E-05	-10,26
60	333	0,003	0,0311	-3,47	9,34E-05	-9,28
80	353	0,0029	0,044	-3,12	0,000125	-8,99

Hesaplanan hız sabiti değerlerinden yararlanılarak Aktivasyon Enerjisi (E_a), Arrhenius denkliği yardımı ile bulunabilmektedir. Arrhenius denkliği, 6. bölümde Denklem (6.11)'de verilmiştir. Değerleri Çizelge 9.4'te verilen $1/T$ değerlerine karşı $\ln k$ grafiği Şekil 9.26'da verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak hesaplanan Aktivasyon Enerjisi (E_a) $32,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 9.26. $1/T - \ln k$ grafiği

$\Delta H^\#$ ve $\Delta S^\#$ değerlerinin bulunabilmesi için Eyring denkleminde yararlanılmıştır. Eyring denklemi 6. Bölümde verilen Denklem (6.13)'te görüldüğü gibidir. Değerleri Çizelge 9.4'te verilen $1/T$ değerlerine karşılık $\ln (k/T)$ grafiğinin eğiminden (Şekil 9.27) yararlanıldığında reaksiyon entalpisi ($\Delta H^\#$) $29,3 \text{ kJ/mol}$, reaksiyon entropisi ($\Delta S^\#$) $-188,2 \text{ J/molK}$ olarak hesaplanmıştır.

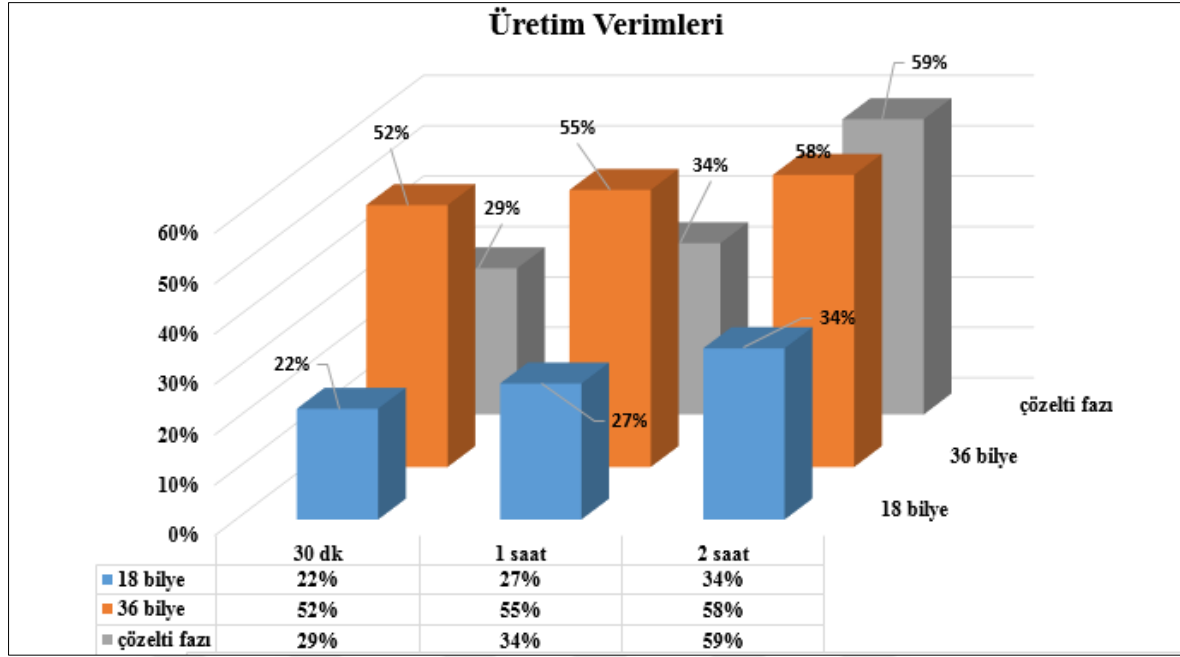


Şekil 9.27. 1/T - ln (k/T) grafiği

9.3.2. Katı hal(metatez) yöntemi ile üretilen HB'nin katalitik hidrolizi

Hidrazin boranın katı hal sentezinde; sentezler 30 dk, 1 saat ve 2 saat olacak şekilde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentezlerde katı yükünün (basınç) etkisinin anlaşılabilmesi açısından ağırlıkları toplamı 139,87 g olan 18 bilye ve ağırlıkları toplamı 278,18 g olan 36 bilye kullanılmıştır. Katı hal sentez metodu ile üretim verimleri ve hidrolizlerin kıyaslanabilmesi için; çözelti fazı sentez metodu ile aynı sürelerde (30 dk, 1 saat ve 2 saat) HB sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen HB'lerin üretim verimleri Şekil 9.28' de ve saflıkları Şekil 9.29' da verilmiştir.

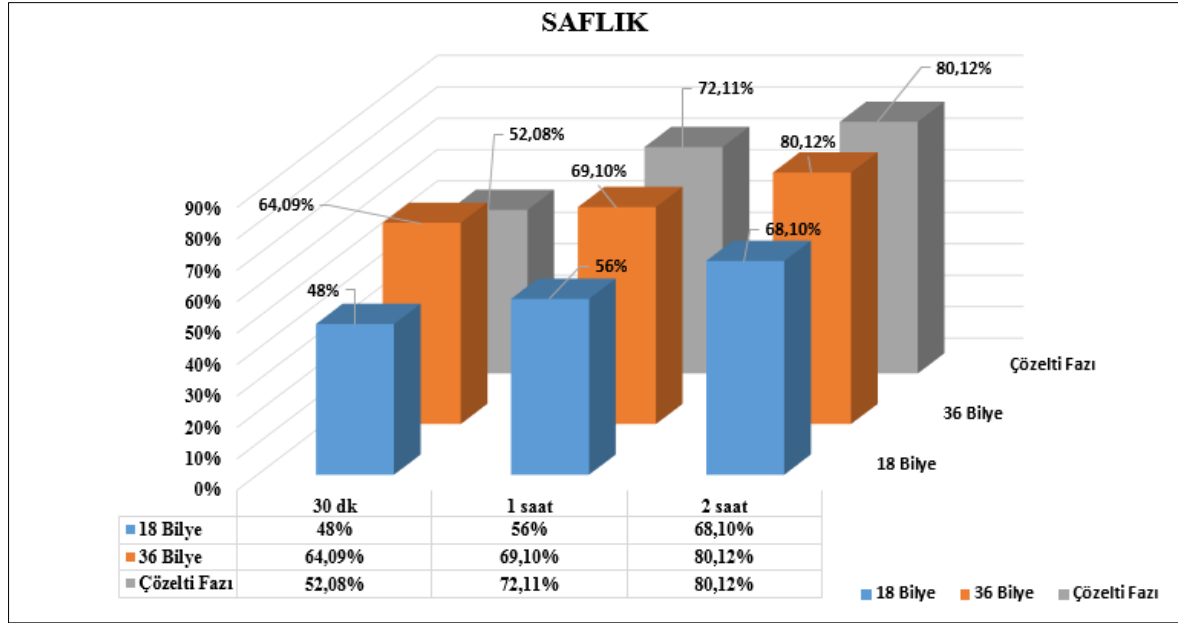
Her iki grup deney de oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, bu deneylerde kullanılan reaktanların miktarına bağlı olarak üretilen ürün miktarları kantitatif olarak ölçülmüş ve kütlece HB üretim verimleri hesaplanmıştır. Şekil 9.28' de sentez sürelerine karşı üretim verimleri gösterilmiştir. İyi bir kıyas yapabilmek adına çözelti fazı sentezi literatürden farklı olarak çok daha düşük sürelerde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.28. İki farklı sentez metoduna göre üretim verimi grafiği

Sentez süreleri sonucunda hesaplanan üretim verimleri incelendiğinde; 18 bilye ile katı hal sentez metodu ile sentezlenen HB'lerin, 36 bilye ile katı halde sentezlenen HB'lere göre çok daha düşük miktarda sentezlendiği görülmektedir. Buradan basıncın (bilye sayısı ve ağırlığı) etkisi açıkça görülmektedir. 18 bilye ile katı hal sentez metodu ile sentezlenmiş HB'ler çözelti fazına göre sentezlenmiş HB'ler ile kıyaslandığında, çözelti fazı sentezi ile daha fazla ürün elde edilebildiği açıkça görülmektedir.

36 bilye ve katı hal sentez metodu ile sentezlenen HB'ler ile çözelti fazı sentezi ile sentezlenen HB'lerin üretim verimleri kıyaslandığında, 30 dk ve 1 saatlik sürelerde katı hal sentezi ile daha yüksek üretim verimi alındığı açıkça görülmektedir. 2 saatlik sürede gerçekleştirilen sentez süreleri incelendiğinde çözelti fazı sentezinden alınan ürün miktarının katı hal senteze göre yüksek olduğu görülmektedir. Tüm bu sentezlerin üretim verimleri, 48h' de çözelti fazı sentezi ile kıyaslandığında düşüktür. 48 h' de gerçekleştirilen HB sentezi sonucunda %71 üretim verimine ulaşılmıştır.



Şekil 9.29. İki farklı sentez metoduna göre saflık grafiği

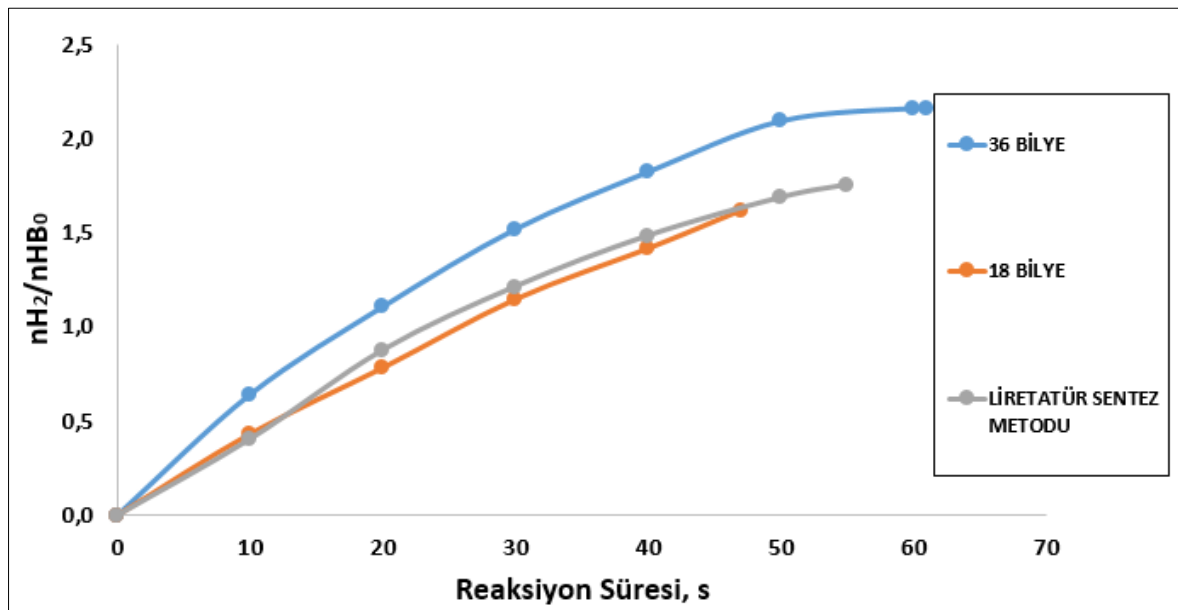
Sentez sonucunda üretilen HB saflıkları incelendiğinde; en yüksek hidrazin boran saflığının %80,12 ile 2 saatte çözelti fazı sentez metoduyla ve aynı sürede katı hal sentez metodu ile sentezlenen HB olduğu görülmüştür. Katı hal sentezinde ise bilye sayısının artması sonucunda saflığın arttığı görülmüş ve basıncın sentez üzerinde etkili olduğu kanısına varılmıştır. 30 dk sürede gerçekleştirilen sentezlerde çözelti fazına göre 36 bilye ile yapılan sentezin saflığı %64,09 ile daha yüksek olmuştur. Sentez süresi artırıldığında saflığın da arttığı görülmüştür.

Yürütülen çözelti fazı deneyleri sonucunda HB'nin literatürde verilen 48 h süreye göre saflığı %88 olarak bulunmuştu ve 2 saat süre içerisinde çözelti fazı sentezi ile %80,12 saflıkta sentez yapılabileceği görülmüştür. Paralel olarak katı hal sentezi ile ise %80,12 saflık değerine ulaşılabilmesi oldukça önemli bulunmuştur. Oldukça uçucu ve pahalı çözeltiler kullanılmaksızın yüksek saflıkla HB'nin sentezlenebileceği görülmüştür. Bu deneyler ile 48 saatte gerçekleştirilen çözelti fazı sentezinin farkının üretim verimlerinde olduğu anlaşılmıştır. 30 dk, 1 saat ve 2 saatlik deneylerde üretim verimleri 48 saatte çözelti fazı sentez metoduna göre gerçekleştirilen deneylere oranla düşük bulunmuştur.

Katı hal sentezi ile elde edilen HB'lerin hidroliz deneylerinin çözelti fazı ile elde edilen HB'ler ile karşılaştırılması amacıyla katalitik hidroliz deneyleri HB 0,015g ve %4 Pd/TiO₂ katalizörü 0,05 g kullanılacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hidroliz deneyleri 60 °C sıcaklıkta yapılmış olup, üretim yöntemi ve süresinin yaratacağı farklılıklara odaklanılmıştır.

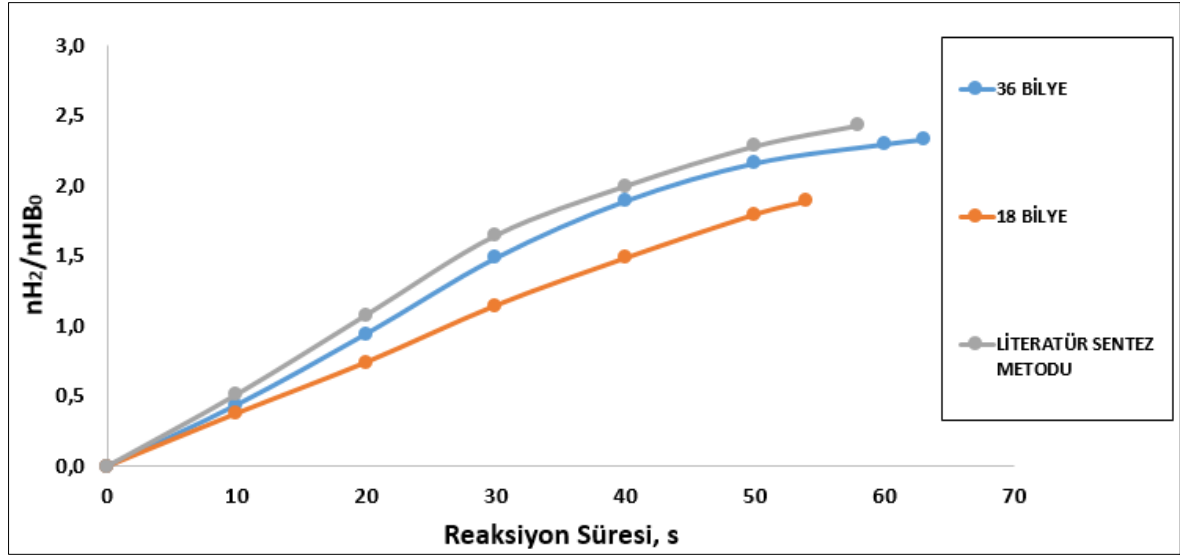
Katı hal sentez metoduna göre (18 bilye ve 36 bilye ile sentezlenen) ve çözelti fazı sentez metoduna göre 30 dk, 1 saat ve 2 saatte sentezlenmiş hidrazin boranların hidroliz sonuçları Şekil 9.30, 9.31 ve 9.32’ de verilmiştir.

30 dk’da sentezlenen hidrazin boran katalitik hidroliz sonuçları karşılaştırıldığında, 36 bilye ile sentezlenen HB’den 2 mol H_2 /mol HB olduğu gözlemlenmektedir. Üretim 61 sn’de tamamlanmıştır. 18 bilye ile sentezlenen HB’den 1,5 mol H_2 /mol HB oluşumu 47 sn’de gerçekleşirken, çözelti fazı sentezi ile üretilen HB’den 55 sn’de 1,62 mol H_2 /mol HB oluşumu gözlemlenmiştir.



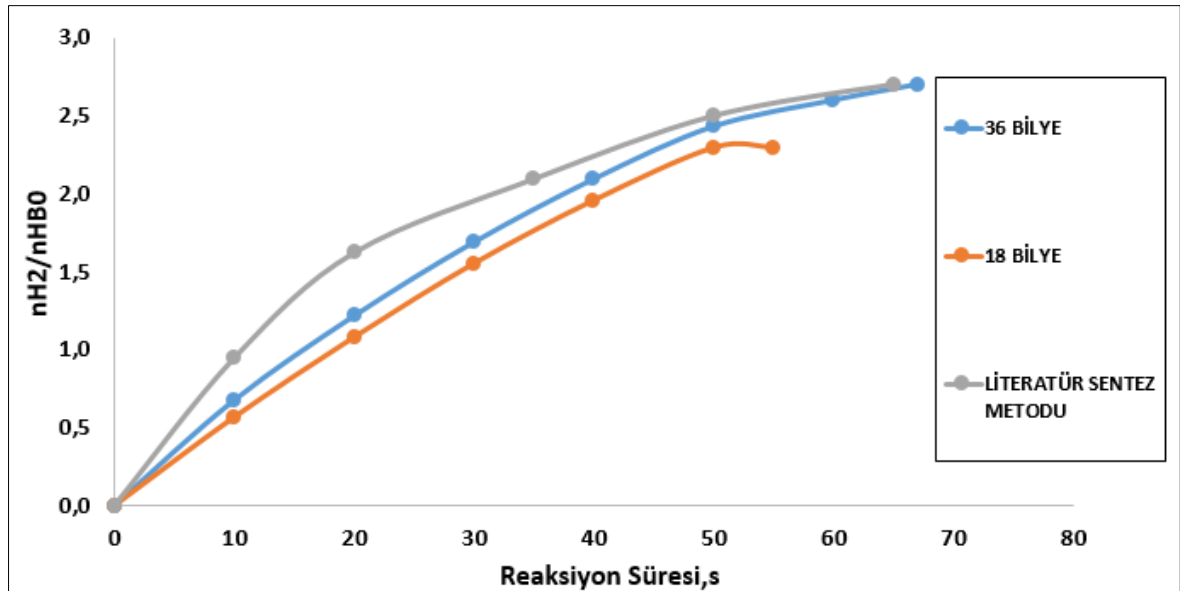
Şekil 9.30. 30 dk’da sentezlere HBlerin hidroliz sonuçları

HB’nin 1 saat sürede gerçekleştirilen sentezlerinin hidroliz sonuçları incelendiğinde, çözelti fazı sentez metodunun 36 bilye ile gerçekleştirilen senteze göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Çözelti faz sentez metodu ile sentezlenen HB'nin hidrolizi 58 sn’de tamamlanmış olup 2,25 mol H_2 /mol HB oluşumu görülmektedir. 36 bilye ile sentezlenen HB’nin hidrolizinde 2,15 mol H_2 /mol HB oluşumu 63 sn’de gerçekleşirken, 18 bilyede bu durum 54 sn’de ve 1,75 mol H_2 /mol HB’dir.



Şekil 9.31. 1 saatte sentezlenen HBlerin hidroliz sonuçları

Sentezleri 2 saatte gerçekleştirilen HB hidroliz sonuçları incelendiğinde çözelti faz sentez metodunun katı hal sentezlere göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Çözelti faz sentezi ile sentezlenen HB'nin hidrolizi 65 sn'de 2,7 mol H_2 /mol HB oluşacak şekilde gerçekleşirken, 36 bilye ile sentezlenen HB'nin hidrolizi 67 sn'de 2,5 mol H_2 /mol HB oluşacak şekilde sonuçlanmıştır. 18 bilye ile sentezlenen HB'nin hidroliz sonucu ise 2,125 mol H_2 /mol HB'dir ve deney 55 sn'de tamamlanmıştır.



Şekil 9.32. 2 saatte sentezlenen HBlerin hidroliz sonuçları

Hidroliz sonuçları incelendiğinde bu aşamada 36 bilye kullanılarak 30 min'de sentezlenmiş HB'nin çözelti fazı sentezine ve katı hal sentezde 18 bilye ile gerçekleştirilen sentezine göre

daha yüksek sonuç verdiği gör÷lmektedir. Çözelti fazı sentez metodunun ise 30 dk'dan sonraki deneylerde daha yüksek H₂ verdiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla katı hal sentezi sonucu oluşan HB'nin daha yüksek sürelerde yapısal özelliklerinin kısmen değiştii sonucuna varılmıştır.





10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, hidrazin boranın literatürde yaygın olarak kullanılan çözelti faz sentez yöntemi ile katı hal sentez yöntemine göre iki farklı yöntemle sentezi yapılmıştır. Sentezi yapılan hidrazin boranın hidrolizlerini gerçekleştirebilmek adına %2 ve %4 içeriklere sahip Pd/TiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. TiO₂ destek maddesinin sentezi titanyum etoksitten Sol Jel Metodu ile gerçekleştirilmiştir. Pd yüklemeleri PdCl₂ çözeltisi ile destek maddesine Emdirme Yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin SEM-EDX, BET, XRD, XPS; hidrazin boranın ise FT-IR, ¹¹B NMR, XRD karakterizasyonları yapıp; içyapıları, bağları, gözeneklilikleri, kristal yapıları anlaşılmasına çalışılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri ve hidrazin borandan H₂ alınması deneyleri katalitik hidroliz ile kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Pd miktarının hidrolize olan etkilerinin araştırıldığı hidroliz deneylerinde %2 ve %4 içeriklere sahip Pd/TiO₂ katalizörleri kullanılmıştır. Burada Pd miktarının artırılmasının deney sonuçlarını iyileştirdiği, sürenin kısaldığı ve daha fazla H₂ alınmasını sağladığı görülmüştür.

80 °C deneylerinden görüldüğü üzere %2 Pd/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz deneyi 165 sn'de tamamlanarak 2,39 mol H₂/mol HB oluştururken, aynı sıcaklıkta ve aynı miktar %4 Pd/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz deneyi 95 sn'de tamamlanarak 2,93 mol H₂/mol HB açığa çıkarmıştır.

Katalizör miktarının hidrolize olan etkilerinin görülebilmesi adına; literatürde sıklıkla kullanılan ve 48 saatte gerçekleştirilen çözelti faz sentez yöntemi ile sentezlenen hidrazin boranın hidroliz deneyleri 0,05g ve 0,1g katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarının da gösterdiği üzere; reaksiyon sürelerinde kısalma ve verimde artışın 0,1 g kullanılan katalizörde gerçekleştiği görülmüştür. Buradan da katalizör miktarının hidrolizde etkili olduğu sonucuna varılmaktadır. En yüksek sonuçların alındığı 80 °C deneyleri incelendiğinde %4 Pd/TiO₂ katalizörünün, 0,05 g olacak şekilde kullanıldığında 95 sn'de 2,93 mol H₂/mol HB oluşturduğu, 0,1 g olacak şekilde kullanıldığında ise 2,97 mol H₂/mol HB oluşturduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada hidroliz deneylerinin yanısıra reaksiyon kinetiği de incelenmiştir. Bu doğrultuda hidroliz reaksiyonu 1. mertebeden bulunmuş olup, Aktivasyon Enerjisi (E_a), reaksiyon entalpisi ($\Delta H^\#$) ve reaksiyon entropisi ($\Delta S^\#$) Arrhenius ve Eyring denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Kinetik hesaplamalar sonucu, Aktivasyon enerjisi (E_a) 32,11 kJ/mol, reaksiyon entalpisi ($\Delta H^\#$) 29,3 J/mol, reaksiyon entropisi ($\Delta S^\#$) -188,2 J/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Hidrazin borandan H_2 elde edilmesinin iki aşamada gerçekleştiği literatürde anlatılmıştı. BH_3 ve N_2H_4 kısımlarının ayrılmasında, N_2H_4 parçalanmasının zor olan kısım olduğundan bahsedilmişti. Pd/TiO₂ katalizörünün N_2H_4 kısmının ayrılmasında etkili olmadığı sonuçlarda görülmüştür. N_2H_4 kısmının ayrılması için farklı destek malzemeleri ile farklı aktif metal ya da bimetalik katalizörler ile denemeler yapılabilir [2].

Sentez metodunun hidrolize olan etkilerinin incelenmesi için HB; çözelti fazı sentezi ve katı hal ile iki farklı şekilde 30 dk, 1 saat ve 2 saat sürelerde sentezlenmiştir. Sentez sonucu üretilen HB saflıkları kıyaslandığında en yüksek saflığın %80,12 ile 2 saatte çözelti fazı ve katı hal sentez metodu ile sentezlenen HB’de olduğu görülmüştür ve bu değer 48 saatte yapılan senteze yakındır. Çözelti faz sentez metoduna göre 48 saatte sentezlenen HB %88 saflığa sahip idi. Bunun dışında bilye sayısının artırılması ve sentez süresinin uzatılması ile saflığın arttığı doğrulanmıştır.

Üretim verimleri kıyaslandığında, 48 saatte çözelti fazı metodu ile sentezlenen HB’nin üretim verimi %71’dir. 2 saatte çözelti fazı sentez metodu ile sentezlenen HB’nin üretim verimi ise %59’dur. Burada sentez süresinin artması ile üretim veriminin ve saflığın arttığı anlaşılmaktadır.

Hidroliz deneyleri 60 °C sıcaklıkta sentezlenen HB’ler 0,015g, %4 Pd/TiO₂ katalizörü 0,05g olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. En yüksek H_2 salınımı, 2 saatte çözelti fazı sentez metodu ile sentezlenen HB ile gerçekleşmiştir. 62 sn’de 2,7 mol H_2 oluşumu görülmüştür. 48h’ de çözelti fazı sentezi ile sentezlenen HB’nin reaktör sıcaklığı 60 °C’de gerçekleştirilen hidrolizinde 2,73 mol H_2 /mol HB oluşumu aynı miktar katalizör ile ölçülmüştü. 2 saatte aynı yöntem ile sentezlenmiş HB’nin gerçekleştirilen hidroliz deneyi sonucunda oluşan H_2 molü bu değere çok yakındır.

KAYNAKLAR

1. Huggins, R. A. (2010). *Energy Storage*. (Second Edition). Switzerland: Springer Science+Business Media, LLC, 1-12, 95-118.
2. Moury, R., Moussa, G., Demirci, U. B., Hannauer, J., Bernard, S., Petit, E., Leea, A., and Mielea, P. (2012). Hydrazine borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 1768–1777.
3. Rase, H. F. (2000). *Handbook of Commercial Catalyst Heterogeneous Catalyst*. (First Edition). The United States of America: CRC Press, 105-118.
4. Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. and Chen, J. (2007). *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 1-14.
5. Broom, D. P., (2011). *Hydrogen Storage Materials The Characterisation of Their Storage Properties*. United States: Springer-Verlag London Limited, 1-15.
6. Sun, X., Ohta, S. and Nakao, A. (Editörler). (2015). *Hydrogen Molecular Biology and Medicine*, Dordrecht: Springer Science+Business Media, 1-10.
7. İnternet. Hydrogen insights a perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. (2021, February). *Hydrogen Council, McKinsey & Company*. Web:<https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2021/02/Hydrogen-Insights-2021-Report.pdf> Son Erişim Tarihi: 29.09.2022.
8. Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., (2016). The survey key of technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 14535-14552.
9. Acar, C. and Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39, 1-12.
10. El- Emam, R. S., Ozcan, H. and Zamfirescu, C. (2020). Updates on promising thermochemical cycles for clean hydrogen production using nuclear energy. *Journal of Cleaner Production*, 262,121424.
11. Sahin, S. and Sahin, M. S. (2021). Generation-IV reactors and nuclear hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 28936-28948.
12. Yildiz, B. and Kazimi, M. S. (2006). Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 77 – 92.
13. Dincer, I. and Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11094-11111.

14. Oral, M. (2020). Hydrogen energy in the future of sustainable energy policies, *International Journal of Eurasia Social Sciences*, 11(12), 1115-1156.
15. Papadias, D. D. and Ahluwalia, R. K. (2021). Bulk storage of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 34527-34541.
16. Boateng, E. and Chen, A. (2020). Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Materials Today Advances*, 6, 100022.
17. Varin, R. A., Czujko, T. and Wronski, Z. S. (2009). *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. New York: Springer Science+Business Media, LLC. 1-25.
18. Zheng, J., Wang, C. G., Zhou, H., Ye, E., Xu, J., Li, Z. and Loh, X. J. (2021). Current research trends and perspectives on solid-state nanomaterials in hydrogen storage. *American Association for the Advancement of Science*, 39, 3750689.
19. Zhao, L., Xu, F., Zhang, C., Wang, Z., Ju, H., Gao, X., Zhang, X., Sun, L. and Liu, Z. (2021). Enhanced hydrogen storage of alanates: recent progress and future perspectives, *Progress in Natural Science: Materials International*, 31, 165–179.
20. Beatrice, C. A. G., Moreira, B. R., Oliveira, A. D., Passador, F. R., Neto, G. R. A., Leiva, D. R. and Pessan, L. A. (2020). Development of polymer nanocomposites with sodium alanate for hydrogen storage, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 45, 5337-5346.
21. Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N. And Xu, Q. (2009). Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2303 – 2311.
22. İnternet. *The future of hydrogen report prepared by the iea for the g20, japan seizing today's opportunities*. (2019, June). Web:https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf Son Erişim Tarihi: 27.09.2022.
23. Singh, R. (2021). Reversible chemical hydrogen storage in borohydrides via thermolysis and hydrolysis: recent advances, challenges, and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26549-26573.
24. Clay, J. M. (2005). *Intermolecular Hydroboration Using Activated Amine Boranes*. (Doctoral dissertation, the University of Michigan, 2005). Dissertation Abstracts International, 1-9, 3186601.
25. İnternet: Lane, C. F. (2006). Ammonia-Borane and Related N-B-H Compounds and Materials: Safety Aspects, Properties and Applications. project for the DOE Chemical Hydrogen Storage Center of Excellence. 1-33. Web:https://h2tools.org/sites/default/files/bp-docs/nbh_h2_storage_survey.pdf Son Erişim Tarihi: 09.10.2022.

26. Johnson, H. C., Hooper, T. N., & Weller, A. S. (2015). The catalytic dehydrocoupling of amine-boranes and phosphine-boranes. *Topics in Organometallic Chemistry*, 49, 153-220.
27. Cakanyildirim, C., Petit, E., Demirci, U. B., Moury, R., Petit, J. F., Xu, Q. and Miele, P. (2012). Gaining insight into the catalytic dehydrogenation of hydrazine borane in water. *International Journal Of Hydrogen Energy*. 37, 15983-15991.
28. Moury, R. and Demirci, U. B. (2015). Hydrazine borane and hydrazinidoboranes as chemical hydrogen storage materials, *Energies*. 8, 3118-3141.
29. Hannauer, J., Demirci, U. B., Geantet, C., Hermann, J. M. and Miele, P. (2012). Transition metal-catalyzed dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ via the hydrolysis of BH_3 and the decomposition of N_2H_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 10758-10767.
30. Mebs, S., Grabowski, S., Förster, D., Kickbusch, R., Hartl, M., Daemen, L. L., Morgenroth, W., Luger, P., Paulus, B. and Lentz, D. (2010). Charge transfer via the dative N-B bond and dihydrogen contacts. experimental and theoretical electron density studies of small lewis acid-base adducts, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 10185–10196.
31. Hannauer, J., Akdim, O., Demirci, U. B., Geantet, C., Hermann, J. M., Miele, P. And Xu, Q. (2011). High-extent dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ by hydrolysis of BH_3 and decomposition of N_2H_4 . *Energy & Environmental Science*, 4, 3355.
32. Stubbs, N. E., Robertson, A. P. M., Leita, E., and Manners, I. (2013). Amine-borane dehydrogenation chemistry: Metal-free hydrogen transfer, new catalysts and mechanisms, and the synthesis of polyaminoboranes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 730, 84-89.
33. Itsuno, S., Sawada, T., Hayashi, T., and Ito, K. (1994). A new polymerization method using an amine-borane complex formation: Preparation of boron containing polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 4, 403-414.
34. Fogler, H. S. (2010). *Essentials of chemical reaction engineering* (First edition). United States: Pearson Education, Inc., 409-430.
35. Bruce, W., O'Hare, D. and Walton, R. I. (Editörler). (2011). *Porous materials*, Padstow, Cornwall: John Wiley & Sons, Ltd., 1-30.
36. Jong, K. P. (Editör). (2009). *Synthesis of solid catalysts*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-9, 61-67.
37. Chorkendorff, I. and Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Concepts of modern catalysis and kinetics*, (Second Edition), Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-18, 129-134.

38. Hanefeld, U. and Lefferts, L. (Editörler). (2018). *Catalysis: an integrated textbook for students*, Boschstr: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 73-75, 127-130.
39. Liu, P. S. and Chen, G. F. (2014). *Porous materials processing and applications*, (First Edition), USA: Tsinghua University Press Limited. Published by Elsevier Inc., 278-290.
40. Zhang, J. (Editör). *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers fundamentals and applications*, Canada: Springer-Verlag London Limited, 449-451, 487-536.
41. Bond, G. C. (2005). *Metal-catalysed reactions of hydrocarbons*. United Kingdom: Springer Science+Business Media, Inc., 2-30.
42. Sharma, S. K. (Editör). (2018). *Handbook of materials characterization*, (First Edition), Switzerland: Springer International Publishing AG, 317,344.
43. Kinn, B. E., Myers, T. R. and Allgeries, A. M. (2019). Surface enhanced nuclear magnetic resonance relaxation mechanisms and their significance in chemical engineering applications, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24:115–121.
44. Green, D. W. and Perry, R. H. (2008). *Perry's chemical engineer's handbook*, (Eighth Edition). the USA: The McGraw-Hill Companies, Inc., 7-1, 845, 855.
45. Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*, (Third Edition). New York: John Wiley & Sons, Inc., 38-75.
46. Goubeau, J., & Ricker, E. (1961). Borinhydrazin und seine pyrolyseprodukte. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 310(3), 123-142.
47. Zou, H., Zhang, S., Hong, X., Yao, Q., Luo, Y. and Lu, Z. H. (2020). Immobilization of Ni-Pt nanoparticles on MIL-101/rGO composite for hydrogen evolution from hydrous hydrazine and hydrazine borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155426.
48. Rakap, M. (2020). Catalytic hydrolysis of hydrazine borane to release hydrogen by cobalt-ruthenium nanoclusters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 15611-15617.
49. Kahri, H., Flaud, V. And Demirci, U. B. (2017). Aqueous hydrazine borane $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ and nickel-based catalyst: an effective couple for the release of hydrogen in near-ambient conditions. *Journal of the Energy Institute*, 1-11.
50. Yang, K., Yang, K., Zhang, S., Luo, Y., Yao, Q. and Lu, Z. H. (2018). Complete dehydrogenation of hydrazine borane and hydrazine catalyzed by MIL-101 supported NiFePd nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 732, 363-371.
51. Sen, B., Şavk, A., Kuyuldar, E., Gülbay, S. K. And Sen, F. (2018). Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane in acidic media, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 17978-17983.

52. Yao, Q., He, M., Hong, X., Chen, X., Feng, G. And Lu, Z. H. (2019). Hydrogen production via selective dehydrogenation of hydrazine borane and hydrous hydrazine over MoO_x-promoted Rh catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 28430-28440.
53. Yao, Q., Yang, K., Nie, W., Li, Y. and Lu Z. H. (2020). Highly efficient hydrogen generation from hydrazine borane via a MoO_x-promoted NiPd nanocatalyst. *Renewable Energy*, 147, 2024-2031.
54. Karataş, Y., Gülcan, M. And Sen, F. (2019). Catalytic methanolysis and hydrolysis of hydrazine-borane with monodisperse Ru NPs@nano-CeO₂ catalyst for hydrogen generation at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 13432-13442.
55. Zou, H., Guo, F, Luo, M., Yao, Q. and Lu, Z. H. (2020). La(OH)₃-decorated NiFe nanoparticles as efficient catalyst for hydrogen evolution from hydrous hydrazine and hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 11641-11650.
56. Karahan, S., Özkar, S. (2015). Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized cobalt(0) nanoparticles: a cost-effective and magnetically recoverable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2255-2265.
57. Yang, K., Yao, Q., Huang, W., Chen, X. And Lu, Z. H. (2017). Enhanced catalytic activity of NiM (M = Cr, Mo, W) nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane and hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 6840-6850.
58. Chen, J., Lu, Z. H., Huang, W., Kang, Z. and Chen, X. (2017). Galvanic replacement synthesis of NiPt/graphene as highly efficient catalysts for hydrogen release from hydrazine and hydrazine borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3036-3043.
59. Tunç, N., Abay, B. and Rakap, M. (2015). Hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized palladium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 299, 403-407.
60. Çakanyıldırım, Ç., Demirci, U. B., Şener, T., Xu, Q. and Miele, P. (2012). Nickel-based bimetallic nanocatalysts in high-extent dehydrogenation of hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 9722-9729.
61. Bagheri, S., Shameli, K., & Abd Hamid, S. B. (2013). Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry*, 848205.
62. Bagheri, S., Muhd Julkapli, N., & Bee Abd Hamid, S. (2014). Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The Scientific World Journal*, 727496.
63. Mutuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., & Kim, H. T. (2015). Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 442, 1-7.

64. Huang, W., Zuo, Z., Han, P., Li, Z., & Zhao, T. (2009). XPS and XRD investigation of Co/Pd/TiO₂ catalysts by different preparation methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 173(2-3), 88-95.
65. Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., & Rezaei, A. (2014). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. *Analytical Letters*, 47(10), 1772-1782.
66. Wang, Y., Li, L., Huang, X., Li, Q., & Li, G. (2015). New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts. *RSC Advances*, 5(43), 34302-34313.
67. Spurr, R. A., & Myers, H. (1957). Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical chemistry*, 29(5), 760-762.
68. Savio, A. K., Starikov, D., Bensaoula, A., Pillai, R., Luis, L., & Hernández, F. C. R. (2012). Tunable TiO₂ (anatase and rutile) materials manufactured by mechanical means. *Ceramics International*, 38(5), 3529-3535.
69. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. United States of America: Perkin-Elmer Corporation., 63, 118.
70. Zhang, J., Liao, W., Zheng, H., Zhang, Y., Xia, L., Teng, B. T., Lu, J. Q., Huang, W. and Zhang Z. (2022). Morphology-engineered highly active and stable Pd/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation into formate. *Journal of Catalysis*, 405, 152–163.
71. Zhang, R., Wang, H., Tang, S., Liu, C., Dong, F., Yue, H. and Liang, B. (2022). Photocatalytic oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ as a soft oxidant over Pd/TiO₂ catalysts to C₂H₄ and syngas. *ACS Catalysis*, 8, 9280–9286.
72. Karahan, S., Zahmakiran, M. and İzkar, S. (2011). Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4958-4966.
73. Am Ende, M. T. (Ed.). (2019). *Chemical engineering in the pharmaceutical industry: active pharmaceutical ingredients*, (Second Edition). Hoboken: John Wiley & Sons. 91-110.
74. Burkhardt, E. R. & Corella, I. J. A. (2000). Borane-tetrahydrofuran complex method of storing and reacting borane-tetrahydrofuran complex. *U.S. Patent No. 6,048,985*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
75. Wua, X., Fanb, M., Cuic, S., Tana, G. and Shen, X. (2018). Novel Na₂SO₄@SiO₂ phase change material with core-shell structures for high temperature thermal storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 178, 280-288.
76. Rohendi, D., Syarif, N. and Wati, E. K. (2019). Storage and release of hydrogen as a fuel of the fuel cell with media of NaBO₂/NaBH₄. *Earth Environmental Science*, 248.

77. Kantürk, F. A. and Pişkin, S. (2012). Mechanism for formation of NaBH_4 proposed as low-pressure process for storing hydrogen in borosilicate glass–sodium solid system: a hydrogen storage material. *Bulletin of Materials Science*, 35, 2, 203-209.
78. Gürlük, M. R., Özkan, G. and Özkan, G. (2020). Rh-based ternary catalyst for the catalytic dehydrogenation of hydrazine borane as a chemical hydrogen storage material. *Journal of Chemical Society*, 97.







EKLER

EK-1. Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan Bilye ve Ağırlıkları

Çizelge 1.1. Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan 18 Bilye ve Ağırlıkları

Bilye No	Boyut	Ağırlık(gram)
1	Küçük	2,7680
2	Küçük	2,7796
3	Küçük	2,78
4	Küçük	2,7705
5	Küçük	2,7714
6	Küçük	2,7797
7	Küçük	2,7827
8	Küçük	2,7316
9	Küçük	2,7248
10	Küçük	2,775
11	Orta	9,4885
12	Orta	9,3623
13	Orta	9,2465
14	Orta	9,3081
15	Orta	9,0341
16	Büyük	21,6697
17	Büyük	21,864
18	Büyük	22,2321

EK-1.(devam) Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan Bilye ve Ağırlıkları

Çizelge 1.2. Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan 36 Bilye ve Ağırlıkları

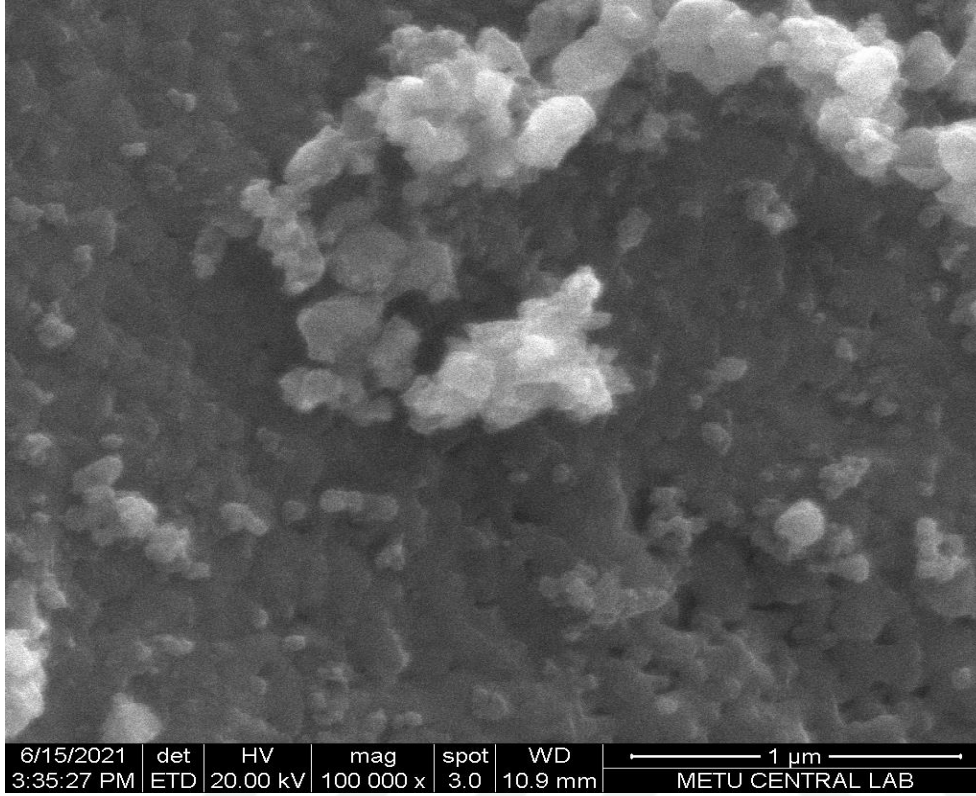
Bilye No	Boyut	Ağırlık(gram)
1	Küçük	2,7680
2	Küçük	2,7796
3	Küçük	2,78
4	Küçük	2,7705
5	Küçük	2,7714
6	Küçük	2,7797
7	Küçük	2,7827
8	Küçük	2,7316
9	Küçük	2,7248
10	Küçük	2,775
11	Küçük	2,7606
12	Küçük	2,7553
13	Küçük	2,7952
14	Küçük	2,7457
15	Küçük	2,7338
16	Küçük	2,7755
17	Küçük	2,7525
18	Küçük	2,8412
19	Küçük	2,7518
20	Küçük	2,7548
21	Orta	9,4885

EK-1.(devam) Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan Bilye ve Ağırlıkları

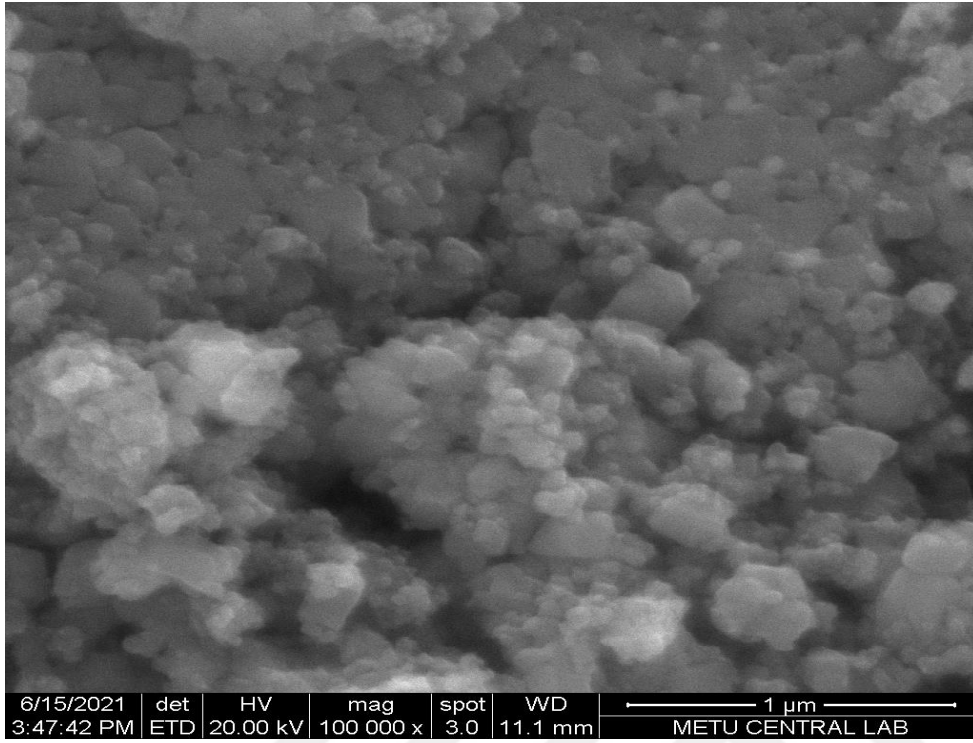
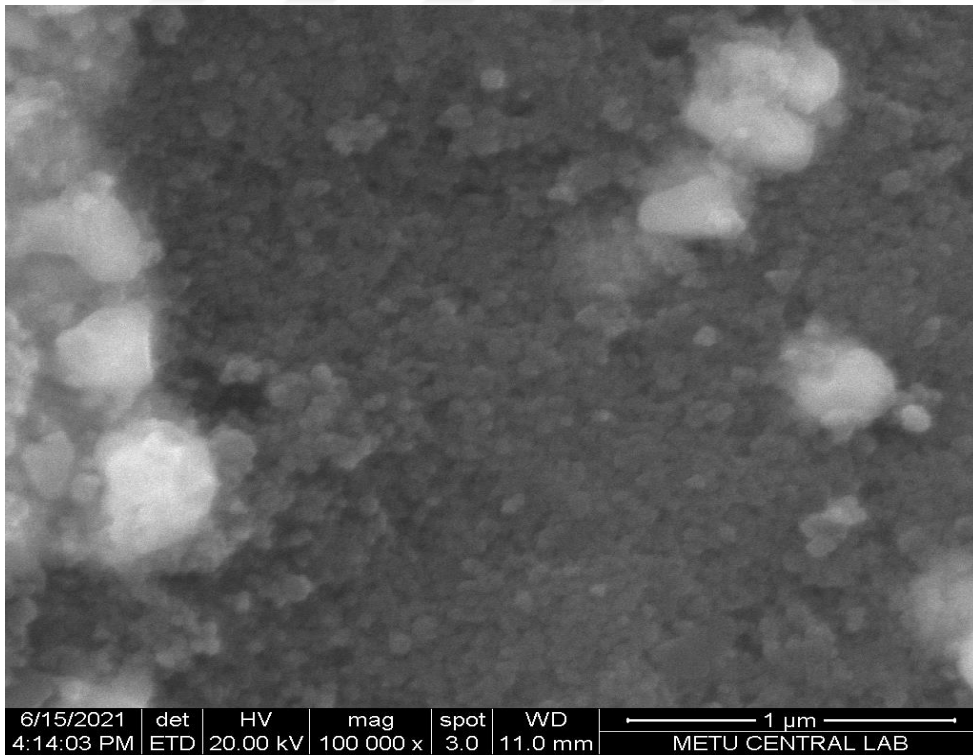
Çizelge 1.2. (devam) Hidrazin Boranın Katı Hal Sentezinde Kullanılan 36 Bilye ve Ağırlıkları

22	Orta	9,3623
23	Orta	9,2465
24	Orta	9,3081
25	Orta	9,0341
26	Orta	9,2946
27	Orta	9,904
28	Orta	9,4805
29	Orta	9,1214
30	Orta	9,9948
31	Büyük	21,6697
32	Büyük	21,864
33	Büyük	22,2321
34	Büyük	21,7901
35	Büyük	21,9432
36	Büyük	21,1113

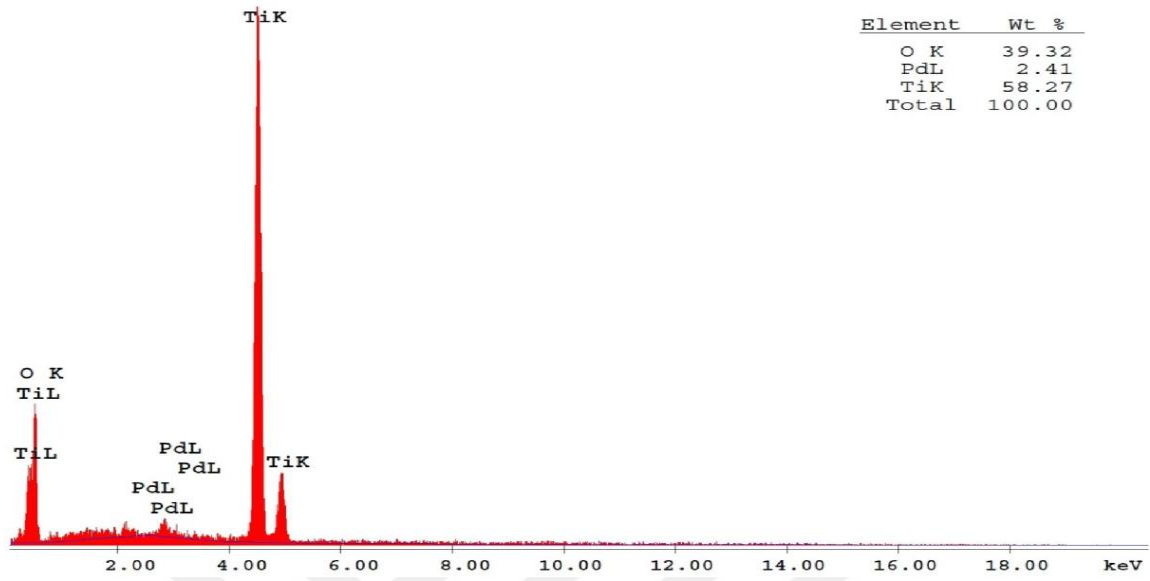
EK-2. Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 2.1. TiO_2 'e ait SEM görüntüsü

EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 2.2. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsüŞekil 2.3. Kullanılmış Pd/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

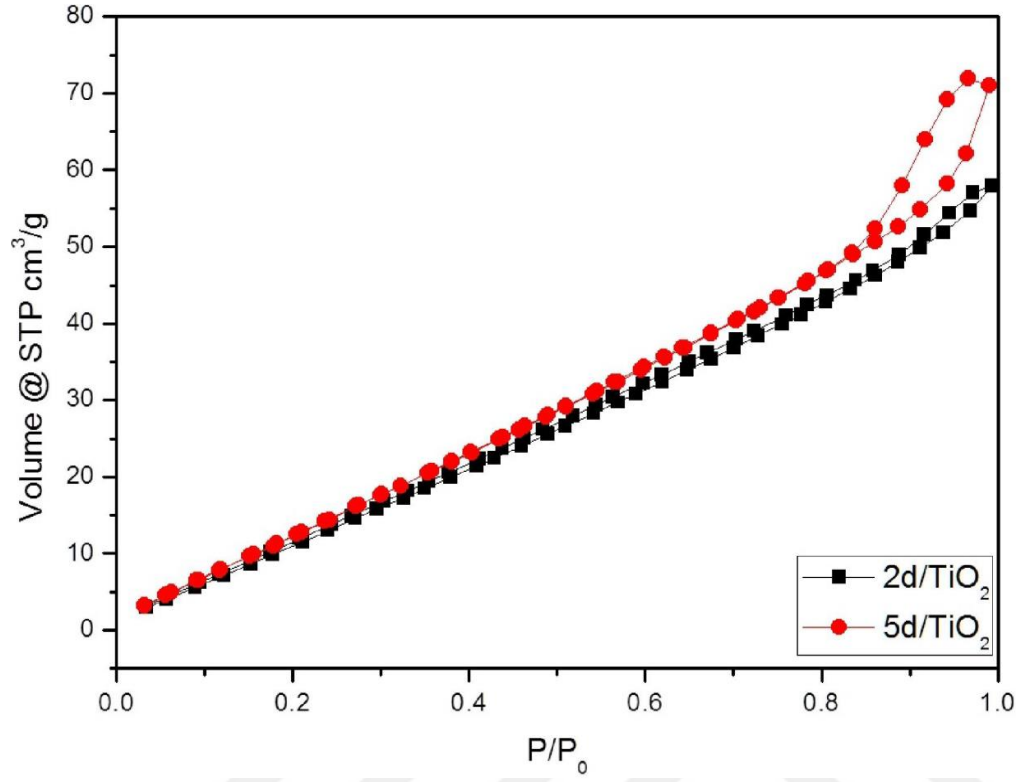
EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 2.4. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait EDX görüntüsü

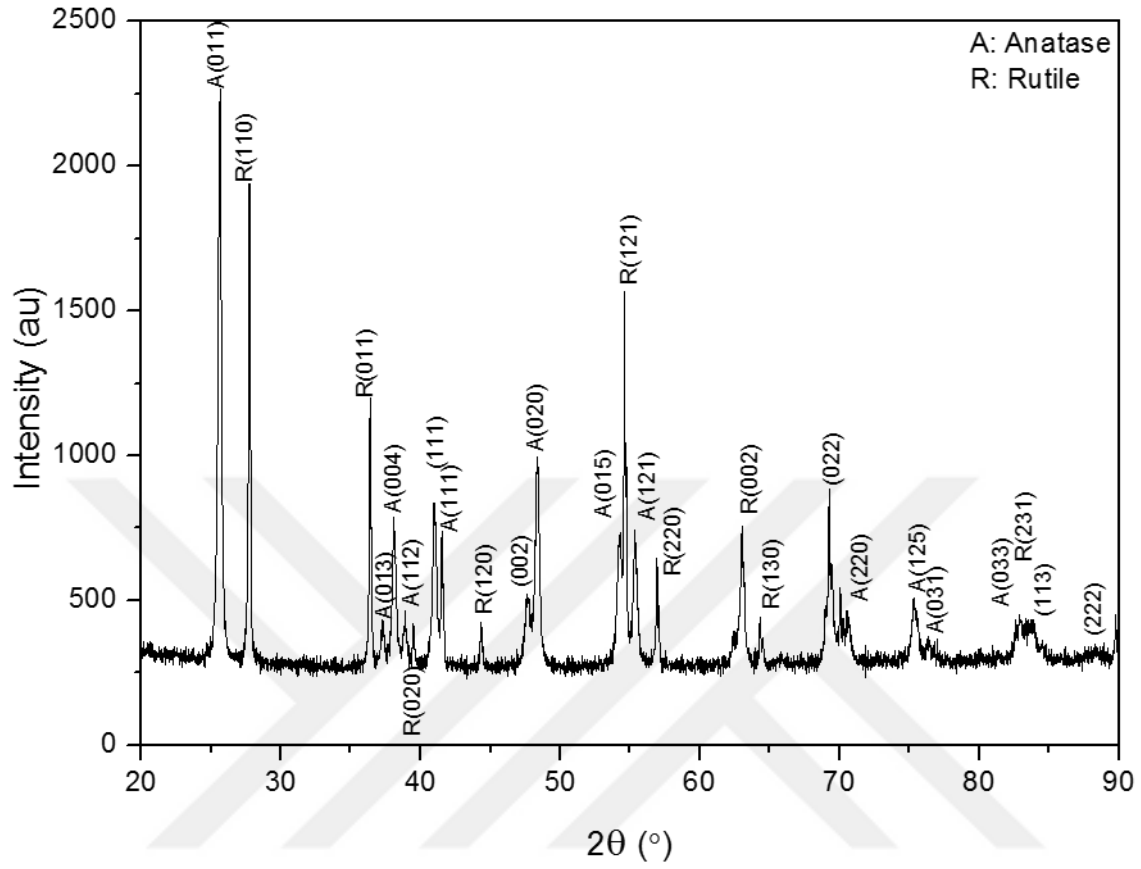
Çizelge 2.1. Katalizörlere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı

	Yüzey Alanı m ² /g	Adsorpsiyon Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi cm ³ /g
%2 Pd/TiO ₂	73,62	3,180	0,0825
%4 Pd/TiO ₂	75,74	2,112	0,1056

EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

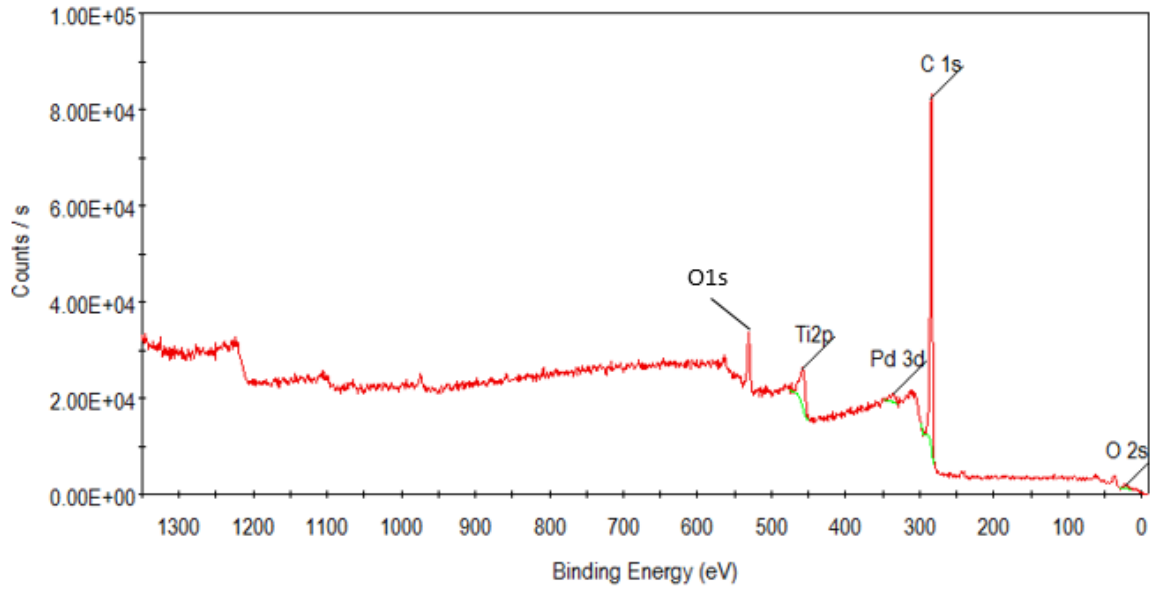
Şekil 2.5. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

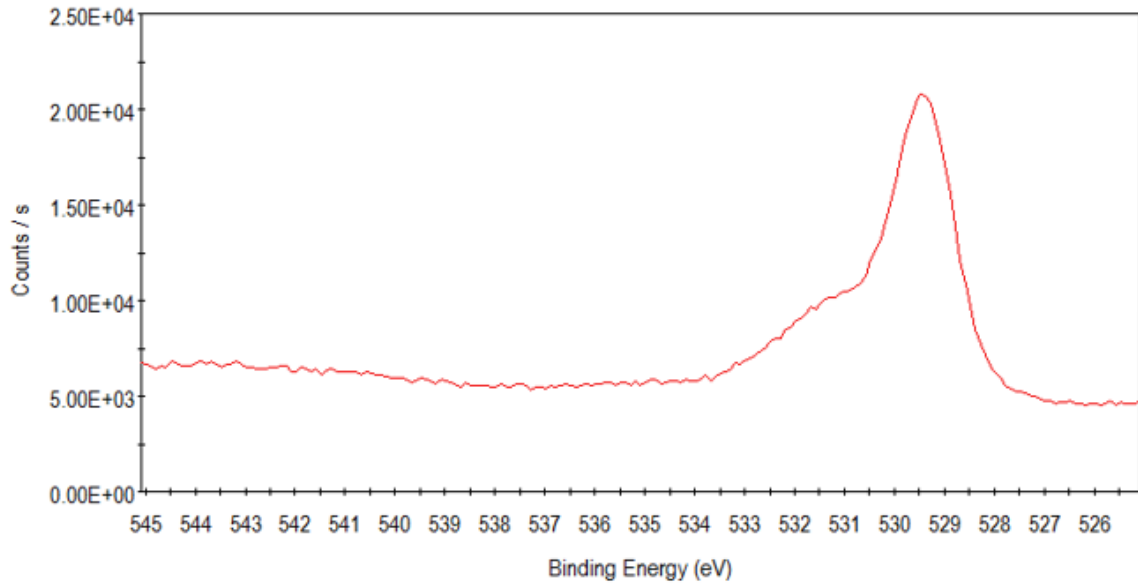
Şekil 2.6. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait XRD sonuçlarıÇizelge 2.2. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait ortalama kristalit boyutları

	Katalizör Kristalit Ortalama Boyutu (nm)
Pd	47,65
TiO ₂	61,84
Anataz Fazı	53,38
Rutil Fazı	71,15
Pd/TiO ₂	60,83

EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

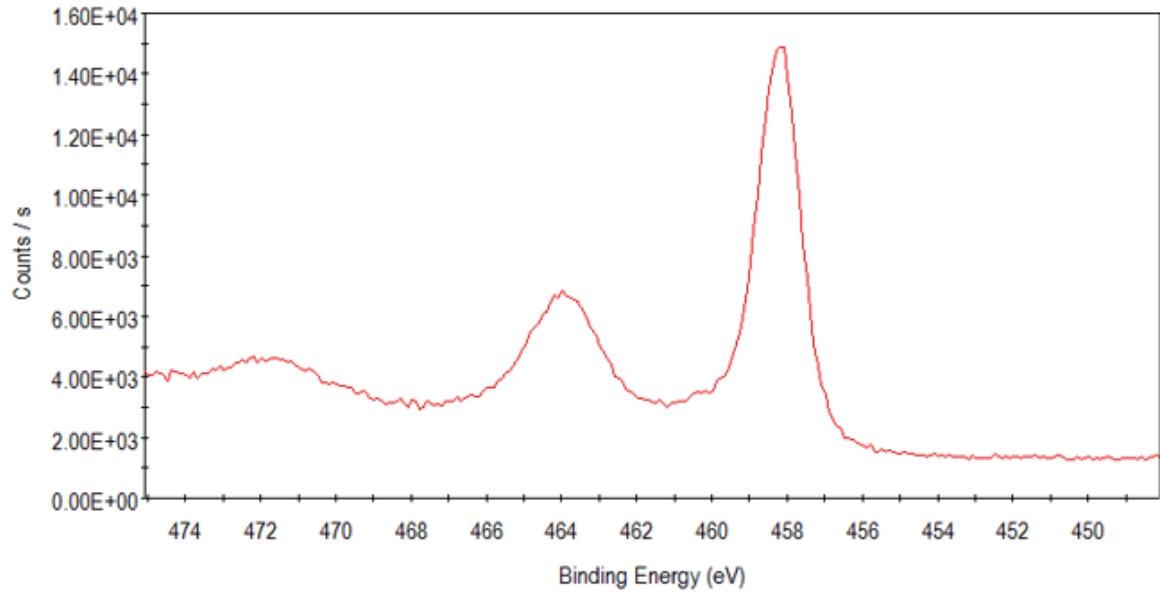


Şekil 2.7. %4 Pd/TiO₂ katalizörüne ait XPS görüntüsü

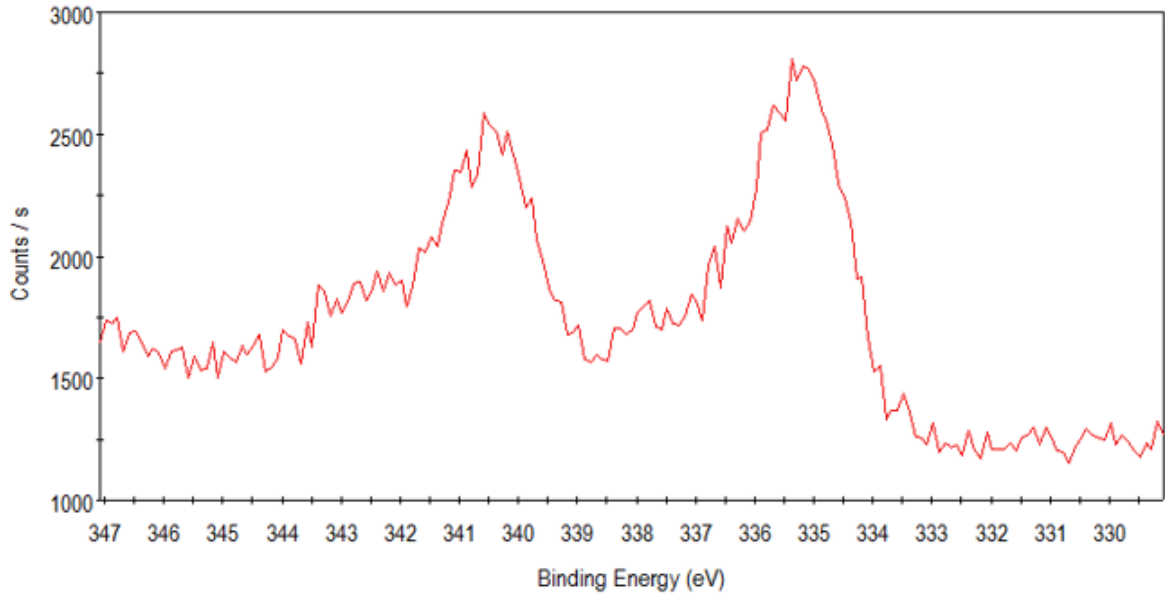


Şekil 2.8. Oksijen atomuna ait 1s XPS görüntüsü

EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

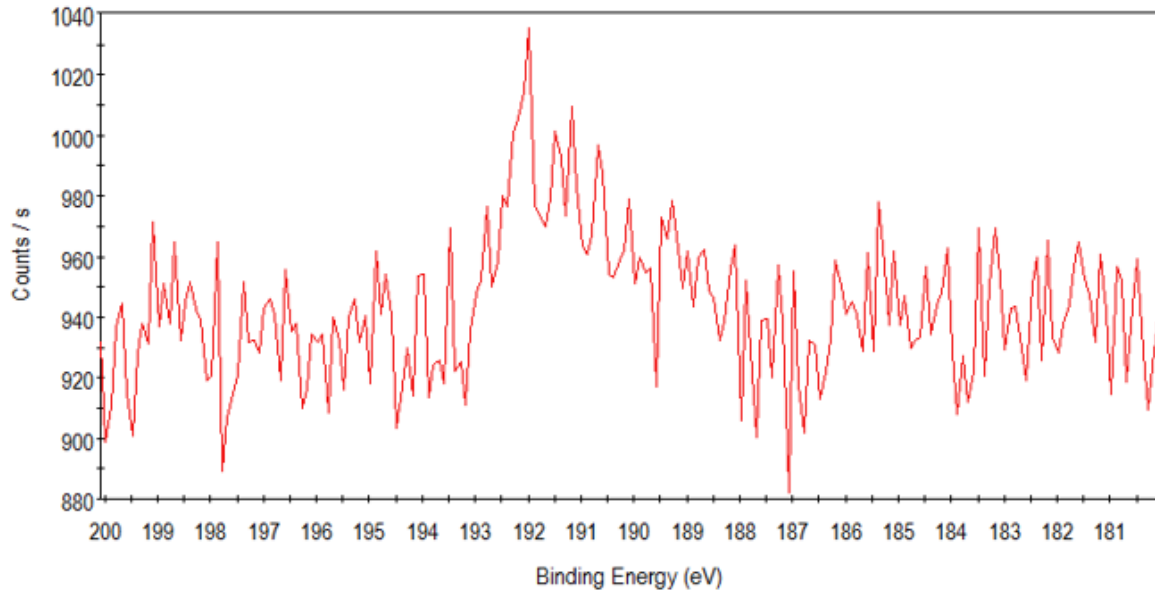


Şekil 2.7. Titanyuma ait 2p XPS görüntüsü



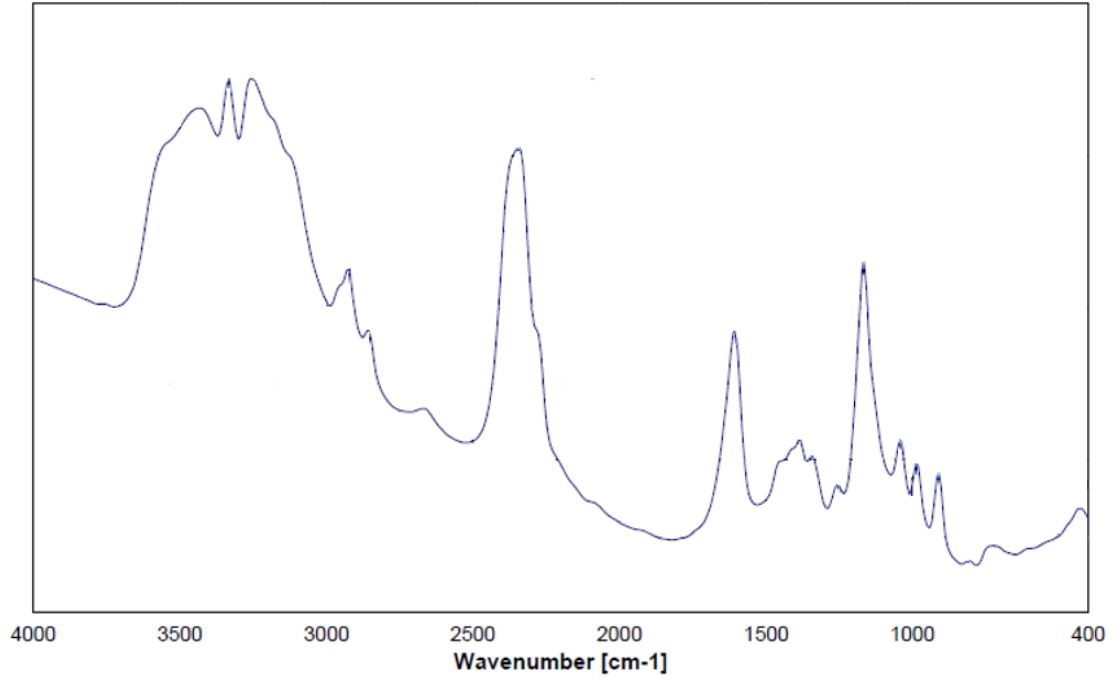
Şekil 2.9. Paladyuma ait 3d XPS görüntüsü

EK-2. (devam) Katalizöre Ait Karakterizasyon Sonuçları

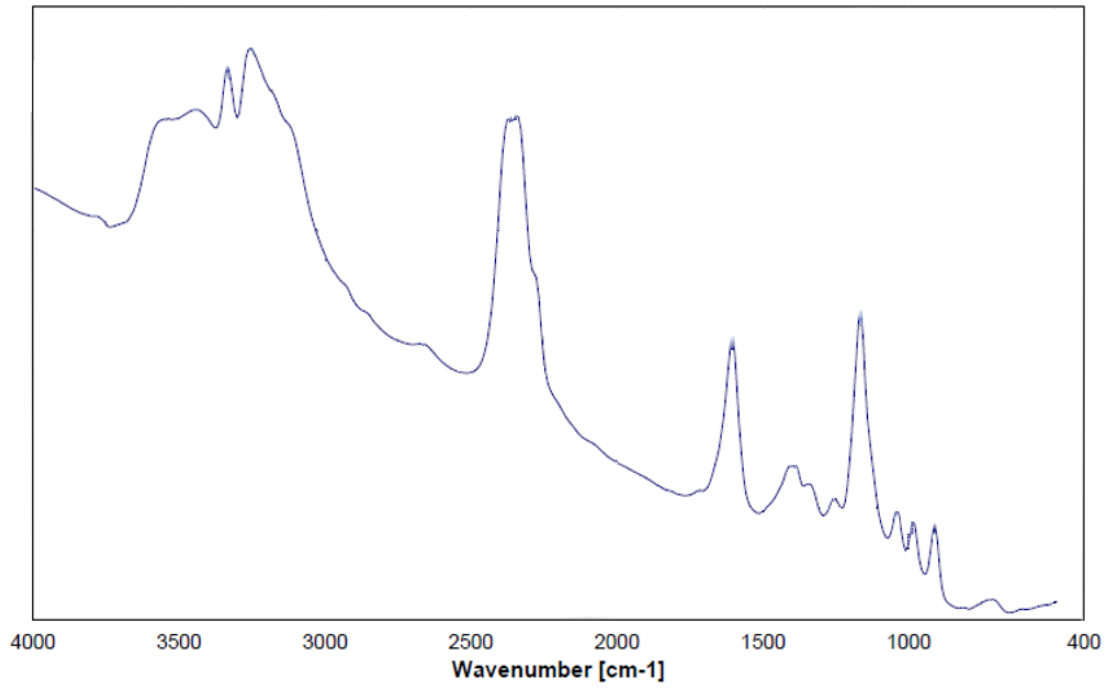


Şekil 2.10. Bora ait 1s XPS görüntüsü

EK-3. Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

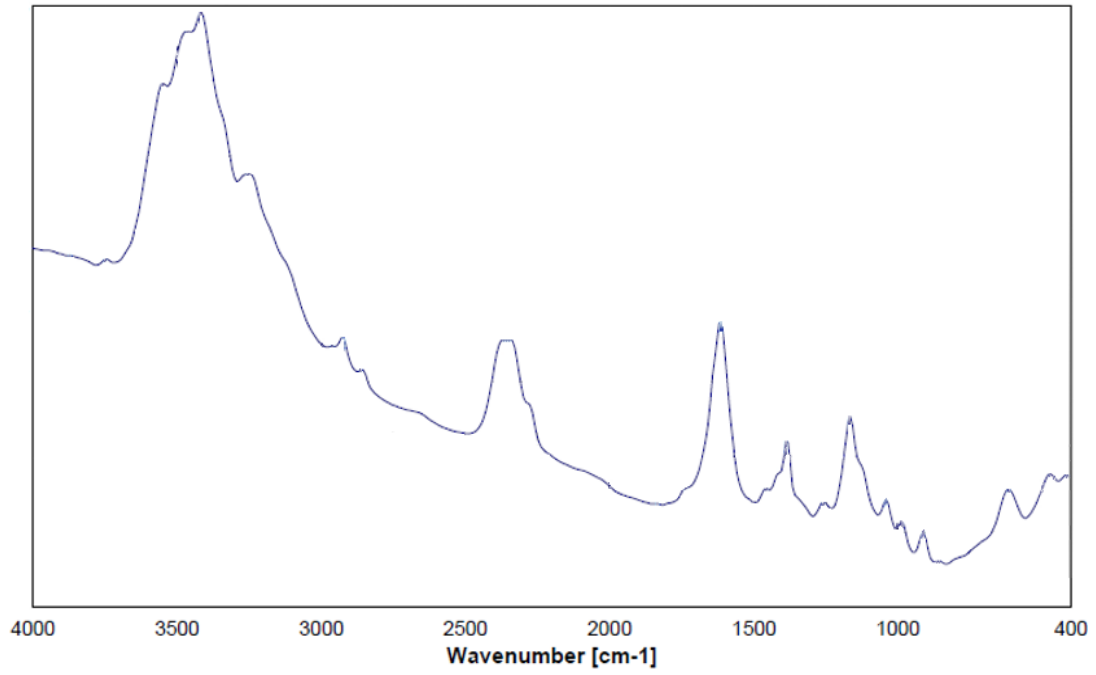


Şekil 3.1. Çözelti faz sentez metodu ile 48 saatte sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu

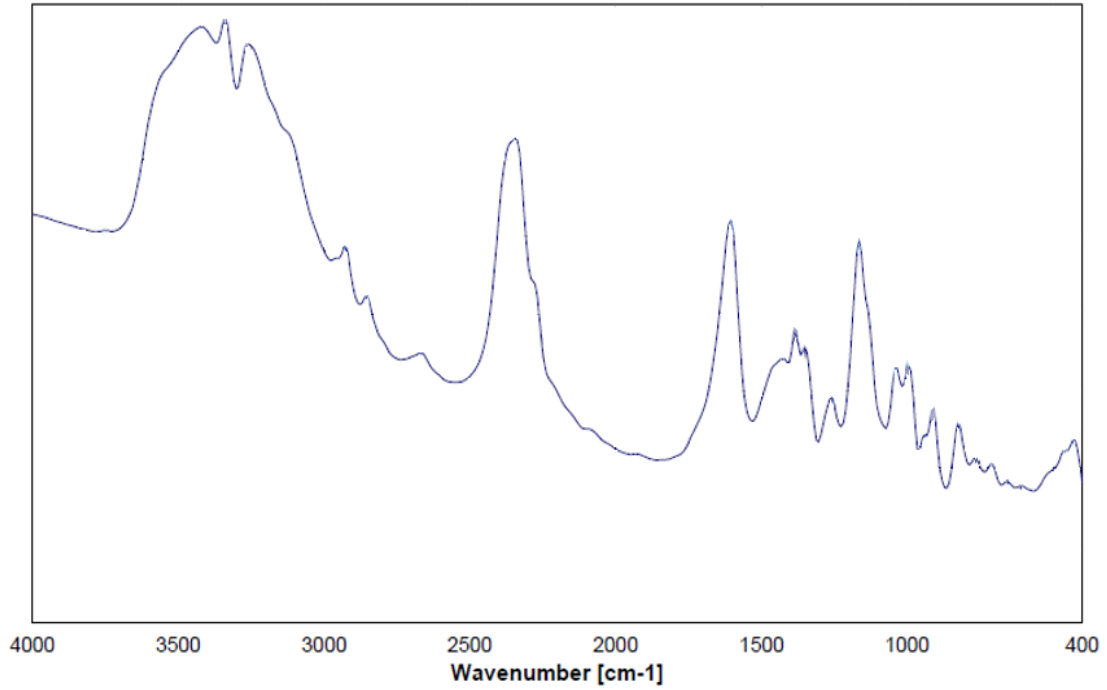


Şekil 3.2. Çözelti faz sentez metoduna göre 2 saatte sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

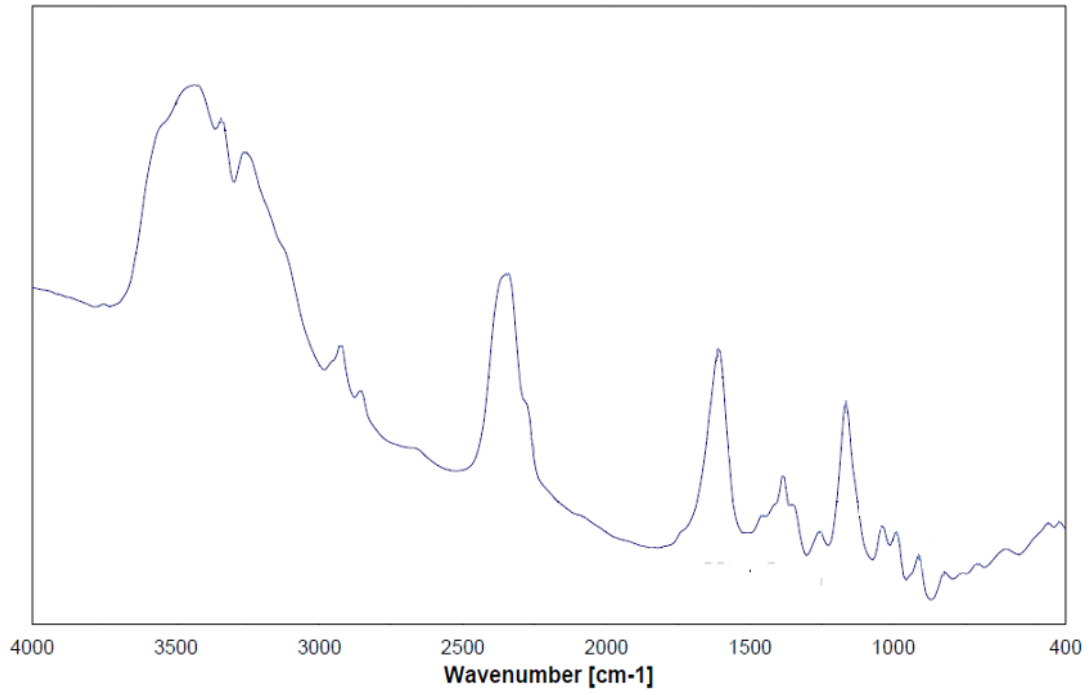


Şekil 3.3. Katı hal sentez metodu ile 2 saat ve 36 bilye ile sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu



Şekil 3.4. Çözelti faz sentez metoduna göre 30 dk'da sentezlenen hidrazin boranın FT-IR sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları



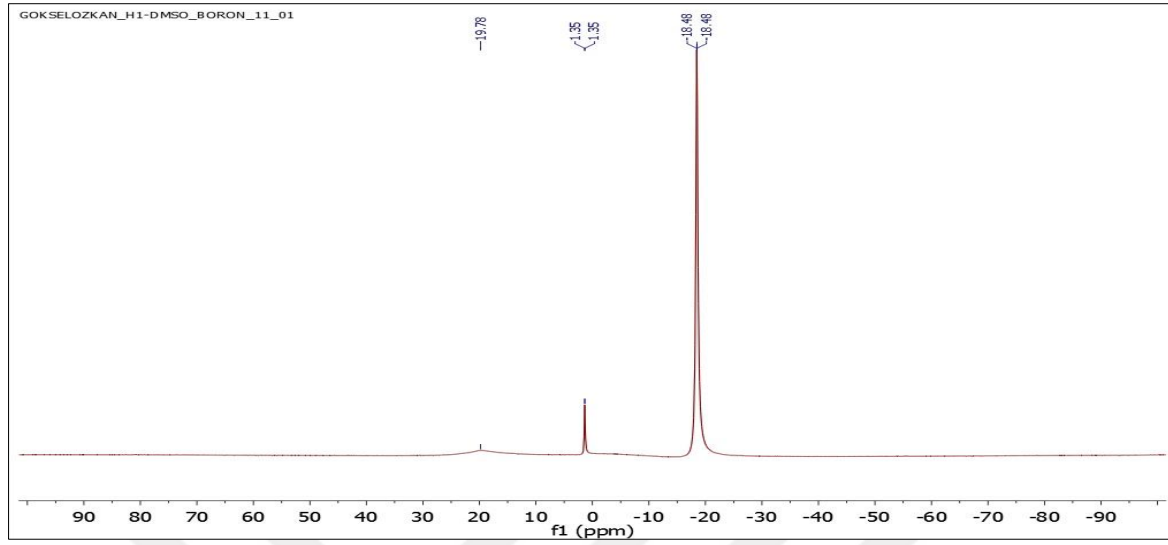
Şekil 3.5. Katı hal sentez metodu ile 30 dk ve 36 bilye ile sentezlenen hidrazin boranın FT IR sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

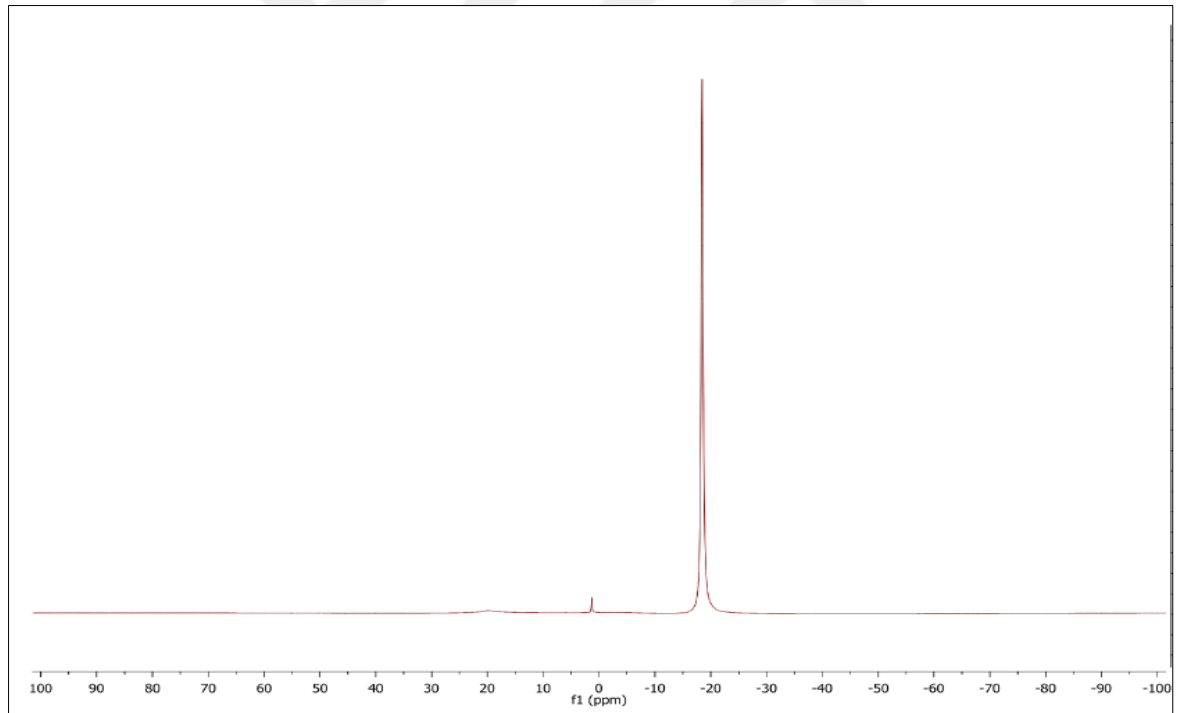
Çizelge 3.1. Hidrazin boranın FT-IR gerilme bandı bölgeleri, cm^{-1}

48 saat Çözelti faz sentez metodu, Gerilme bandı cm^{-1}	2 saat çözelti fazı sentez metodu, Gerilme bandı cm^{-1}	2 saat katı hal sentez metodu, Gerilme bandı cm^{-1}	Bölgeler
3432, 3332, 3255, 2923, 2854, 2669	3440, 3332, 3255, 2669	3463,3417, 3255, 2923, 2861	N-H bağı
2345, 2275	2359, 2345	2368, 2345	B-H bağı
1604	1604	1612	N-H asimetric bağı
1388, 1342	1388, 1342	1388	N-H simetric bağı
1257, 1164	1257, 1164	1257, 1164	B-H bağı
910	910	910	BN-N asimetric bağı& N-N simetric bağı

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

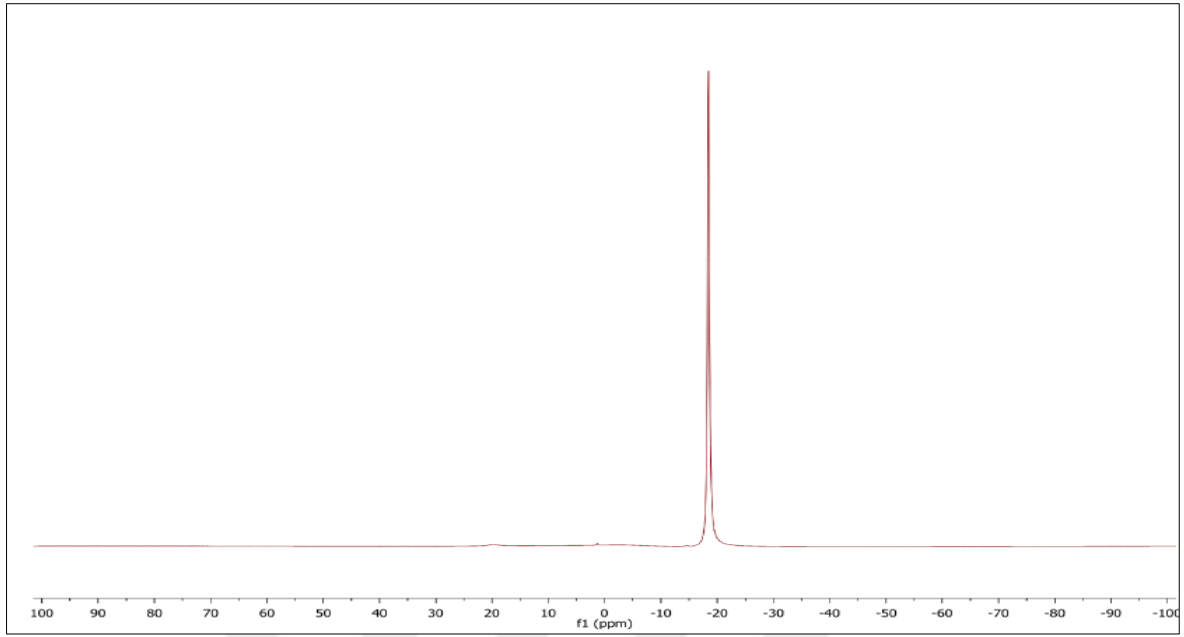


Şekil 3.6. Çözelti fazı sentezi ile 48 saatte sentezlenen HB'ye ait B NMR sonucu



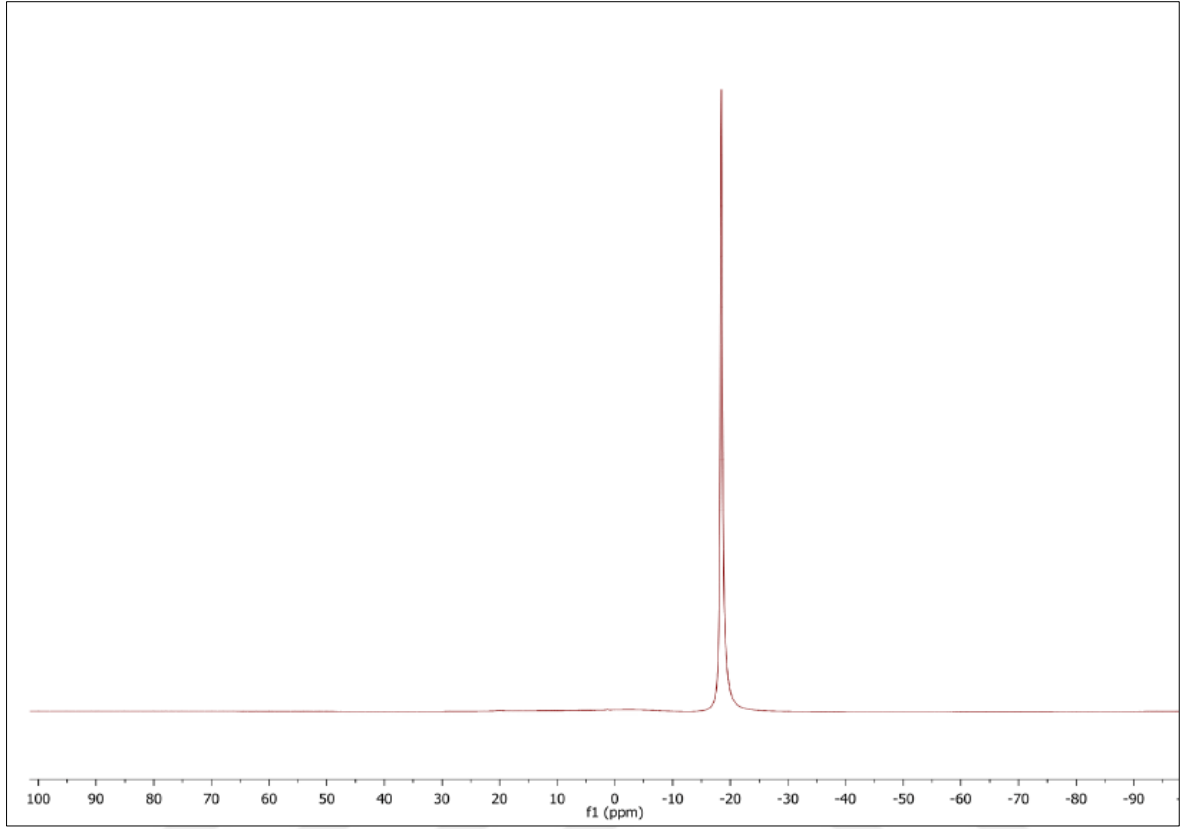
Şekil 3.7. Çözelti fazı sentezi ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait B NMR sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları



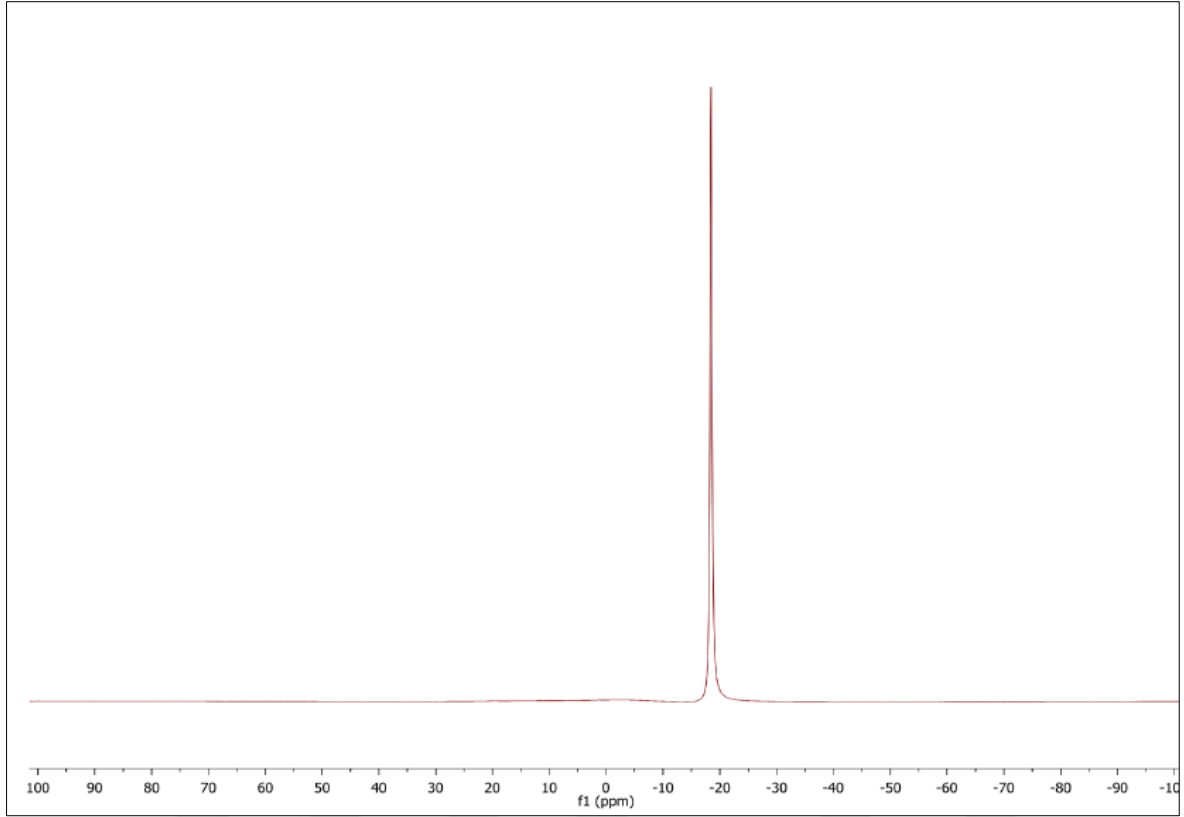
Şekil 3.8. Katı hal sentezi ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait B NMR sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

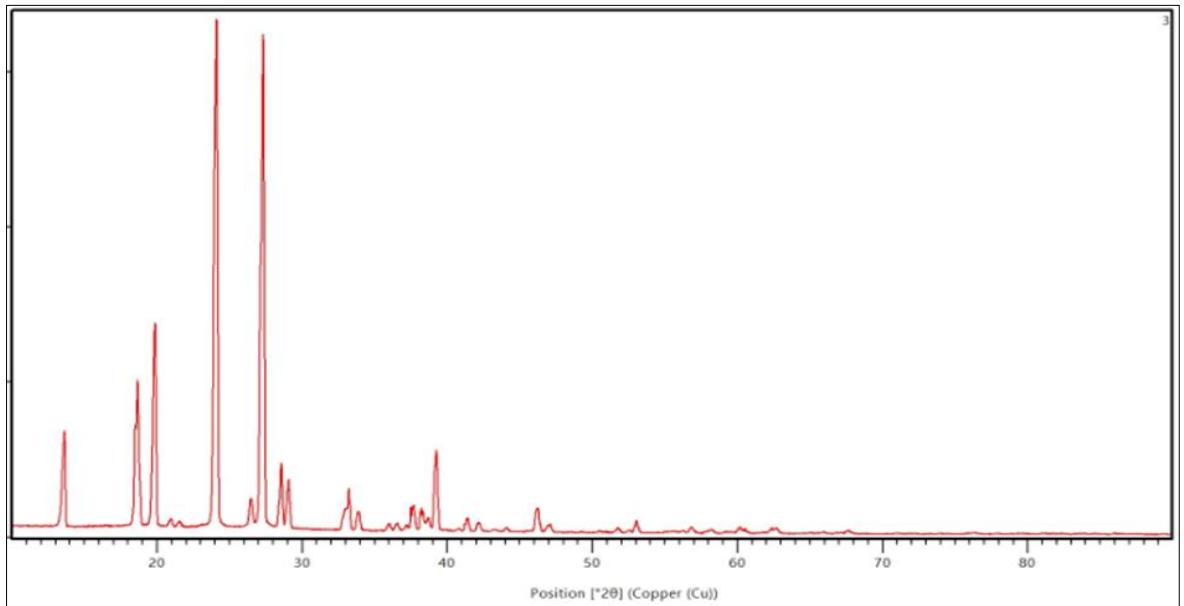


Şekil 3.9. Çözelti fazı sentezi ile 30 dk'da sentezlenen HB'ye ait B NMR sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

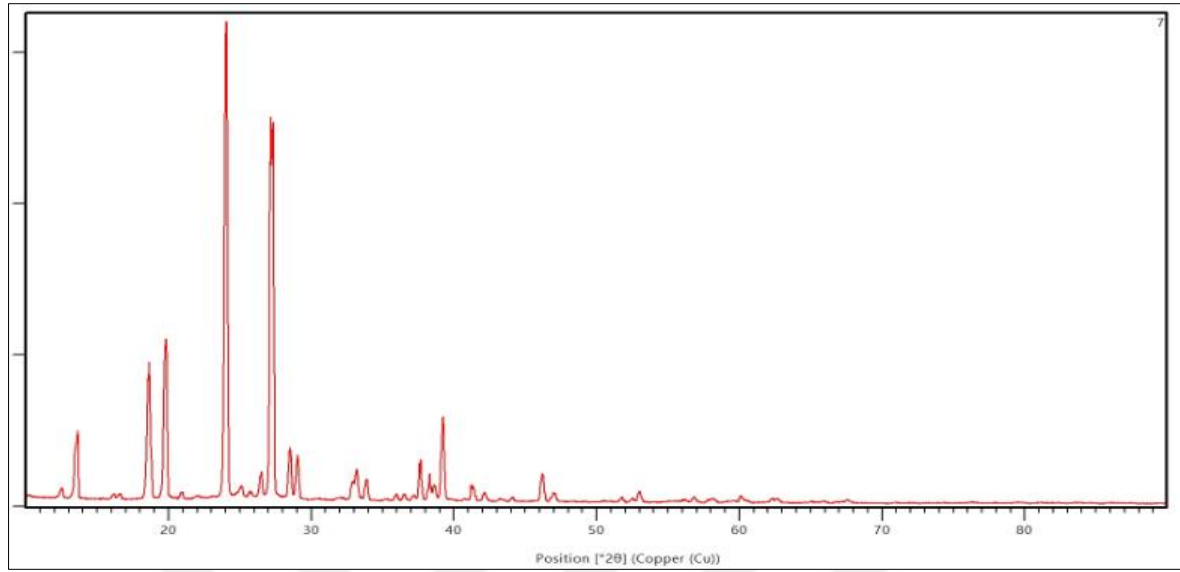


Şekil 3.10. Katı hal sentezi ile 30 dk'da 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait B NMR sonucu

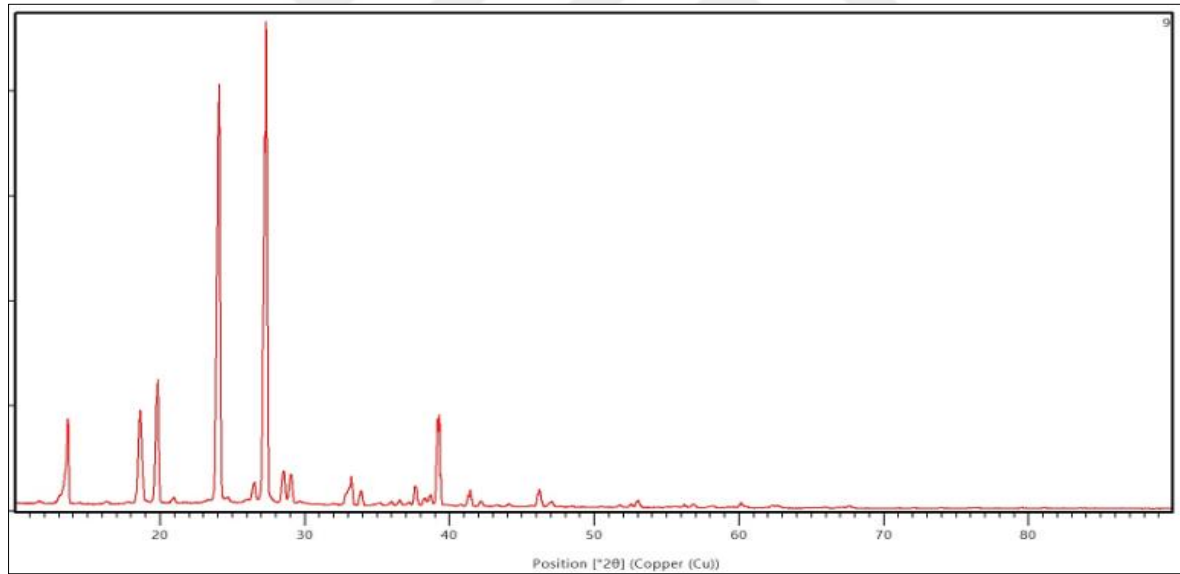


Şekil 3.11. Çözelti fazı sentezi ile 48 saatte sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu

EK-3. (devam) Hidrazin Boranın Karakterizasyon ve Kinetik Analiz Sonuçları

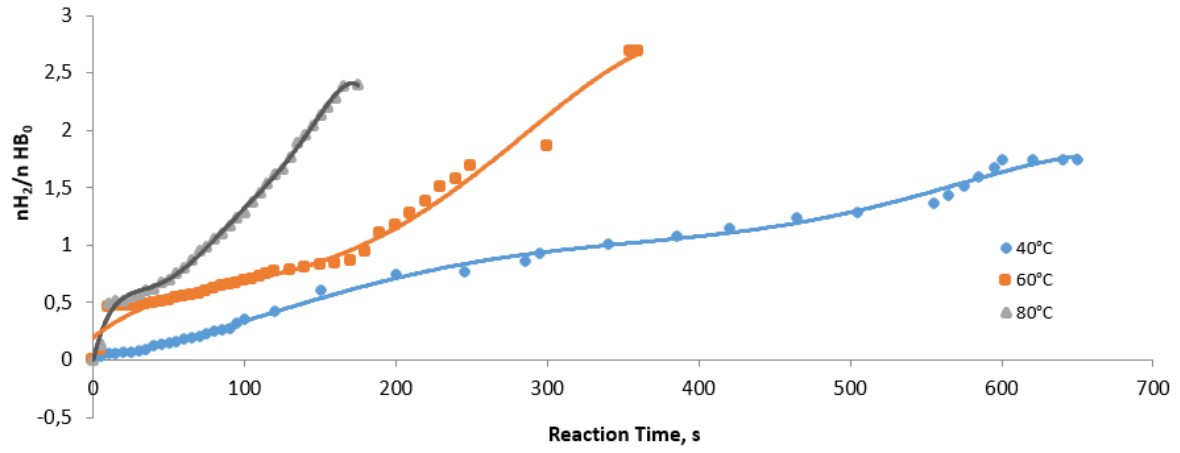


Şekil 3.12. Çözelti fazı sentezi ile 2 saatte sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu

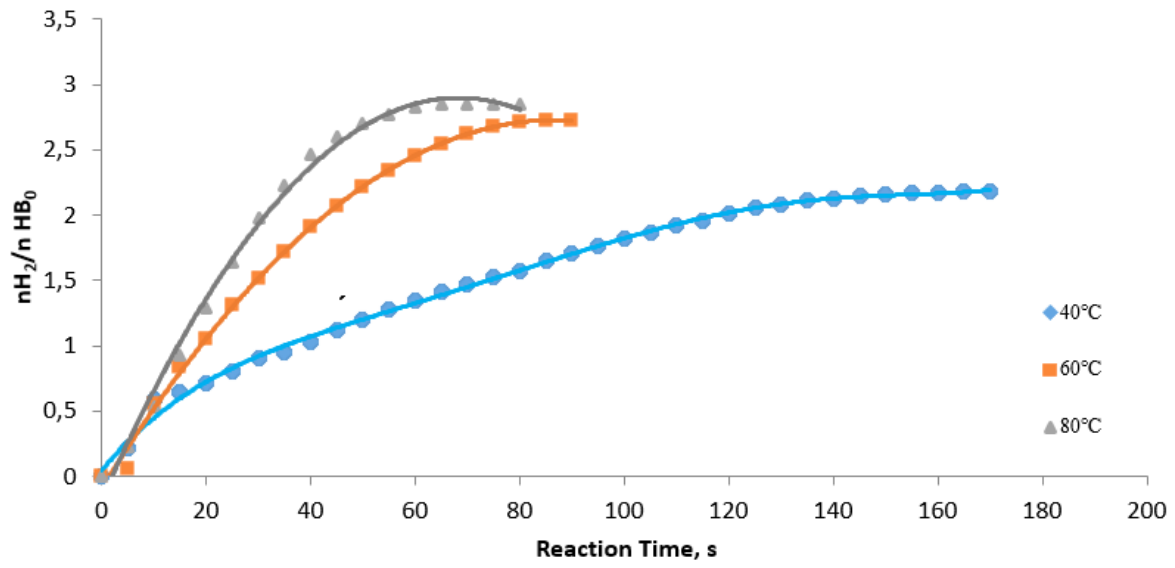


Şekil 3.13. Katı hal sentez metodu ile 2 saatte 36 bilye ile sentezlenen HB'ye ait XRD sonucu

EK-4. Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları

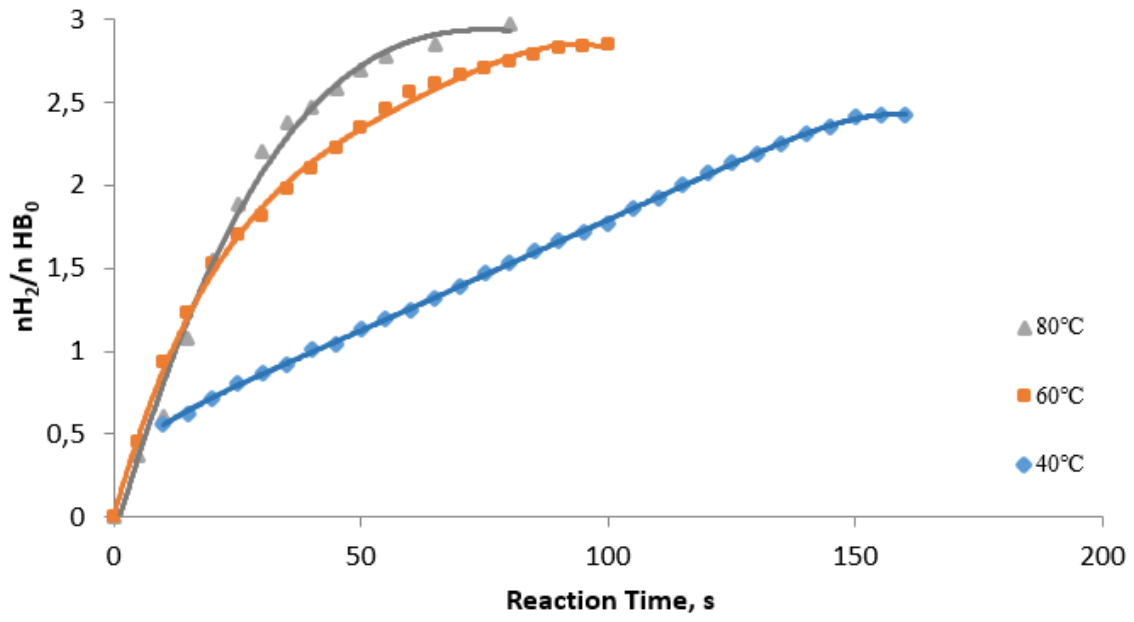


Şekil 4.1. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %2 Pd/TiO₂ katalizörü (0,05 g) ile hidroliz sonuçları

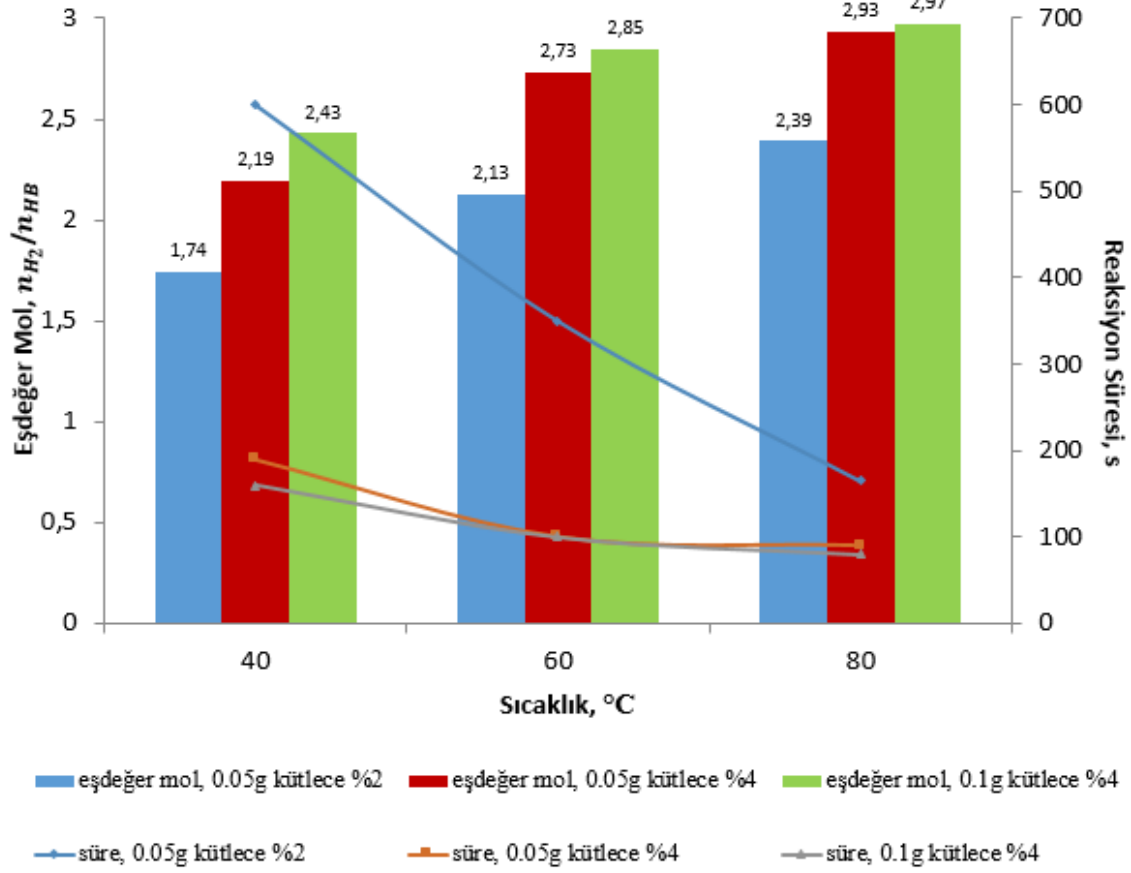


Şekil 4.2. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %4 Pd/TiO₂ katalizörü (0,05 g) ile hidroliz sonuçları

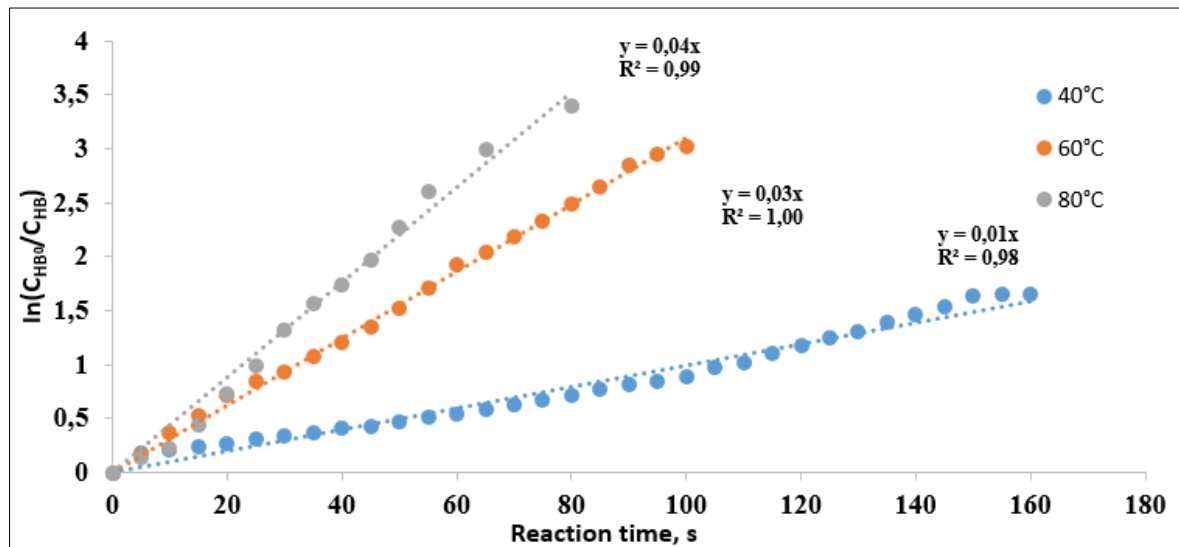
EK-4. (devam) Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları

Şekil 4.3. 48 saatte sentezlenmiş HB'nin %4 Pd/TiO₂ katalizörü (0,1 g) ile hidroliz sonuçları

EK-4. (devam) Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları



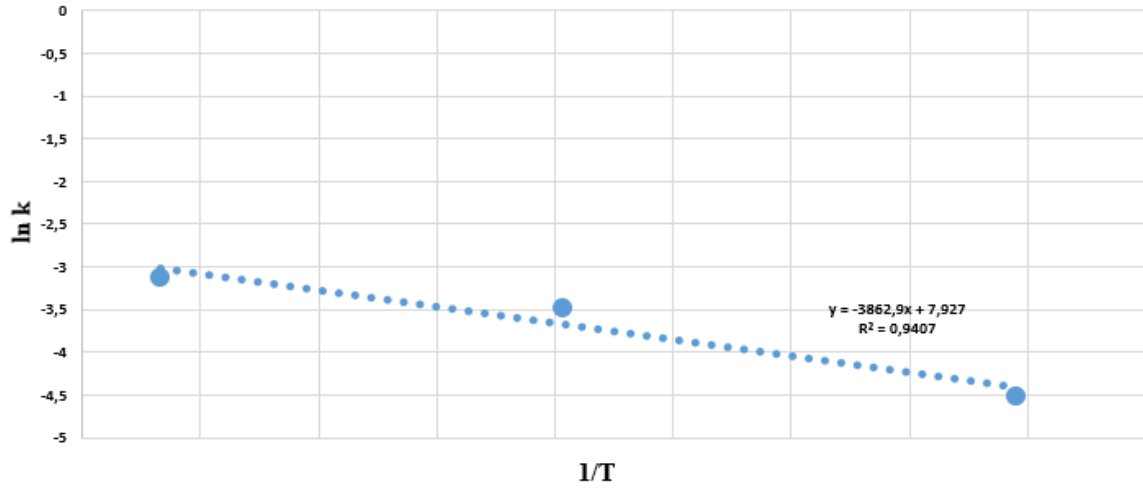
Şekil 4.4. Katalizör farkına göre; eşdeğer mol, sıcaklık, zaman grafiği

Şekil 4.5. Zaman (s) - $\ln(C_{HB0}/C_{HB})$ grafiği

EK-4. (devam) Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları

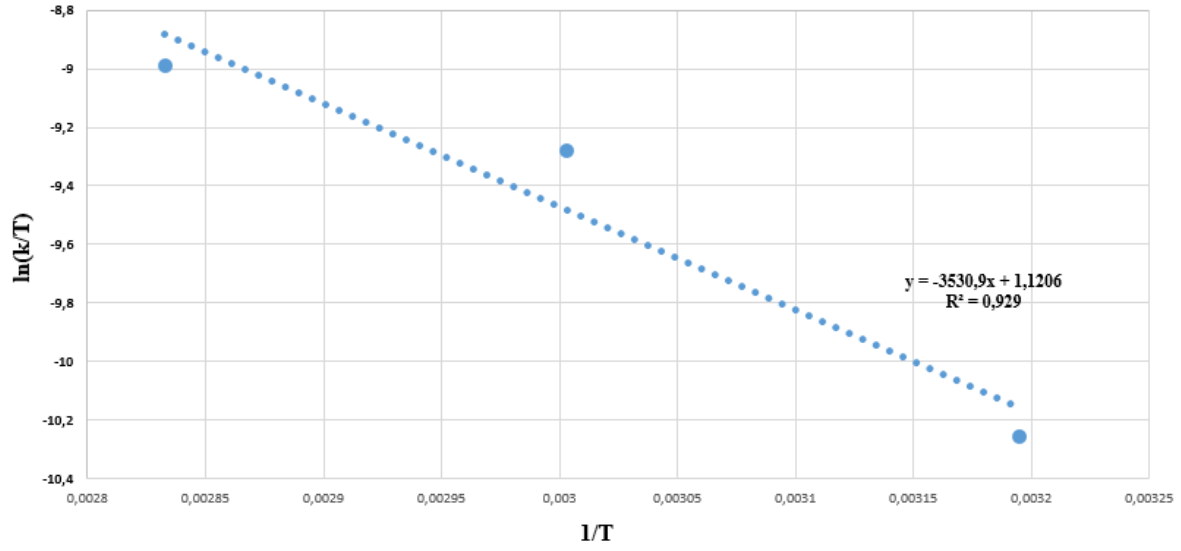
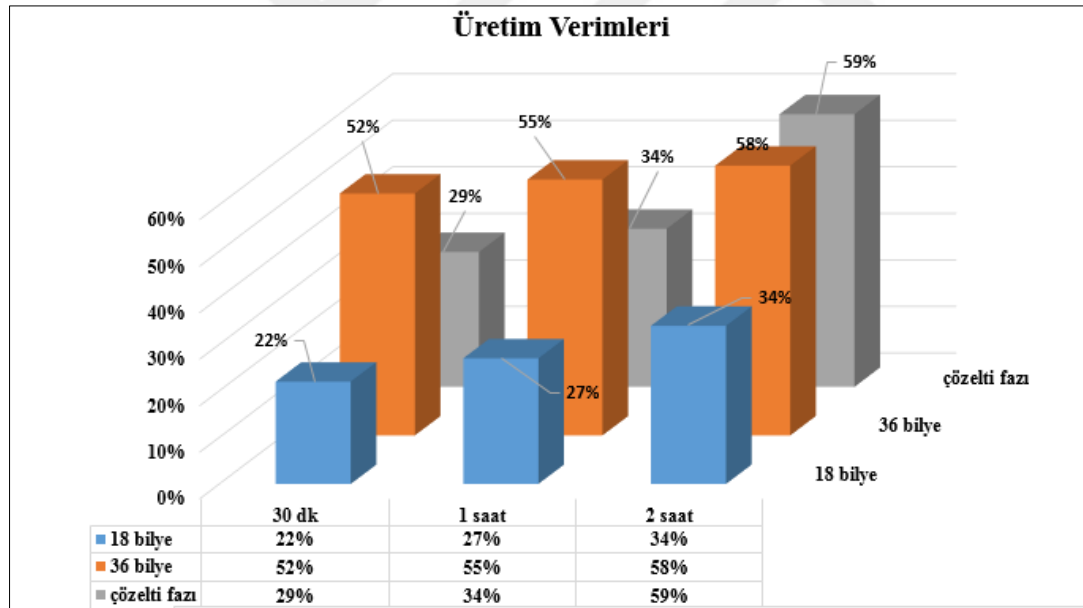
Çizelge 4.1. Sıcaklık ve k değerleri

T	T (K)	1/T	k	lnk	k/T	ln (k/T)
40	313	0,0032	0,01	-4,51	3,51E-05	-10,26
60	333	0,003	0,0311	-3,47	9,34E-05	-9,28
80	353	0,0029	0,044	-3,12	0,000125	-8,99



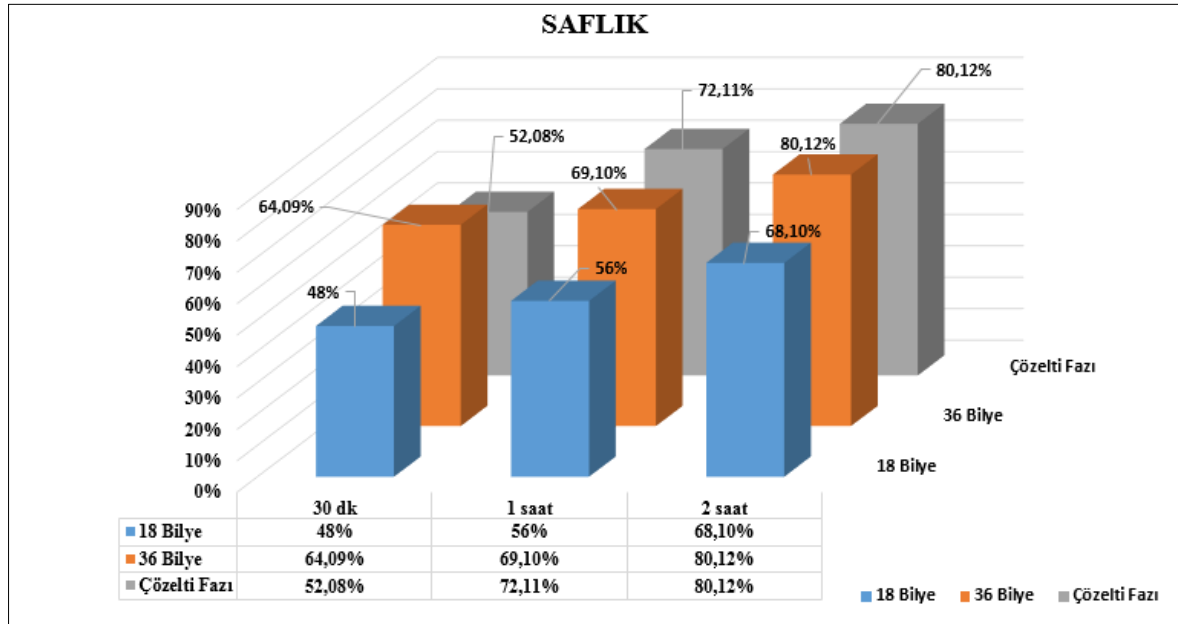
Şekil 4.6. 1/T - lnk grafiği

EK-4. (devam) Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları

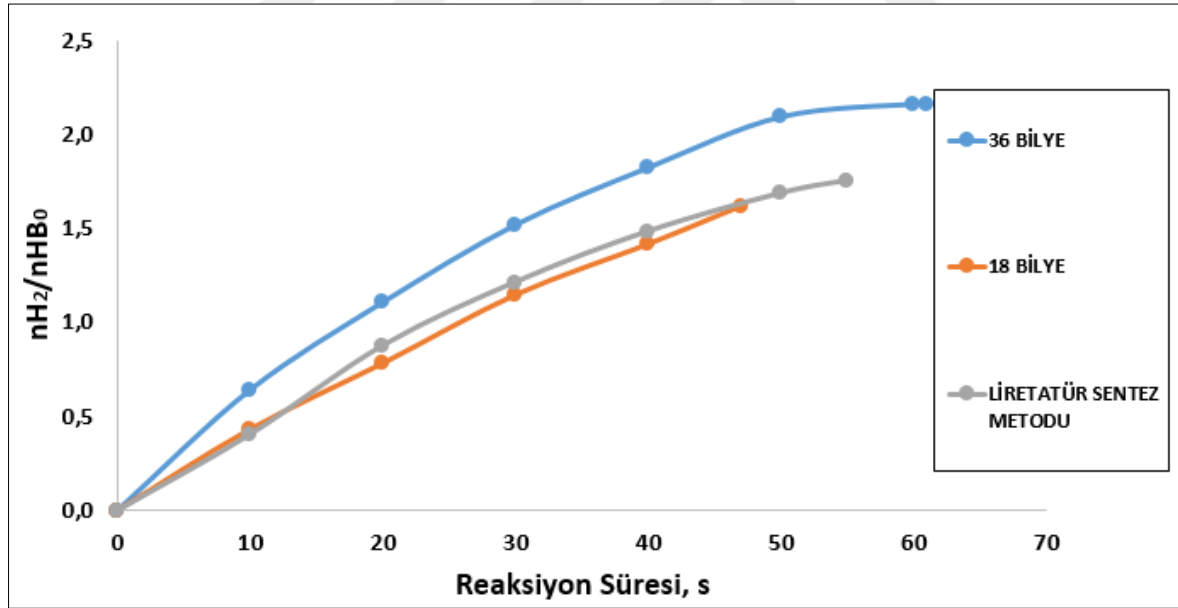
Şekil 4.7. $1/T - \ln(k/T)$ grafiği

Şekil 4.8. İki farklı sentez metoduna göre üretim verimi grafiği

EK-4. (devam) Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları

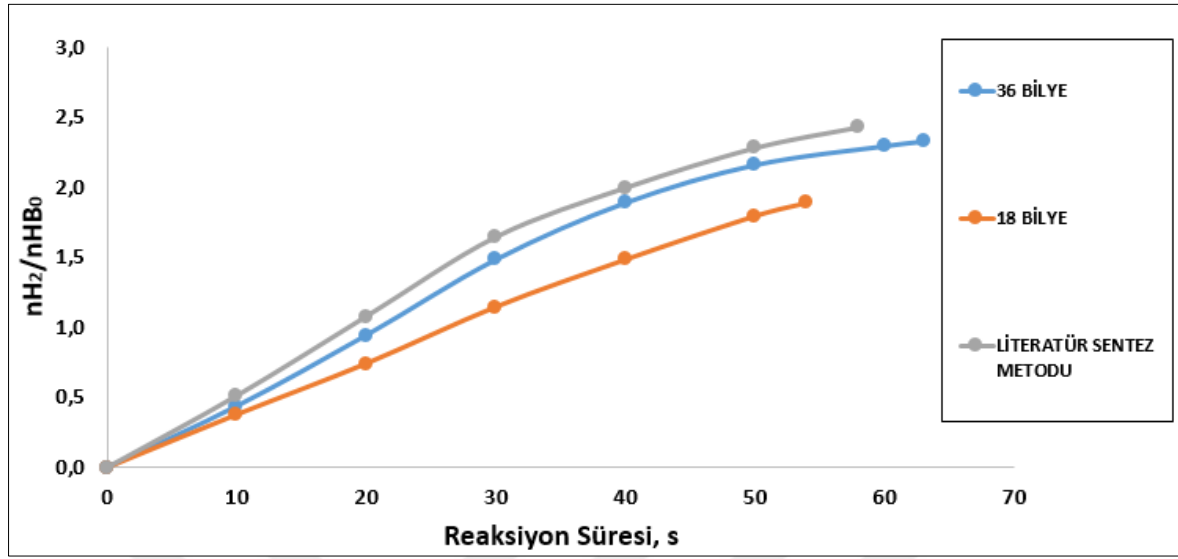


Şekil 4.9. İki farklı sentez metoduna göre saflık grafiği

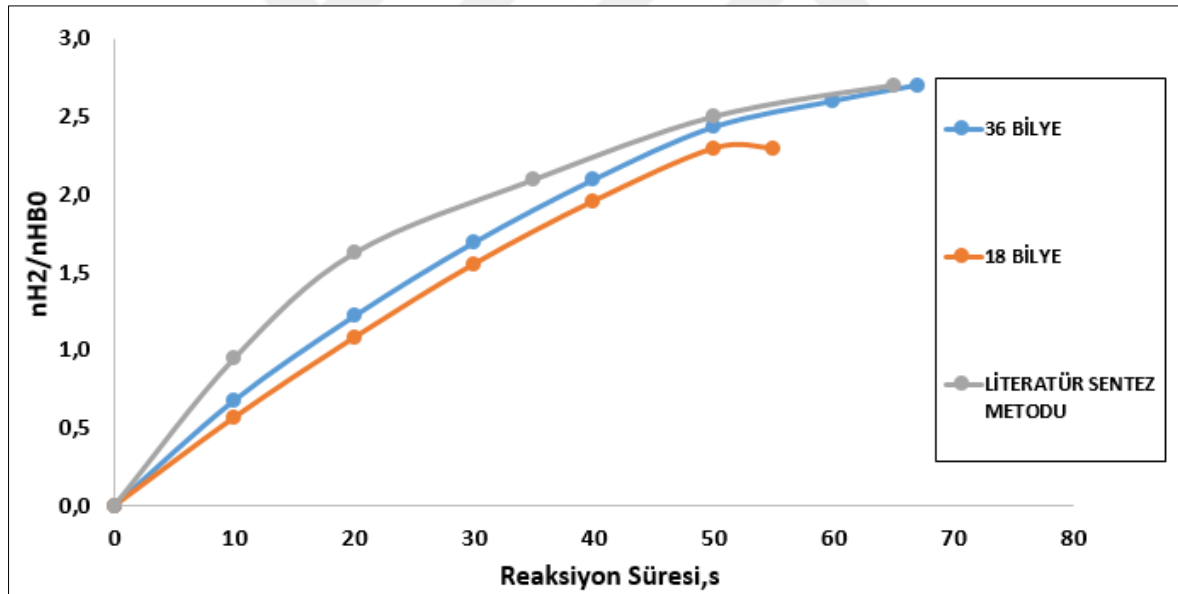


Şekil 4.10. 30 dk'da sentezlere HBlerin hidroliz sonuçları

EK-4. (devam) Hidrazin Boranın Katalitik Hidroliz Sonuçları



Şekil 4.11. 1 saatte sentezlenen HBlerin hidroliz sonuçları



Şekil 4.12. 2 saatte sentezlenen HBlerin hidroliz sonuçları



Gazili olmak ayrıcalıktır