

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

**MAGNEZYUM OKSİT DESTEKLİ METAL NANOKÜMELER:  
HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE HİDRAZİN-BORANIN TAM  
DEHİDROJENLENME TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Şerif SAĞLAM  
DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

VAN-2017



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

**MAGNEZYUM OKSİT DESTEKLİ METAL NANOKÜMELER:  
HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE HİDRAZİN-BORANIN TAM  
DEHİDROJENLENME TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Şerif SAĞLAM

VAN-2017



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN danışmanlığında, Şerif SAĞLAM tarafından sunulan **“Magnezyum Oksit Destekli Metal Nanokümler: Hazırlanması Tanımlanması ve Hidrazin-Boranın Tam Dehidrojenlenme Tepkimesindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi”** isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 14.08.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Feyyaz DURAP

İmza:



Üye: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza:



Üye: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18.08.2017 tarih ve 2017/38-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza:  
Doç. Dr. M. SENSÖZ  
Enstitü Müdürü



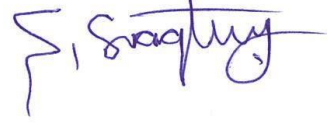




## TEZ BİLDİRİMİ

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

Şerif SAĞLAM





## ÖZET

### **MAGNEZYUM OKSİT DESTEKLİ METAL NANOKÜMELER: HAZIRLANMASI TANIMLANMASI VE HİDRAZİN-BORANIN TAM DEHİDROJENLENME TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

SAĞLAM, Şerif

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN  
Ağustos 2017, 79 sayfa

Bu çalışmada, bazik yapıya sahip MgO katı destekli CoPt nanokümelerinin hazırlanması, tanımlanması ve hidrazin-boranın tam dehidrojenleme tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Bazik katı destek malzemeleri yapısında kararlaştırılmış metal(0) nanoparçacıkları, oda sıcaklığında çözelti fazında metal tuzunun destekleyici yüzeyine depolanması ve daha sonra NaBH<sub>4</sub> kullanılarak indirgenmesiyle hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan metal(0) nanoparçacıkları katı olarak izole edildi ve endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), toz X-ışınları kırınımı (P-XRD), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak tanımlandı. Bazik katı destek MgO yapısında kararlaştırılmış CoPt nanoparçacıklarının katalitik etkinlikleri ile bu katalizörlerin varlığında hidrazin-boranın tam dehidrojenlemesi tepkimesinin kinetiği, farklı katalizör ve substrat derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak çalışıldı. Hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesine ilişkin hız kanunu ve aktivasyon parametreleri (Arrhenius aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ), aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\#$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\#$ ) elde edilen kinetik veriler kullanılarak hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Hidrazin-boran, Hidrojen, Kataliz, Magnezyum oksit, Metal nanoküme.



## ABSTRACT

### **MgO SUPPORTED METAL NANOCLUSTERS: PREPARATION, DEFINITION AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY IN THE COMPLETE DEHYDROGENATION OF HYDRAZINE BORANE**

SAĞLAM, Şerif

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

August 2017, 79 pages

In this master study, we report the preparation, characterization and the investigation of the catalytic activities of basic solid support, MgO, supported metal(0) nanoparticles in the complete dehydrogenation of hydrazine-borane. The basic solid support materials stabilized metal(0) nanoparticles were prepared storing the supporting surface formed by the metal salt in the solution phase and then reduced using a suitable reducing agent such as  $\text{NaBH}_4$  at room temperature. The prepared metal(0) nanoparticles were isolated as solid materials and characterized by using inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS), powder X-rays diffraction (P-XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The catalytic activity of basic solid materials stabilized metal(0) nanoparticles and the kinetics of hydrogen generation from the complete dehydrogenation of hydrazine-borane were studied depending on catalyst concentration, substrate concentration and temperature. The rate laws and the activation parameters (Arrhenius activation energy,  $E_a$ ; activation enthalpy,  $\Delta H^\ddagger$ ; and activation entropy,  $\Delta S^\ddagger$ ) for catalytic dehydrogenation reaction of hydrazine-borane were calculated from the obtained kinetic data.

**Keywords:** Catalysis, Hydrazine-borane, Hydrogen, Magnesium oxide, Metal nanocluster.



## ÖNSÖZ

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

Gerek laboratuvar gerekse teorik çalışmalar esnasında destek, ilgi ve bilgisini esirgemeyen Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a; yine hem lisans hem de yüksek lisans öğrenimim boyunca ufuk açıcı bilgi ve fikirleri ile sürekli yanımda olan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Metin ÇELEBİ' ye;

Lisans eğitimim boyunca birlikte çalıştığım, yüksek lisans öğrenimim süresince de her zaman yanımda olan arkadaşlarım Gökhan YEĞİNER ve Öğr. Gör. Yaşar KARATAŞ' a;

Son olarak tüm hayatım boyunca yanımda olan, beni destekleyen, bana her zaman inanan ve güvenen canım annem, babam ve kardeşlerime teşekkürü borç bilirim.

2017

Şerif SAĞLAM



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                    | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                                         | i     |
| ABSTRACT .....                                                                                     | iii   |
| ÖNSÖZ.....                                                                                         | v     |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                   | vii   |
| ÇİZELGELER LİSTESİ .....                                                                           | xi    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                                                              | xiii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                                      | xvii  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                      | 1     |
| 1.1. Enerji .....                                                                                  | 3     |
| 1.2. Hidrojen Ekonomisi.....                                                                       | 4     |
| 1.3. Hidrojenin Özellikleri.....                                                                   | 4     |
| 1.4. Hidrojen Üretim Metodları.....                                                                | 6     |
| 1.4.1. Buhar metan reformasyonu yöntemi .....                                                      | 7     |
| 1.4.2. Kömür ve diğer hidrokarbonların gazlaştırılması.....                                        | 8     |
| 1.4.3. Suyun elektrolizi.....                                                                      | 8     |
| 1.4.4. Biyokütleden hidrojen eldesi.....                                                           | 10    |
| 1.4.5. Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri .....                                                       | 11    |
| 1.4.6. Diğer hidrojen üretim yöntemleri.....                                                       | 11    |
| 1.5. Hidrojenin Depolanması.....                                                                   | 12    |
| 1.5.1. Hidrojenin sıkıştırılması .....                                                             | 12    |
| 1.5.2. Hidrojenin sıvılaştırılması .....                                                           | 14    |
| 1.5.3. Hidrürlerde hidrojenin fiziksel depolanması .....                                           | 16    |
| 1.5.4. Hidrürlerde hidrojenin kimyasal depolanması .....                                           | 17    |
| 1.6. Katı ve Sıvı Hidrojen Depolayıcı Malzemeler .....                                             | 19    |
| 1.6.1. Sıvı faz kimyasal hidrojen depolama: ortam koşullarında<br>katalitik hidrojen üretimi ..... | 19    |

|                                                                                                                                                                                                         | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1.6.2. Hidrazin boran: kimyasal hidrojen depolamada<br>hidrürler ve boranlar .....                                                                                                                      | 21    |
| 1.7. Hidrazin-Boran .....                                                                                                                                                                               | 22    |
| 1.7.1. Hidrazin-Boran sentezi .....                                                                                                                                                                     | 23    |
| 1.7.2. Sulu hidrazin borandan katalitik hidrojen üretimi .....                                                                                                                                          | 24    |
| 1.8. Kataliz Nedir? .....                                                                                                                                                                               | 28    |
| 1.8.1. Katalizörler ve çeşitleri.....                                                                                                                                                                   | 31    |
| 1.8.2. Homojen kataliz.....                                                                                                                                                                             | 31    |
| 1.8.3. Biyokataliz.....                                                                                                                                                                                 | 32    |
| 1.8.4. Heterojen kataliz.....                                                                                                                                                                           | 33    |
| 1.9. Bimetalik Alaşım Nanopartikülleri Üzerinde Sinerjik Kataliz.....                                                                                                                                   | 35    |
| 2. MATERYAL ve YÖNTEM .....                                                                                                                                                                             | 39    |
| 2.1. Materyaller.....                                                                                                                                                                                   | 39    |
| 2.1.1. Kimyasallar.....                                                                                                                                                                                 | 39    |
| 2.1.2. Cihazlar.....                                                                                                                                                                                    | 39    |
| 2.2. Yöntem.....                                                                                                                                                                                        | 40    |
| 2.2.1. Hidrazin-boran sentezi ve tanımlanması .....                                                                                                                                                     | 40    |
| 2.2.2. Metal nanokatalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması .....                                                                                                                                      | 40    |
| 2.2.3. MgO yüzeyine tutturulmuş iki metalli Pt-M (M: Cu, Fe)<br>nanokatalizörlerinin hazırlanması ve hidrazin-boranın<br>tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde<br>katalitik etkinliğinin incelenmesi ..... | 41    |
| 2.2.4. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın<br>tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin<br>HB derişimine bağı olarak incelenmesi.....                                 | 42    |
| 2.2.5. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın<br>tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin<br>katalizör derişimine bağı olarak incelenmesi .....                         | 43    |
| 2.2.6. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın<br>tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin<br>sıcaklığa bağı olarak incelenmesi.....                                     | 43    |

|                                                                                                                                                                               | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 2.2.7. CoPt@MgO Katalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi .....                                              | 44    |
| 2.2.8. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik ömürün incelenmesi .....                                            | 44    |
| 2.2.9. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin h <sub>2</sub> kapanı altında gerçekleştirilmesi ..... | 45    |
| 2.2.10. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğin NaOH'li ve NaOH'siz ortamda gerçekleştirilmesi .....    | 46    |
| 3. BULGULAR .....                                                                                                                                                             | 47    |
| 4. TARTIŞMA ve SONUÇ .....                                                                                                                                                    | 65    |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                                                                | 69    |
| ÖZ GEÇMİŞ.....                                                                                                                                                                | 79    |



## ÇİZELGELER LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                            | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 1.1. Enerji taşıyıcı hidrojen ve metan moleküllerinin enerji yoğunlukları.....                             | 5     |
| Çizelge 1.2. Üç örnek hidrür için enerji dengeleri diyagramı... ..                                                 | 18    |
| Çizelge 3.1. Hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde kullanılan heterojen katalizör sistemleri.....          | 67    |
| Çizelge 3.1. Hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde kullanılan heterojen katalizör sistemleri (devamı).. .. | 68    |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                             | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1.1. Farklı yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları. ....                                                                                                                   | 6     |
| Şekil 1.2. Hidrojen üretim metotları. ....                                                                                                                                        | 7     |
| Şekil 1.3. Alkali elektroliz işlemiyle hidrojen üretimi. ....                                                                                                                     | 9     |
| Şekil 1.4. Hidrojen, helyum ve metan için adyabatik sıkıştırma çalışmaları. ....                                                                                                  | 12    |
| Şekil 1.5. Hidrojenin kendi başına sıkıştırılması için gerekli olan enerji yüksek ısıtma değeri HHV. ....                                                                         | 13    |
| Şekil 1.6. İşletme büyüklüğünün ve süreç optimizasyonunun bir fonksiyonu olarak 1 kg hidrojeni sıvılaştırmak için tipik enerji gereksinimleri. ....                               | 15    |
| Şekil 1.7. Hidrojenin HHV'sine kıyasla 1 kg hidrojeni sıvılaştırmak için mevcut enerji ihtiyacı. ....                                                                             | 16    |
| Şekil 1.8. Serbest kalan hidrojenin HHV içeriğine göre hidrürler üretmek için gerekli enerji ....                                                                                 | 19    |
| Şekil 1.9. Kimyasal hidrojen depolamada en çok kullanılan hidrolitik ve termolitik bor-bazlı malzemeler. ....                                                                     | 24    |
| Şekil 1.10. Hidrazin-boranın iki basamaklı katalitik dehidrojenlenme tepkimesi: Birinci basamak $BH_3$ grubunun hidrolizi, ikinci basamak $H_2NNH_2$ 'nin dehidrojenlenmesi. .... | 26    |
| Şekil 1.11. Bir katalitik tepkimede, tepkimeye giren moleküllerin katalizöre bağlanması ve katalizörden ayrılması. ....                                                           | 28    |
| Şekil 1.12. Gaz halindeki reaktantlar ve ürünler ile katı bir katalizör içeren heterojen bir katalitik tepkimesinin potansiyel enerji diyagramı ....                              | 29    |
| Şekil 1.13. Enzim katalizli tepkimelerinin şematik gösterimi. ....                                                                                                                | 33    |
| Şekil 1.14. CO'nin, $O_2$ ile katalitik oksidasyonu için tepkime çevrimi ve potansiyel enerji diyagramı ....                                                                      | 35    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                   | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Tepkime sonucu açığa çıkan gaz miktarının tespitine yönelik kurulan gaz ölçüm sistemi.....                                                                                                   | 42    |
| Şekil 3.1. Hidrazin-boran bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....                                                                                                                                          | 48    |
| Şekil 3.2. MgO destekli iki metalli nanokümeleri tarafından katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.....              | 49    |
| Şekil 3.3. MgO CoPt bimetalik nano kümelerinin hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin tek metalli formlar ile karşılaştırılması grafiği. ....                         | 50    |
| Şekil 3.4. Farklı bazık katı destekli CoPt nanokümeleri tarafından katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.....       | 51    |
| Şekil 3.5. (a) CoPt@La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve (b) CoPt@CeO <sub>2</sub> katalizörlerine ait 20 nm ölçekli TEM görüntüleri. ....                                                                 | 52    |
| Şekil 3.6. CoPt@MgO katalitik malzemesine ait XPS spektrumu.....                                                                                                                                        | 53    |
| Şekil 3.7. CoPt@MgO katalizöründe (a) Co ve (b) Pt elementlerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....                                                                                          | 54    |
| Şekil 3.8. CoPt@MgO nanokatalizörüne ait 100 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ve bu görüntüden türetilen parçacık boyut histogramı (b).....                                                                 | 55    |
| Şekil 3.9. CoPt@MgO için 50 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ve bu görüntünün alındığı bölgeden kaydedilen EDX spektrumu (b). ....                                                                          | 56    |
| Şekil 3.10. MgO destekli Co, Pt ve CoPt nanokümelerine ait XRD desenleri.....                                                                                                                           | 57    |
| Şekil 3.11. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesi için HCl kapanlı (siyah) ve kapansız (kırmızı) açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği..... | 58    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.12. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesi için NaOH'li (kırmızı) ve NaOH'siz (siyah) açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği. ....                                                                  | 59 |
| Şekil 3.13. Farklı derişimlerde CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlanıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği ( $y = -6.882 + 1.228 x$ ) .....    | 60 |
| Şekil 3.14. Farklı derişimlerde HB kullanılarak CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlanıç hızlarının HB derişimine karşı logaritmik grafiği ( $y = -0.075 + 1.018x$ )..... | 61 |
| Şekil 3.15. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan toplam gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği, (b) Arrhenius grafiği .....                                                                                | 62 |
| Şekil 3.16. Eyring eğrisi ( $\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ ( $K^{-1}$ )) .....                                                                                                                                                                    | 63 |
| Şekil 3.17. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik ve geri dönüştürülebilirlik performansına ilişkin çıkan gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.....                                              | 64 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| Simgeler                                                  | Açıklama                        |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $\Delta H^\#$                                             | Aktivasyon Entalpisi            |
| $\Delta S^\#$                                             | Aktivasyon Entropisi            |
| $E_a$                                                     | Aktivasyon Enerjisi             |
| $k$                                                       | Hız Sabiti                      |
| $\text{NaBH}_4$                                           | Sodyum Borhidrür                |
| $\text{NaOH}$                                             | Sodyum Hidroksit                |
| $\text{HCl}$                                              | Hidroklorik Asit                |
| $\text{CeO}_2$                                            | Seryum (IV) Oksit               |
| $\text{La}_2\text{O}_3$                                   | Lantan (III) Oksit              |
| $\text{MgO}$                                              | Magnezyum Oksit                 |
| $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$                         | Hidrazin-Boran                  |
| $\text{NH}_3\text{BH}_3$                                  | Amonyak-Boran                   |
| $\text{HCOOH}$                                            | Formik Asit                     |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                 | Kobalt (II) sülfat heptahidrat  |
| $\text{K}_2\text{PtCl}_6$                                 | Potasyumhekzakloroplatinat (IV) |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                 | Bakır (II) klorür dihidrat      |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                 | Demir (II) klorür tetrahidrat   |
| $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{SO}_4$ | Hidrazin-hemisülfat             |
| $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$         | Sulu Hidrazinhidrat             |
| $\text{CO}_2$                                             | Karbondioksit                   |
| $\text{CO}$                                               | Karbon-monoksit                 |
| $\text{CaH}_2$                                            | Kalsiyum hidrid                 |
| $\text{NaH}$                                              | Sodyum Hidrür                   |
| $\text{LiH}$                                              | Lityum Hidrür                   |
| $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$              | Hidroksiapatit                  |

|                         |                                              |
|-------------------------|----------------------------------------------|
| <b>CaCO<sub>3</sub></b> | Kalsiyum karbonat                            |
| <b>NaCl</b>             | Sodyum Klorür                                |
| <b>LiCl</b>             | Lityum Klorür                                |
| <b>CH<sub>4</sub></b>   | Metan                                        |
| <b>K</b>                | Kelvin                                       |
| <b>°C</b>               | Santigrat Derece                             |
| <b>Å</b>                | Ångström                                     |
| <b>rpm</b>              | Rate per minute (dakika başına devir sayısı) |

| <b>Kısaltmalar</b>   | <b>Açıklama</b>                                          |
|----------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>P<sub>0</sub></b> | Başlangıç basıncı                                        |
| <b>P<sub>1</sub></b> | Son basıncı                                              |
| <b>W</b>             | Özel sıkıştırma çalışması                                |
| <b>V<sub>0</sub></b> | Başlangıçtaki özgül hacim                                |
| <b>?</b>             | Özel ısıtma oranı, adyabatik katsayısı                   |
| <b>kg</b>            | Kilogram                                                 |
| <b>mg</b>            | Miligram                                                 |
| <b>mmol</b>          | Milimol                                                  |
| <b>mL</b>            | Mililitre                                                |
| <b>nm</b>            | Nanometre                                                |
| <b>eV</b>            | Elektrovolt                                              |
| <b>kV</b>            | Kilovolt                                                 |
| <b>kW</b>            | Kilovat                                                  |
| <b>kJ</b>            | Kilo Jul                                                 |
| <b>Pa</b>            | Pascal (basınç)                                          |
| <b>MOF</b>           | Metal organik kafes yapı                                 |
| <b>NPs</b>           | Nano parçacık                                            |
| <b>WETO</b>          | Dünya Enerji Teknolojisi ve İklim Politikası<br>Görünümü |
| <b>GHSCs</b>         | Yüksek Gravimetrik Hidrojen Depolama<br>Kapasitesi       |

|               |                                                                                                   |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>GHG</b>    | Sera Gazı Protokolü                                                                               |
| <b>HHV</b>    | Gravimetrik Yüksek Isıtma Değeri                                                                  |
| <b>LLV</b>    | Düşük Isıtma Değeri                                                                               |
| <b>SMR</b>    | Buhar Metan Reformasyonu                                                                          |
| <b>PEM</b>    | Proton Değişim Membranı                                                                           |
| <b>PV</b>     | Güneş Fotovoltaik                                                                                 |
| <b>MCFC</b>   | Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi                                                                     |
| <b>SOFC</b>   | Katı Oksit Yakıt Hücresi                                                                          |
| <b>PAFC</b>   | Fosforik Asit Yakıt Hücresi                                                                       |
| <b>US DOE</b> | Birleşik Devletler Enerji Departmanı                                                              |
| <b>PB</b>     | Poliborazin                                                                                       |
| <b>Hap</b>    | Hidroksiapatit                                                                                    |
| <b>DNA</b>    | Deoksiribonükleik asit                                                                            |
| <b>FA</b>     | Formik Asit                                                                                       |
| <b>THF</b>    | Tetrahidrofuran                                                                                   |
| <b>AB</b>     | Amonyak-boran                                                                                     |
| <b>HB</b>     | Hidrazin-boran                                                                                    |
| <b>HBB</b>    | Hidrazin-bisboran                                                                                 |
| <b>TOF</b>    | Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)                                                              |
| <b>ICP-MS</b> | Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy<br>(İndüktif Olarak Çiftleşmiş Kütle Spektroskopisi) |
| <b>P-XRD</b>  | Powder X-Ray Diffraction (Toz X-Işınlar Kırınımı)                                                 |
| <b>XPS</b>    | X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işınları<br>Fotoelektron Spektroskopisi)                      |
| <b>TEM</b>    | Transmission Electron Microscopy (Geçirimli<br>Elektron Mikroskopisi)                             |
| <b>EDX</b>    | Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji<br>Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi)              |
| <b>FT-IR</b>  | Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier<br>Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)            |



## 1. GİRİŞ

Toplumun gittikçe artan talepleri, enerjinin üretimi, dağıtımı ve kullanım verimliliği konusunda daha sıkı koşullar ortaya koymaktadır (van den Berg ve Areal, 2008). Toplum, hızla tükenmekte olan ve dünyamıza ciddi zararlar veren fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı ve aşırı kullanımımızı azaltmadan önce büyük bir teknolojik atılım beklemektedir. Bu nedenle, yenilenebilir enerjiye dayalı temiz, alternatif yakıt kaynaklarının geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Yenilenebilir temiz enerji kaynaklarından biri olarak değerlendirilen hidrojen, en umut verici enerji kaynaklarından biridir. Çünkü günümüzde kullanılan yenilenemez enerji kaynakların yerine, yenilenebilir, çevre dostu bir enerji taşıyıcısıdır ve ayrıca hidrojen doğrudan yakıt hücresi ile beslenir. Hidrojen, en yakın rakibi olan metanın iki katı kadar bir enerji değerine sahiptir (Zuttel ve ark., 2008). Bu yüzyılın enerji talebinin büyük bir kısmını hidrojen bazlı yakıt hücresi teknolojisi ile yerine getirileceğine dair şüphe yoktur (Schlapbach ve Zuttel, 2001).

Sürdürülebilir hidrojen bazlı bir enerji geleceğinin kurulması temiz ve yenilenebilir hidrojen üretimi için, hidrojenin depolamasını verimli hale getirmek ve uygun dağıtımını geliştirme zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Düşük basınçta hidrojenin büyük miktarlarda depolanması böyle bir hidrojen bazlı ekonominin kurulmasında önemli faktörlerden biridir (Fuel Cell Technologies Program). Özellikle, üzerinde kurulu enerji depolama için araçlar kompakt, hafif, güvenli ve uygun fiyatlı olması gerekir. Sıvı hidrojen, yüksek kütleli ve hacimsel olarak hidrojen yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, on-board (yerleşik) depolama için birçok dezavantaj içermektedir. Sıkıştırılmış hidrojen gazının bir alternatifi olarak, 700 bar'lık yüksek basınçlı hidrojen depolama tankları 300 mil menzile sürüş sağlayan bir araç geliştirmişlerdir (Fuel Cell Technologies Program). Daha yüksek hidrojen yoğunluklarına sahip olabilecek daha yüksek basınç altındaki sistemler, güvenlik kaygıları ve lojistik engeller nedeniyle karmaşıktır. Metal hidrürler, metal-organik kafes yapıları, hidrokarbonun hidrojene dönüşümü ve organik maddeler de dâhil olmak üzere diğer depolama malzemeleri ve yöntemleri de kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. (Schlapbach ve Zuttel, 2001; Rosi ve ark., 2003; Deluga ve ark., 2004; Seayad ve Antonelli, 2004; Ferey, 2005; Wang ve

ark., 2005; Orimo ve ark., 2007; Makowski ve ark., 2009; Fuel Cell Technologies Program). Bununla birlikte, aday malzemelerinin birçoğunun hacimsel ve kütlece hidrojen kapasiteleri, taşıma basıncı ve sıcaklık gibi yan ürünlerin geri dönüşümü ve maliyeti gibi değişik gereksinimleri ve pratik gereklilikleri karşılayamamaktadır (Fuel Cell Technologies Program ).

Kimyasal bağlar biçiminde hidrojenin depolanmasını içeren kimyasal hidrojen depolama, fiziksel hidrojen depolamaya göre güvenli alternatiflerden biridir (Eberle ve ark., 2009). Geçmiş yıllarda, katı hal hidrojen depolama malzemelerinin ilgi çekici özelliklerinden olan yüksek hidrojen yoğunluğu ve güvenli olarak depolanması etkenler kimyasal hidrojen depolama malzemeleri için hem umut verici hem de büyük ilgi ve dikkat çekmiştir (Bogdanovic ve Schwickardi, 1997; Chen ve ark., 2002; Eberle ve ark., 2009). Yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip birçok katı hal malzemesi vardır, bununla birlikte, hidrojeni serbest bırakması için gerekli yüksek sıcaklık, yavaş hidrojen salınım kinetiği veya ardışık çevirim bozulması, farklı yükleme / boşaltma lojistiği ve ısı dağıtımı konuları gibi dezavantajları göstermektedir (Grochala ve Edwards, 2004). Bu nedenle, ılımlı koşullar altında, hidrojeni serbest bırakan, güvenli ve etkili sıvı faz hidrojen depolama malzemeleri arayışı ilgi alanı haline gelmiştir. Bu bağlamda, örneğin;  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ve  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  gibi bor bazlı bileşiklerin hidrolizi çok dikkat çekmiştir (Chandra ve Xu, 2006a; Xu ve Chandra, 2006; Stephens ve ark., 2007; Langmi ve McGrady, 2007; Wang ve Kang, 2008; Umegaki ve ark., 2009; Hamilton ve ark., 2009; Jiang ve ark., 2010; Hannauer ve ark., 2011; Demirci ve Miele, 2011). Son zamanlarda, oda sıcaklığında hidrazin hidrat, seçici ayrıştırma tepkimesi ile hidrojen ve azot oluşturması hidrojen taşıyıcı malzemeler açısından umut vericidir (Singh ve ark., 2009; Singh ve Xu, 2009). Buna ek olarak, biyokütle işleminde oluşan ürünlerden olan formik asit (yoğunluğu  $1.22 \text{ g/cm}^3$ ) (w/w), % 4.4 hidrojen içeren, toksik olmayan ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan potansiyel hidrojen depolama malzemeleri arasında gösterilmiştir (Joo, 2008; Loges ve ark., 2010; Grasemann ve Laurenczy, 2012; Boddien ve ark., 2012).

## 1.1. Enerji

Dünyadaki enerji ihtiyacı her geçen gün büyük bir hızla artmaktadır. Avrupa "Dünya Enerji Teknolojisi ve İklim Politikası Görünümü" (WETO), dünya çapında birincil enerji için 2000-2030 dönemi için yıllık ortalama % 1.8'lik bir büyüme oranını öngörmektedir. Artan enerji talebi, büyük oranda sera gazı ve diğer kirleticileri yayan fosil yakıt rezervleri ile karşılanmaktadır. Bu rezervler azalmakta ve giderek daha yüksek maliyet oluşturmaktadır. Şu anda, gelişmekte olan ülkelerde kişi başına düşen CO<sub>2</sub> emisyonu seviyesi büyük sanayi ülkeleri için % 20'dir. Gelişmekte olan ülkeler sanayileştikçe bu değer önemli ölçüde artacaktır. 2030 yılına gelindiğinde, gelişmekte olan ülkelere gelen CO<sub>2</sub> emisyonları dünya CO<sub>2</sub> emisyonlarının yarıdan fazlasını kapsayabilir. Sanayileşmiş ülkeler bunu dengelemek için yeni enerji sistemlerinin geliştirilmesine öncülük etmelidir. Enerji güvenliği önemli ve büyük konulardan bir tanesidir. Fosil yakıt, özellikle de ham petrol, dünyanın birkaç alanı ile sınırlıdır ve tedarik sürekliliğini politik, ekonomik ve çevreyle ilgili faktörler yönetmektedir. Bu faktörler, uçucu maddeleri genellikle yüksek yakıt fiyatlarına zorlamakta, aynı zamanda çevre politikalarında sera gazı ve toksik emisyonlarda azalma yapılmasını talep etmektedir. Yakıt üretimi, iletimi, dağıtımı, enerji dönüşümü ve enerji takımı imalatçıları ile enerji sistemlerinin son kullanıcıları üzerindeki etkisi dâhil olmak üzere tüm enerji yaşam döngüsü dikkate alınarak enerji arzı ve talebine hitap eden tutarlı bir enerji stratejisi gereklidir. Kısa vadede amaç; Avrupa enerji kaynaklarından, özellikle de yenilenebilir enerjilerden daha yüksek enerji verimliliği ve artan arzı sağlamak olmalıdır. Uzun vadede, hidrojen temelli bir ekonominin tüm bu sektörlerde etkili olacağı düşünülmektedir. Teknolojik gelişmeler ışığında, araç ve bileşen üreticileri, ulaşım sağlayıcıları, enerji endüstrisi ve hatta ev sahipleri, alternatif enerji kaynakları ve yakıtları ile daha verimli ve temiz teknolojileri, özellikle de hidrojen ve hidrojen ile çalışan yakıt pillerini ciddi şekilde araştırmaktadır (Hydrogen Energy And Fuel Cells pdf).

## 1.2. Hidrojen Ekonomisi

Hidrojen sentetik bir enerji taşıyıcısıdır. Diğer bazı işlemler tarafından üretilen enerjiyi taşır. Elektrik enerjisi, suyun elektrolizi ile hidrojene aktarılır. Fakat yüksek dereceli elektrik enerjisi sadece hidrojen üretmekle kalmaz, aynı zamanda ortamı sıkıştırmak, nakletmek, aktarmak ya da depolamak için de kullanılmaktadır. Çoğu durumda, elektrik enerjisi doğrudan son kullanıcıya dağıtılır. Dahası, sıvı sentetik hidrokarbonlar da geleceğin genel enerji taşıyıcısı olarak da kullanılabilirler. Baca gazlarında yakalanan biyokütle veya CO<sub>2</sub>'den alınan karbon, yenilenebilir veya nükleer kaynaklardan gelen elektrik enerjisi ile üretilen hidrojen atomlarının taşıyıcısı olabilir. Hidrojenin çevre açısından iyi ve yararlı özellikleri de vardır.

Elbette, hidrojen maliyeti mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Fakat hidrojen ekonomisi yalnızca enerjik bir anlamı olursa kendisini kanıtlayabilir. Aksi takdirde, daha iyi çözümler veya çıkar yolları piyasada hâkimiyet sağlayacaktır. Ayrıca, altyapılar hemen hemen her sentetik sıvı hidrokarbon için mevcutken, hidrojen için tamamen yeni bir dağıtım ağı gerektirir. Saf bir hidrojen ekonomisine geçiş, tüm enerji tedariki ve dağıtım sistemini etkileyecektir. Bu nedenle, bir hidrojen ekonomisinin tüm yönleri, yatırım yapılmadan önce tartışılmalıdır.

Temel soru: Bir hidrojen ekonomisini çalıştırmak için ne kadar enerji gereklidir? Bir hidrojen ekonomisinin temel unsurlarını, saf hidrojeni üretmek, paketlemek, taşımak, depolamak ve aktarmak gibi düşünülmekte ve bu işlevler için tüketilen enerji, verilen hidrojenin enerji içeriğiyle ilişkilendirilmektedir (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

## 1.3. Hidrojenin Özellikleri

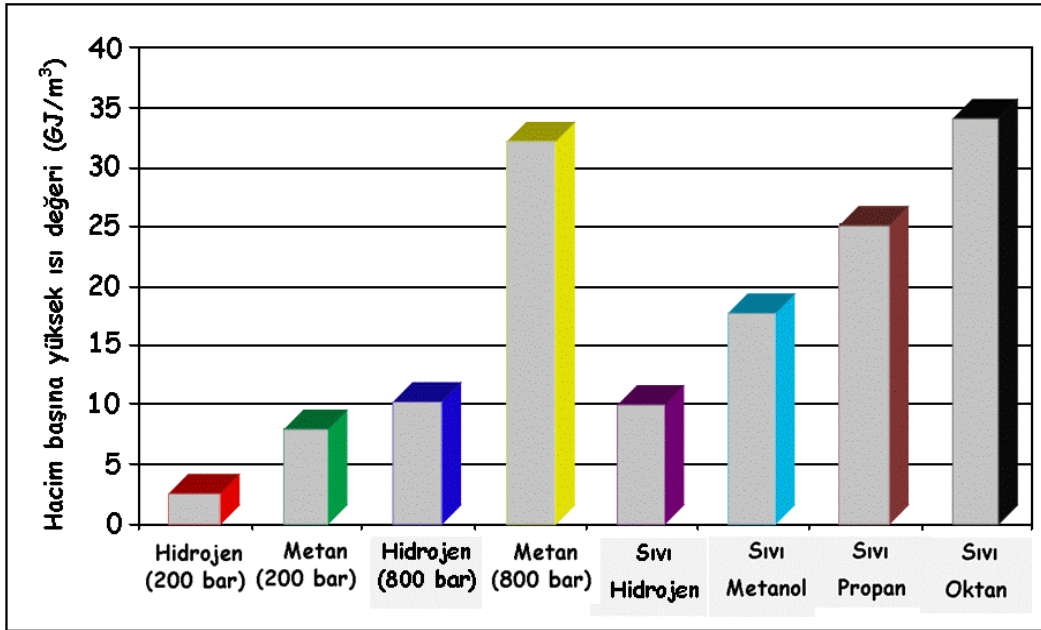
Hidrojenin fiziksel özellikleri iyi bilinmektedir (Aylward ve Findlay, 1999). Tüm atomların en küçüğüdür. Doğalgazı temsil eden metandan yaklaşık 8 kat daha hafiftir. Sonuç olarak, hidrojen en hafif gazdır. Bir yakıt gazının kütlece yüksek ısıtma değeri "HHV" (Probstein ve Hicks, 1982) pratik uygulamalar için çok az önemlidir. Genel olarak, otomotiv uygulamaları için değil yakıt tankları için de mevcut olan hacim sınırlıdır. Aynı zamanda, gelecekte boru hatlarının çapı da arttırılamaz. Bu nedenle, en

pratik değerlendirmelerde yakıt gazlarının enerji içeriğini bir referans hacme dnştrmek daha anlamlıdır. Ayrıca, bu enerji analizi için yüksek ısıtma değeri HHV (oluşum ısısı) kullanılması uygundur, çünkü enerji korunum prensibine (Termodinamiğin 1. Yasası) dayalı yakıtın gerçek enerji içeriğini yansıtır. Buna karşın, düşük ısıtma değeri (LLV) 19. yüzyılda kömür fırınlarının bacalarında korozyon problemleriyle karşı karşıya kalan sülfürik asit ve diğer maddelerin yoğunlaşması nedeniyle oluşan teknik bir standarttır. Hidrojen retimi, oluşma sıcaklığı veya daha yüksek ısıtma değeri tarafından yönetildiğinden, kullanımı da HHV enerji içeriğiyle ilişkilendirilmelidir. Aşağıdaki izelgede hidrojen ve metan için 1 bar ve 25 C'de kütlesel ve hacimsel ısıtma değerleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.1. Enerji taşıyıcı hidrojen ve metan moleküllerinin enerji yoğunlukları

| zellik                       | l birimi       | Hidrojen | Metan |
|-------------------------------|-------------------|----------|-------|
| Yoğunluk (NşA)                | kg/m <sup>3</sup> | 0.09     | 0.72  |
| Kütlesel yüksek ısıtma değeri | MJ/kg             | 142.0    | 55.6  |
| Hacimsel yüksek ısıtma değeri | MJ/m <sup>3</sup> | 12.7     | 40.0  |

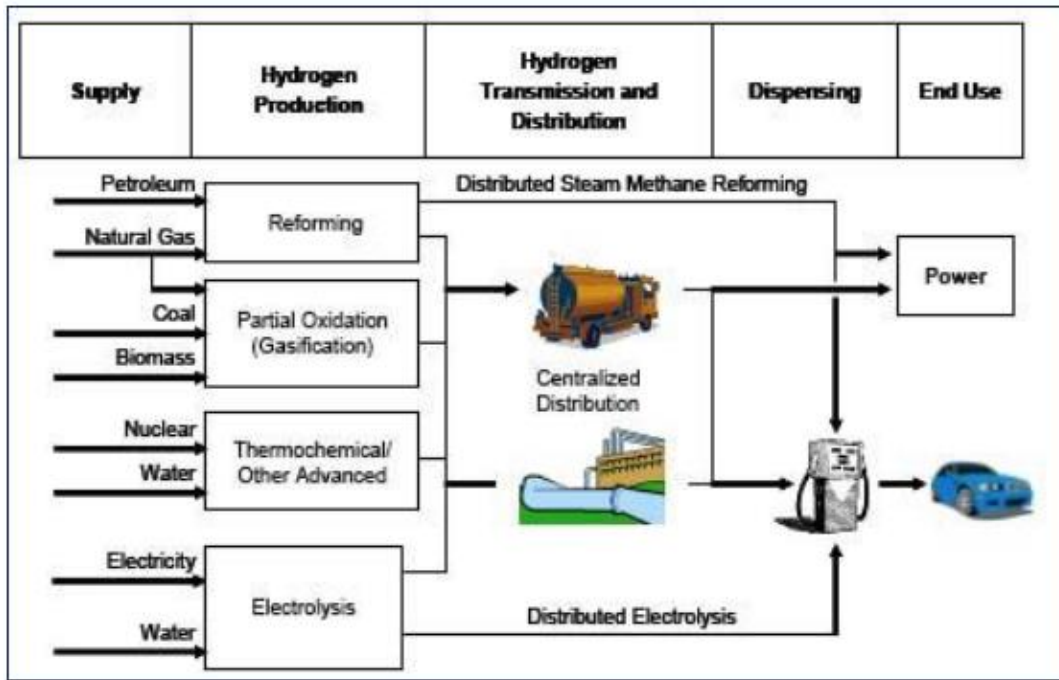
şekil 1.1'de enerji taşıyıcı farklı yakıtların hacimsel HHV enerji yoğunluklarını göstermektedir. Herhangi bir basınç altında, hidrojen gazı açıkça metan (doğalgazı temsil eden), metanol, propan veya oktan (benzini temsil eder) göre hacim başına daha az enerji taşır. 800 bar basınçta gaz halindeki hidrojen, sıvı hidrojenin hacimsel enerji yoğunluğuna ulaşır. Ancak, herhangi bir basınç altında, metan gazı hacimsel enerji yoğunluğu hidrojen gazının hacmini 3.2 katsayısını aşar (ideal olmayan gaz etkilerini ihmal eder). Metanol, propan ve oktan (benzin) gibi yaygın sıvı enerji taşıyıcıları sıvı hidrojeni sırasıyla 1.8 ila 3.4 katsayılarına göre aşmaktadır. Ancak 800 bar ya da sıvı halde, hidrojen yüksek teknoloji basınç tanklarında ya da kriyojenik kaplarda tutulurken, sıvı yakıtlar atmosferik koşullar altında basit kaplarda tutulmalıdır.



Şekil 1.1. Farklı yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

#### 1.4. Hidrojen Üretim Metotları

Moleküler formda hidrojen çok farklı kaynaklardan, çok farklı şekillerde elde edilebilir. Enerji sistemleri bağlamında, hidrojen en iyi enerji taşıyıcısı olarak düşünülür ve elektrik enerjisine yer kabuğundan çektiğimiz fosil yakıtlara kıyasla daha yakındır. Hidrojen, herhangi bir hidrokarbon yakıttan üretilebilir. Çünkü yapıları gereği bu yakıtlar hidrojen içerir. Hidrojen ayrıca çeşitli biyolojik materyallerden ve sudan da üretilebilir. "Su ayırma" işlemine elektroliz denir ve bilinen en eski elektrokimyasal yöntemdir. Hidrojen en doğal olarak doğal gazın buharla değiştirilmesi yoluyla üretilir ancak elektroliz yoluyla ve klor-alkali üretimi gibi bazı endüstriyel yöntemlerin bir yan ürünü olarak da üretilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Hidrojen üretim metotları (EIA, 2008).

#### 1.4.1. Buhar metan reformasyonu yöntemi

Buhar metan reformasyonu (SMR), biyogaz veya depolama gazı gibi doğal gazın veya diğer metan akışının, hidrojen ve karbondioksit üretmek üzere bir katalizör varlığında buhar ile tepkimeye girdiği süreçtir. Doğal gazla çalışırken, buhar metan reformasyonu daha düşük ısıtma değeri bazında hidrojen üretmede yaklaşık olarak %72 verimlidir (U.S. DOE, 2010). Verimlilik, buhar metan reformasyonu (SMR) işlemi sırasında açığa çıkan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için ön işleme, temizleme adımı gerektiren kükürt veya diğer safsızlıkları içeren metan kaynakları ile biraz daha düşük olabilir.

SMR, az miktarda metan (% 2-6), karbonmonoksit (% 7-10) ve karbondioksit (% 6-14) ile birlikte kuru kütle bazında tipik olarak % 70-75 hidrojen içeren zengin bir gaz üretim sürecidir (Hirschenhofer ve ark., 2000). SMR'den gelen hidrojen maliyetleri, ham madde maliyeti, üretim ölçeği ve diğer değişkenler ve mevcut kilogram başına yaklaşık 2-5 \$ arasında değişir (yüksek basınçta teslim edilir ve depolanır) (NAS/NAE, 2004). Gelecekte büyük merkezi üretim ve boru hattı teslimatı temelinde maliyetlerin yaklaşık 1.60 \$ gibi düşük bir maliyetle teslim edildiği ve küçük ölçekli azami

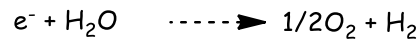
merkeziyetçi üretim için teslim edilen maliyetlerin kilogram başına 2.00-2.50 \$ olacağı öngörülmektedir (NAS/NAE, 2004; EIA, 2008).

#### 1.4.2. Kömür ve diğer hidrokarbonların gazlaştırılması

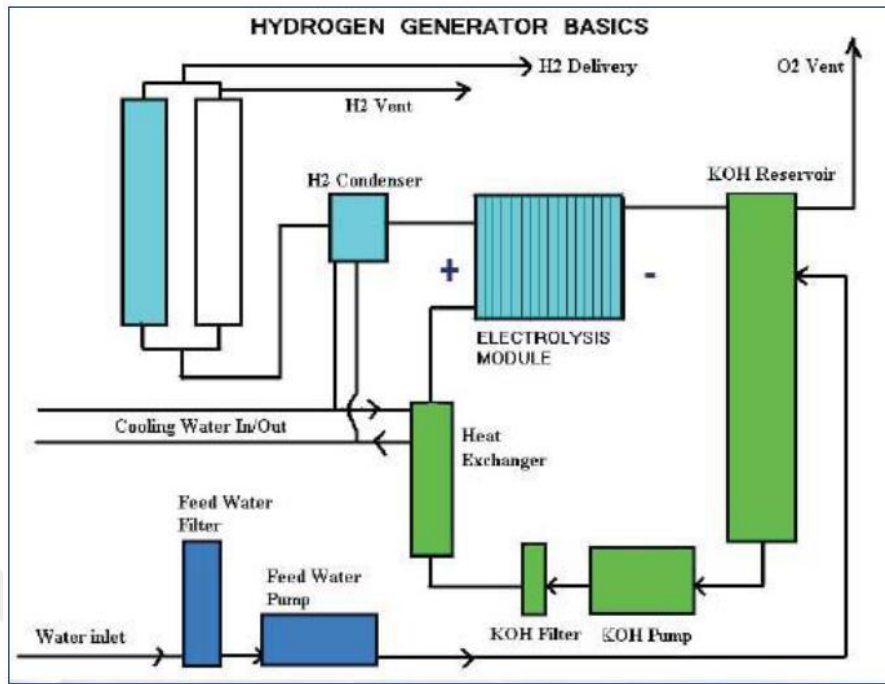
Kısmi oksidasyon yöntemi, daha çok "gazlaştırma" olarak da bilinir. Hidrojen; kömür, ağır artık yağlar ve diğer düşük değerli rafineri ürünleri de dâhil olmak üzere bir dizi hidrokarbon yakıtından üretilir. Hidrokarbon yakıtı, stokiometrik bir orandan daha az oksijen ile tepkimeye sokulur ve 1200-1350 °C sıcaklıkta bir karbonmonoksit ve hidrojen karışımı elde edilir. Hidrojen, günümüzde kilogram başına yaklaşık 2.00-2.50 \$ teslim maliyetiyle kömür gazlaştırma yöntemiyle üretilir (NAS/NAE, 2004). Hidrojen, oksijen olmadan piroliz esaslı hidrokarbon gazlaştırma yöntemleri ile üretilir ve tahmin edilen maliyetler ile benzer şekildedir (NAS/NAE, 2004).

#### 1.4.3. Suyun elektrolizi

Elektroliz; su moleküllerinin elektriği ve elektrolizör cihazını kullanarak doğrudan hidrojen ve oksijen moleküllerine bölünmesi sürecidir. Elektroliz tepkimesinin tamamı:



İki yaygın elektroliz cihazı türü alkalidir. Bunlardan ilki potasyum hidroksit diğeri ise elektrolit kullanılması) ve PEM (katı bir polimer membran elektrolit kullanılması). Bir alkalın elektroliz sisteminin bir şeması verilmektedir. Şekil 1.3'te gösterilen elektroliz ünitesinde, yan ürün olarak saf hidrojen ile birlikte saf oksijen üretilir. Oksijen, bundan sonra sera üretiminde oksijen içeriğini zenginleştirmek gibi amaçlar için kullanılabilir.



Şekil 1.3. Alkali elektroliz işlemiyle hidrojen üretimi (<http://www.teledyne.com/>).

Hidrojen, şebeke elektriği, güneş fotovoltaik (PV), rüzgâr enerjisi, hidroelektrik veya nükleer güç dâhil olmak üzere herhangi bir elektrik kaynağından elektroliz yoluyla üretilir. Elektroliz şu anda, elektrolizör başına birkaç kW ila 2.000 kW arasında değişen ölçeklerde yapılmaktadır. Ulusal Bilimler Akademisi / Mühendislik ve ABD Enerji Bakanlığı tarafından tahmin edilen maliyet aralıklarına dayanarak, ABD'de mevcut elektriksel elektroliz, günümüzdeki maliyet yaklaşık kg başına 6-7 \$ iken bu maliyeti kg başına 4 dolara üretmeyi hedeflemiştir. Rüzgâr elektroliz türevli hidrojen şu anda kg başına yaklaşık 7-11 \$ mal olacak iken gelecekteki potansiyel olarak rüzgâr enerjisi sisteminden üretimin tüm maliyetleri de dâhil olmak üzere kg başına 3-4 \$ maliyete sahip olması beklenmektedir. Güneş enerjisi hidrojeni şu anda kg başına 10-30 \$ düzeyinde ve daha pahalı olacak gelecek maliyeti muhtemel olarak tahmin edilen kg başına 3-4 dolar olarak öngörülmektedir (NAS/NAE, 2004; EIA, 2008).

#### 1.4.4. Biyokütleden hidrojen eldesi

Biyokütle dönüştürme teknolojileri; termokimyasal ve biyokimyasal süreçler olarak ayrılmaktadır. Termokimyasal işlemler; daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilirdikleri ve bu nedenle daha yüksek tepkime hızları elde ettikleri için daha ucuz olma eğilimindedir. "Syngas" (hidrojen ve karbonmonoksit karışımı) olarak bilinen hidrojenden zengin bir gaz akımı üretmek için gazlaştırma ya da pirolizi (oksijen olmadan ısıtma biyokütlesi) içerirler. Geniş biyokütle çeşitlerinden yararlanılmaktadır.

Buna karşılık, enzim temelli biyokimyasal "digester" tipi işlemler şu anda ağırlıklı olarak ıslak, şeker bazlı besleme stoğu ile sınırlıdır. Ancak süreç teknikleri ve sistemlerinde devam eden iyileştirmelerle birlikte gelecekte selülozik hammaddeleri içerebilir. Orta ölçekli üretim aralığında ve tanker kamyonuyla sıvı dağıtımında, mevcut biyokütle kaynaklı hidrojen maliyeti, kilogram başına 5-7 \$ aralığında olacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte, daha büyük üretim ölçeklerinde ve boru hattı teslimatıyla birleşince, kg başına 1.50-3.50 \$ gibi düşük maliyetler düşünüldüğünde bu enerjiye olan güven daha da artacaktır. Biyokütle piroliz başka bir üretim seçeneği de, teslim edilen hidrojenin düşük maliyetli olmasını ve fabrika hacminde maliyetlerin, kilogram başına yaklaşık 1 \$ gibi düşük bir seviyede, bununla birlikte uzun vadede büyük ölçekli üretim ve boru hattı teslimiyle mümkün olmasını sağlıyor (NAS/NAE, 2004). Ancak, pirolizin bu maliyetlere yaklaşması için geniş ölçekli üretim gerektirdiğini ve bunun ticari bir ölçekte henüz gerçekleştirilmediğini belirtmek önemlidir. Katalizör materyalinde yüksek miktarda yıpranmayı önleyen "akışkanlaştırılabilir" katalizörlerin ana araştırma alanına odaklanarak, 2015 yılına kadar benzin ile rekabet edebilecek maliyetlerle, 2010 yılında kg başına 2.90 dolarlık bir bitki maliyeti elde etmek için daha kısa vadeli bir çaba sarf edilmektedir (Magrini-Bair ve ark., 2003).

#### 1.4.5. Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri

Erimiş karbonat (MCFC) veya katı oksit (SOFC) teknolojisine dayanan yüksek sıcaklık yakıt pilleri, doğrudan metan üzerinde yeterince ve yüksek sıcaklıklarda çalışır. Bu, bazen "dâhili reform" olarak adlandırılır. Dolayısıyla, MCFC ve SOFC sistemleri, proton değişim membranı (PEM) ve fosforik asit (PAFC) sistemleri gibi saf veya nispeten saf bir hidrojen akımına ihtiyaç duymaz, doğrudan doğal gaz, biyogaz veya depolama gazı üzerinde çalışabilmektedir. Ayrıca, bu sistemler ilave bir yakıt olarak beslenerek ve daha sonra hidrojen zengin "anot kuyruk gazını" yakıt hücresinden saflaştırılmış hidrojen içine arıtılır ve yan ürün olarak ilave saflaştırılmış hidrojen üretmek üzere tasarlanabilir (örneğin bir araç yakıt olarak)

Metanın kaynağına bağlı olarak metan akımının bir miktar temizlenmesi gerekebilir. Chico, California'daki Sierra Nevada Bira Fabrikası gibi projeler, doğal gaz ve bira atıksu arıtımı digester gazı karışımı ile çalışan MCFC sistemlerini başarıyla uygulamıştır (<https://tr.scribd.com/document/162700209/CESA-Lipman-H2-Prod-Storage>).

#### 1.4.6. Diğer hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen; yosunlardan, doğrudan güneş elektrokimyasal yöntemleri ve çeşitli nükleer güç destekli yollarda dâhil olmak üzere diğer araçlarla üretilir (Lipman, 2004). Bununla birlikte, bu alanların bazılarında son yıllarda önemli ilerlemeler kaydedilmiş olup, bazıları yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretmek için gelecekte daha az enerji kaybı ve potansiyel olarak düşük maliyetle ve şu anda sanayi tipinden daha az GHG emisyonu üretmek için umut vadeden fırsatlar gibi görünmektedir (<https://tr.scribd.com/document/162700209/CESA-Lipman-H2-Prod-Storage>).

## 1.5. Hidrojenin Depolanması

### 1.5.1. Hidrojenin sıkıştırılması

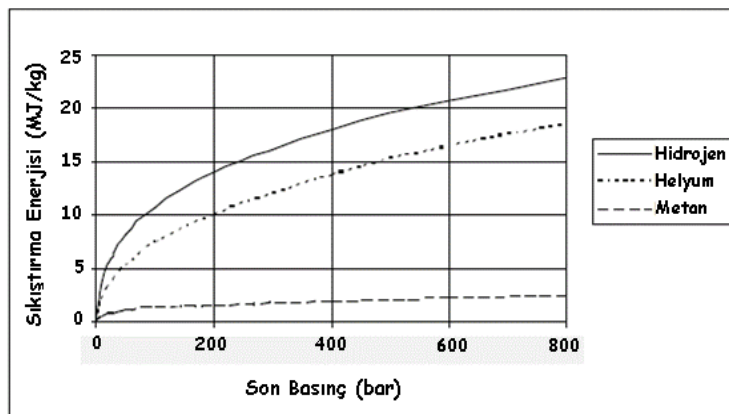
Gazları sıkıştırmak için enerji gereklidir. Sıkıştırma işlemi termodinamik sıkıştırma işlemine bağlıdır. İdeal izotermal sıkıştırma gerçekleştirilemiyor. Adyatik sıkıştırma denklemiyle

$$W = \left[ \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right] P_0 V_0 \left[ \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]$$

|                      |                      |                                          |
|----------------------|----------------------|------------------------------------------|
| <b>W</b>             | [J/kg]               | (Özel sıkıştırma çalışması)              |
| <b>P<sub>0</sub></b> | [Pa]                 | (başlangıç basıncı)                      |
| <b>P<sub>1</sub></b> | [Pa]                 | (Son basınç)                             |
| <b>V<sub>0</sub></b> | [m <sup>3</sup> /kg] | (Başlangıçtaki özgül hacim)              |
| <b>?</b>             | [-]                  | (Özel ısıtma oranı, adyabatik katsayısı) |

İdeal gazlar için termodinamik işlemi daha yakından tanımlar (E. Schmidt, 1975; Kenneth ve roland, 1993). Sıkıştırma işlemi gazın niteliğine bağlıdır. Bu durum, Şekil 1.4'te hidrojenin helyum ve metan ile karşılaştırması şeklinde gösterilmiştir.

|                          |                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> ? = 1.41  | V <sub>0</sub> = 11.11 m <sup>3</sup> /kg |
| He ? = 1.66              | V <sub>0</sub> = 5.56 m <sup>3</sup> /kg  |
| CH <sub>4</sub> ? = 1.31 | V <sub>0</sub> = 1.39 m <sup>3</sup> / kg |



Şekil 1.4. Hidrojen, helyum ve metan için adyabatik sıkıştırma çalışmaları (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

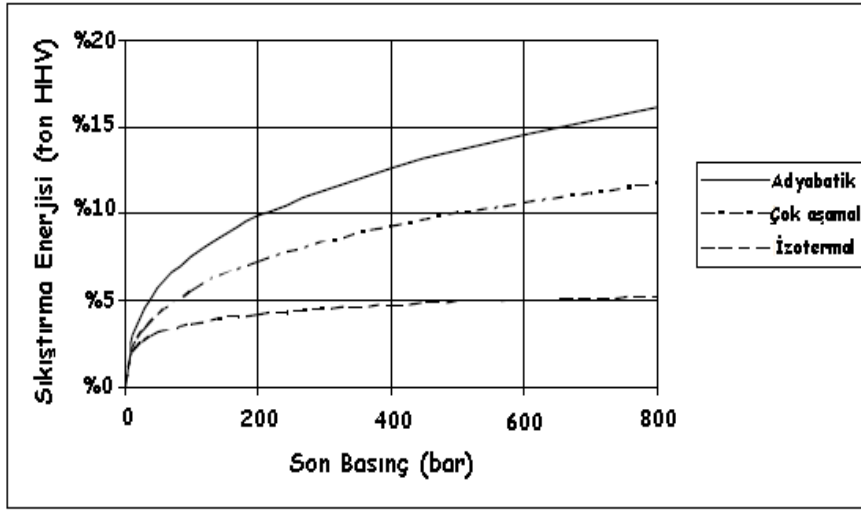
Atmosferik koşullardan (1 bar = 100.000 Pa) daha yüksek basınçlara kadar monoatomik helyum, diatomik hidrojen ve beş atomlu metanın adyabatik sıkıştırmasıyla tüketilen enerji Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Açıktır ki, metana göre hidrojeni sıkıştırmak için kilogram başına daha fazla enerji gerekmektedir.

İzotermal sıkıştırma daha basit bir denklemi izlemektedir:

$$W = P_0 V_0 \ln(P_1/P_0)$$

Aynı sonuç suyun basınç elektrolizi için Nernst denkleminden türetilmiştir. Her iki durumda da sıkıştırma işlemi, hidrojen gazının som durumdaki ve başlangıçtaki enerji durumu arasındaki farktır.

Şekil 1.5'te hidrojenin adyabatik ve izotermal ideal-gaz sıkıştırması arasındaki farkı göstermektedir. Arasöğütücü özelliğine sahip çok kademeli kompresörler bu iki sınırlama eğrisi arasında çalışırlar. Ayrıca, hidrojen sıkıştırma ısını soğutucu duvarlara kolayca geçirir, böylece izotermal koşullara yaklaşır. Hidrojen kompresörlerinin önde gelen üreticisi (<https://www.burckhardtcompression.com/>) tarafından sağlanan rakamlar, hidrojenin sıkıştırılmasına yatırılan enerjinin yüksek ısıtma değerinin (HHV) yaklaşık % 7,2'sini göstermektedir. Bu sayı 1 ila 200 bar arasındaki saatte 1,000 kg hidrojen basıncının 5 basamaklı sıkıştırılması ile ilgilidir. Son basınç 800 bar için sıkıştırma enerjisi gereksinimleri, hidrojenin enerji içeriğinin yaklaşık % 13'ü kadar olacaktır. Bu analiz, güç kaynağı sistemindeki elektrik kayıplarını içermez.



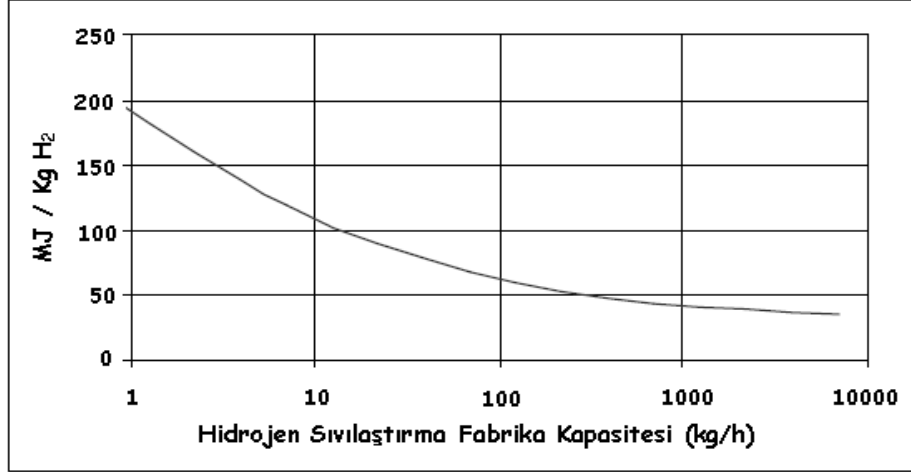
Şekil 1.5. Hidrojenin kendi başına sıkıştırılması için gerekli olan enerji yüksek ısıtma değeri HHV (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

### 1.5.2. Hidrojenin sıvılaştırılması

Sıvılaştırmayla hidrojeni kompakt hale getirmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Teorik olarak, hidrojenin atmosfer basıncı altında yoğunlaşması için hidrojeni 20 K'e (-253 °C) ve bir başka 0.46 MJ/kg'a kadar soğutmak için sadece 3.6 MJ/kg kaldırılmalıdır. İşlem sırasında oda sıcaklığı hidrojen gazı yaklaşık 4 MJ/kg'dır, 142 MJ/kg'lık enerji içeriğine kıyasla azdır. Fakat kriyojenik soğutma, ısı motorlarının yasalarına uymayan Carnot döngüleri ve fiziksel etkileri (örneğin Joule-Thomson olayı) içeren karmaşık bir süreçtir. Bununla birlikte, Carnot verimliliği, yukarıdaki işlem analizi için referans olarak kullanılır. Oda sıcaklığı ( $T_R = 25\text{ °C} = 298\text{ K}$ ) ve sıvı hidrojen sıcaklığı ( $T_L = -253\text{ °C} = 20\text{ K}$ ) arasındaki soğutma için,

$\eta_C = T_L / (T_R - T_L) = 20\text{ K} / (298\text{ K} - 20\text{ K}) = 0.072\%$  7'lik bir Carnot verimliliği elde edilir. Kabul edilen tek aşamalı Carnot tipi soğutma işlemi, hidrojenin HHV enerji içeriğinin en az 57 MJ / kg veya % 40'ını tüketir. Bu basit analiz, çok kademeli soğutma sürecinde mekanik, termal, akışla ilgili veya elektriksel kayıpları içermez. Fakat akıllı süreç tasarımı ile Carnot sınırlamaları kısmen kaldırılabilir. Ancak sıvılaştırma tesisinin enerji tüketiminin alt sınırı, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek ısıtma değerinin % 30'unun çok altına düşmemektedir.

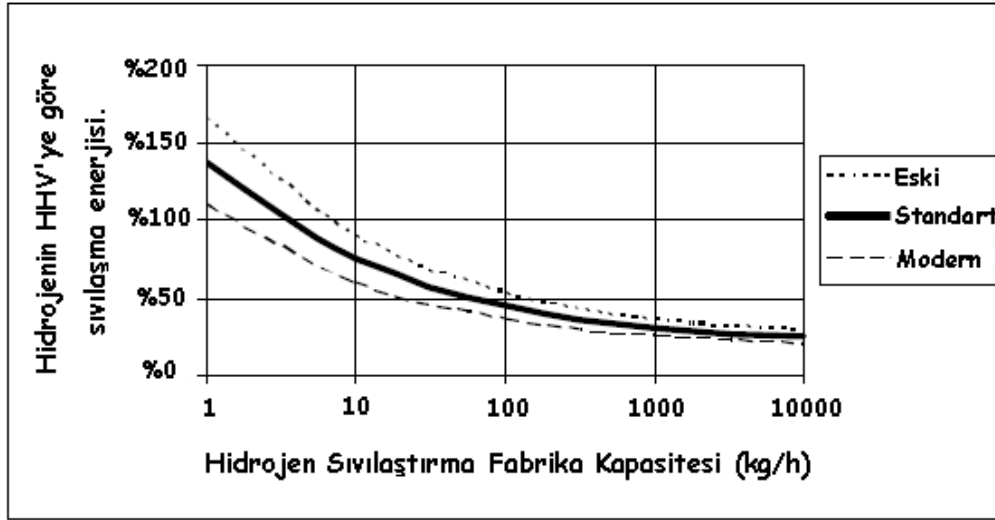
Karmaşık, çok aşamalı sıvılaştırma işlemlerinin teorik bir analizi zordur, mevcut hidrojen sıvılaştırma tesislerinin enerji tüketimini sunulmaktadır ([http://www.linde-engineering.com/en/about\\_linde\\_engineering/linde\\_engineering\\_locations/linde\\_kryotechnik/index.html](http://www.linde-engineering.com/en/about_linde_engineering/linde_engineering_locations/linde_kryotechnik/index.html)).



Şekil 1.6. İşletme büyüklüğünün ve süreç optimizasyonunun bir fonksiyonu olarak 1 kg hidrojeni sıvılaştırmak için tipik enerji gereksinimleri (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

Bu derleme aşağıdakileri açığa çıkarmaktadır. Küçük (10 kg/h) sıvılaştırma tesislerinde yaklaşık 100 MJ/kg, 1000 kg/saat veya daha fazla kapasiteli büyük tesisler ise her kg sıvılaştırılmış hidrojen için yaklaşık 40 MJ elektrik enerjisi tüketir. 1 ila 10.000 kg/s kapasite arasındaki malzemeler için gerçek sıvılaştırma enerji tüketimi Şekil 1.6'da gösterilmektedir. Spesifik enerji girişi tesis boyutuyla birlikte azalır, ancak kg H<sub>2</sub> başına en az 40 MJ kalır.

Şekil 1.7'de gerekli enerji girişi ile hidrojenin yüksek ısıtma değeri (HHV) karşılaştırılmıştır. Küçük sıvılaştırma tesisleri için hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji gazın HHV'sını aşabilir. Ancak, en büyük tesisler (10,000 kg/s) bile olsa, sıvılaştırma işlemi için HHV enerjisinin en az % 30'u gereklidir.



Şekil 1.7. Hidrojenin HHV'sine kıyasla 1 kg hidrojeni sıvılaştırmak için mevcut enerji ihtiyacı (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

### 1.5.3. Hidrürlerde hidrojenin fiziksel depolanması

Şu anda,  $\text{LaNi}_5$  veya  $\text{ZrCr}_2$  gibi özel alaşımların süngerimsi matrislerinde hidrojenin depolanması için fiziksel (örneğin, metal hidrürler üzerindeki adsorpsiyon) bir değerlendirme yapılabilir. Hidrojen, fiziksel/kimyasal adsorpsiyonla veya diğer bir deyişle, hidrojen atomları ile depolama alaşımları arasında mükemmel bir bağ olmadan çok yakın bir yerde depolanır. Bir hidrojen saklama kabına doldurulduğunda ısı açığa çıkar. Düşük basınçta hidrojenin salınması, hidrojen serbest bırakma oranına orantılı olan bir ısı akışı tarafından yönlendirilir. Metal hidrürler, sıvı hidrojeni  $70 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ 'e kıyasla sadece  $55\text{-}60 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  civarında depolanmaktadır. Fakat bir metre küp metanolde 100 kg hidrojen bulunur (Winterand ve Nitsch, 1988).

Enerji dengesi genel terimlerle tanımlanacaktır. Yine, hidrojen üretmek ve sıkıştırmak için enerji gereklidir. Bu enerji girdilerinin bazıları atık ısı biçiminde kaybolmaktadır. Hidrojen serbest bırakıldığında ısı eklenmelidir. Küçük serbest bırakma oranları ve çevreyle verimli bir ısı değişimi için tasarlanmış kaplar için ek bir ısıya gerek yoktur. Ayrıca, yakıt hücresindeki atık ısı, hidrojen depolama kutusunun ısıtılması için kullanılabilir.

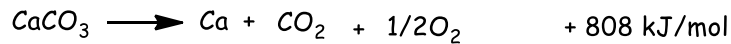
Ağır metal hidrit kutularının taşıma enerjisini değerlendirmek istenebilir. Küçük bir 230 g metal hidrit kutusunda iki gram hidrojen bile depolanamaz. Bu, bu tip hidrojen depolanması otomotiv uygulamaları için pratik olmayan bir hale getirir.

Fakat fiziksel metal hidrürlerde hidrojenin depolanması için gereken enerji, az ya da çok hidrojen üretmek ve 30 bar basınca kadar sıkıştırmak için gereken enerjiyle sınırlıdır. Fiziksel metal hidrürlerde müşteriye verilen hidrojenin enerji maliyeti böylece 200 bar basınçta çıkan sıkıştırılmış hidrojen gazından daha düşüktür.

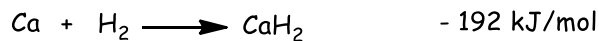
#### 1.5.4. Hidrürlerde hidrojenin kimyasal depolanması

Hidrojen ayrıca kimyasal olarak alkali metal hidrürlerde depolanabilir. LiH, NaH, KH, CaH<sub>2</sub> gibi alkali grupta birçok seçenek vardır. Ancak LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> veya NaAlH<sub>4</sub> gibi karmaşık ikili hidrit bileşikler de ilgi çekicidir ve hidrojen kaynağı olarak önerilmiştir. Bu bileşiklerin hiçbiri doğada bulunamaz. Hepsi metaller ve hidrojenden sentezlenmektedir.

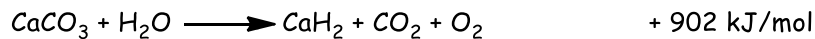
Kalsiyum hidrid (CaH<sub>2</sub>) kristali düşünülürse bileşik saf kalsiyum metali 480°C'de saf hidrojenin tepkimesinden üretilir. Kalsiyumun kalsiyum karbonattan (kireç taşı) ve hidrojenden sudan alınması için aşağıdaki endotermik işlemlerle enerji elde edilir.



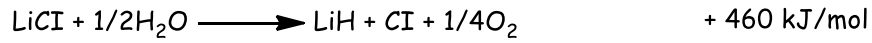
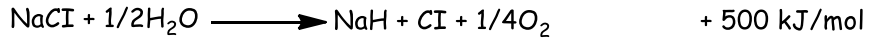
İki element, ekzotermik bir işlemle 480 °C'de birleştirildiğinde, enerji bir kısmı geri kazanılır.



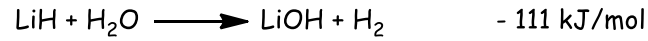
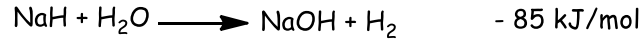
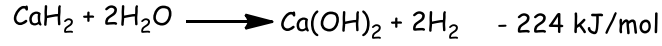
Üç denklem net tepkimede birleştirilir.



Benzer şekilde, bir NaCl veya LiCl'den NaH ve LiH elde edilir ve malzeme daha sonra hidrojen altında oda sıcaklığına soğutulur, öğütülür ve hava geçirmez kaplarda paketlenir.



Hidrürler, ısı ve hidrojen salınımı altında su ile birlikte tepkimeye girer.

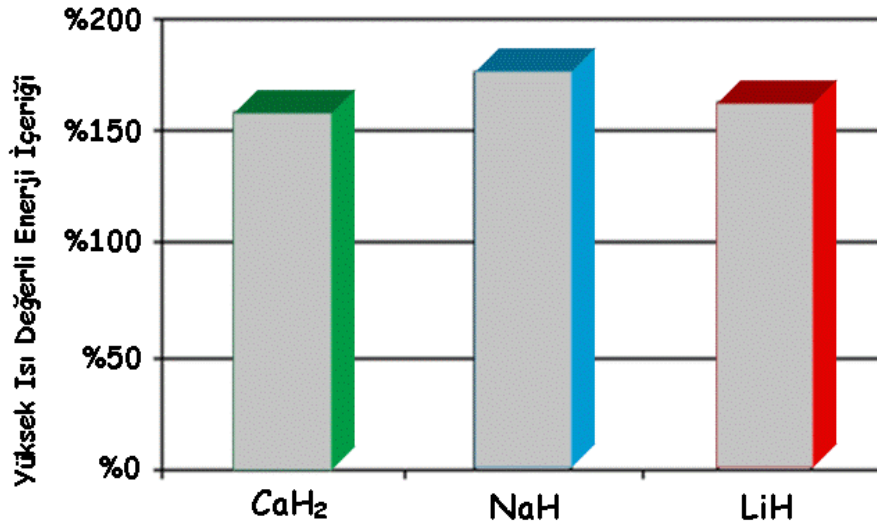


Aslında, hidridlerin su ile tepkimesi, hidridin kendisinde bulunan hidrojeni iki kat üretir. Görünüşe göre, hidroksit hidriti yükseltgerken, suyu indirger. Oluşturulan ısı, soğutma esnasında uzaklaştırılmış ve çoğu durumda kaybedilmiştir.

Çizelge 1.2. Üç örnek hidrür için enerji dengeleri diyagramı.

| Hidrit Üretimi                             | Ölçü Birimi | Ca-Hidrit<br>CaCO <sub>3</sub> | Na-Hidrit<br>NaCl | Li-Hidrit<br>LiCl |
|--------------------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| Hidrit yapmak için gereken enerji          | kJ/mol      | 902                            | 500               | 460               |
| Hidritten serbest bırakılan hidrojen       | mol/mol     | 2                              | 1                 | 1                 |
| Hidrojen Üretimi                           | g/mol       | 4                              | 2                 | 2                 |
| Enerji / H <sub>2</sub>                    | kJ/g        | 225                            | 250               | 230               |
| Hidrojenin yüksek sıcaklık değeri          | MJ/kg       | 142                            | 142               | 142               |
| Hidrojen enerjisi / Yüksek sıcaklık değeri | -           | 1.59                           | 1.76              | 1.62              |

Bu analizin sonuçları Çizelge 1.2’de sunulmaktadır. Su, NaCl ve LiCl’ün elektrolitik dekompozisyonuyla ilgili enerji kayıpları dikkate alınmamıştır.



Şekil 1.8. Serbest kalan hidrojenin HHV içeriğine göre hidrürler üretmek için gerekli enerji (Energy and the Hydrogen Economy pdf).

Kalsiyumlanmış hidrojenin HHV enerji içeriğinin en az % 160'ı hidrürleri üretmek için yatırılmalıdır. Bu nedenle, alkali metal hidrürlerdeki hidrojenin kimyasal ambalajlanması, sınırlı sayıda pratik uygulama için bir çözüm olarak kalacaktır. Giriş enerjisinin en az % 60'ı süreçte kaybolur.

## 1.6. Katı ve Sıvı Hidrojen Depolayıcı Malzemeler

### 1.6.1. Sıvı faz kimyasal hidrojen depolama: Ortam koşullarında katalitik hidrojen üretimi

Artan yaşam standartları ve artan nüfus nedeniyle dünyanın enerji tüketimi önemli derecede artmaktadır. Bu artan enerji talebi, enerji üretim kapasitesinde muazzam bir büyüme, daha güvenli ve çeşitlendirilmiş enerji kaynakları ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için başarılı bir strateji gerektirmektedir. Çeşitli alternatif enerji stratejileri arasında olan hidrojen, dünya çapında temiz yakıt ve temel taşıyıcı olarak kabul gören hidrojen yakıt hücresi araçlar ve taşınabilir elektronikler gibi kullanımlara güvenli ve temiz bir enerji sağlamaktadır (Zuttel ve ark, 2008).

Araç uygulamaları ve araç dışı kullanımlar, hidrojeni güvenli ve etkili bir şekilde depolayan ve salabilen hidrojen depolama malzemelerini keşfetmek için bilimsel bir

çaba gerektirmektedir. Son yıllarda metal hidrürler (Schlapbach ve Züttel, 2001; Orimo ve ark., 2007), metal organik kafes yapılar (MOF'lar), (Rosi ve ark., 2003; van den Berg ve Arean, 2008), hidrokarbonlar (Deluga ve ark., 2004) ve diğer organik maddeler (Makowski ve ark., 2009) gibi hidrojen depolama malzemeleri hakkında çok sayıda çalışmaya kaynakçada rastlanmaktadır. Bununla birlikte, bu malzemelerin hiçbirisi, hacimsel ve kütleli hidrojen kapasiteleri, basınç ve sıcaklık, yan ürünlerin geri dönüşümü, maliyetler ve taşımacılık gibi gerekli tüm gereksinimleri karşılayacak şekilde gösterilmemiştir.

Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden yüksek hidrojen içeriğine bağlı olarak hidrojenin katı hal depolamasında büyük bir gelişme sağlanması beklenmektedir (Bogdanovic ve Schwickardi, 1997; Chen ve ark., 2002). Bununla birlikte, pratik kullanıma yönelik birtakım sınırlamalar bulunmaktadır. Bu nedenle, hidrojeni ılımlı koşullar altında uygun bir şekilde serbest bırakmak için etkin sıvı-faz hidrojen depolama malzemeleri aramak sürekli arzu edilmektedir. Li/NaBH<sub>4</sub> ve NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> gibi sulu bor ve azot bazlı bileşiklerin hidrolizi çok ilgi görmüştür (Xu ve Chandra, 2007; Stephens ve ark., 2007; Langmi ve McGrady, 2007; Wang ve Kang, 2008; Umegaki ve ark., 2009; Hamilton ve ark., 2009). Son zamanlarda, ağırlıkça % 8.0'e kadar yüksek bir hidrojen içeriğine sahip olan hidrazinin hidrar (H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), depolama ve taşıma için umut verici bir hidrojen taşıyıcısı olduğu gösterilmiş ve oda sıcaklığında hidrojen ve azota seçici olarak ayrıştırılmıştır (Singh ve ark., 2009; Singh ve Xu, 2009). Ek olarak, ağırlıkça % 4.4 hidrojen ihtiva eden formik asitin de (HCOOH) diğer substratlara kıyasla çevreye duyarlı, biyolojik olarak iyi huya sahip ve umut verici bir hidrojen depolama malzemesi olduğu ortaya konulmuştur (Joo, 2008; Boddien ve ark., 2008; Fellay ve ark., 2008; Loges ve ark., 2008).

Bu sıvı faz hidrojen depolama malzemelerinden hidrojen üretimi üzerine araştırmalar devam etmekte ve sözkonusu malzemelerin avantaj ve dezavantajları tartışılmaktadır.

### 1.6.2. Kimyasal hidrojen depolamada hidrürler ve boranlar

Son on yılda, kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin bu kategori içinde düşen yoğunluğu yüksek hidrojen sayesinde (GHSCs) yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi elde etmek için sağlam bir yaklaşım olduğu gösterilmiştir (Sartbaeva ve ark., 2008; Eberle ve ark., 2009; Yang ve ark., 2010). En etkili depolama kriterleri (otomotiv uygulamaları), 2015 yılına kadar ağırlıkça % 5.5 (ya da malzeme bazlı ise yaklaşık % 11) oranında kütlece hidrojen depolama kapasitesi (GHSC) kazanma beklentisi olduğundan, bu daha da önemli hale gelmiştir (<http://www.eere.energy.gov>; Demirci ve Miele, 2011). Buna göre, periyodik tablonun 2. ve 3. satırlarından hafif elementlerden yapılmış çok sayıda büyük bileşik ortaya çıkmıştır. Bor ( $10.8 \text{ g mol}^{-1}$ ) bu amaçla kullanılan merkez atomlardan biridir.

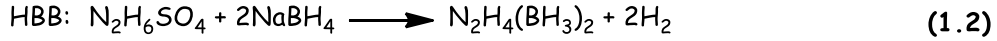
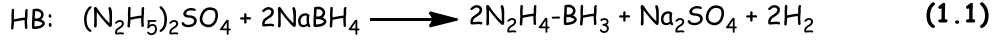
Lityum borhidrür  $\text{LiBH}_4$  (ağırlıkça % 18.5 H) ve sodyum borhidrür  $\text{NaBH}_4$  (% 10.8 H) gibi borhidrürler ve amonyak-boran  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (AB; % 19.6 ağırlık% H) gibi boranlar, 2000'li yıllardan beri dikkatleri üzerine çekmiştir. 1990'ların sonunda araştırılmış borhidrür bileşiklerinin, düşük etkin depolama kapasiteleri, yan ürünlerin geri dönüşümü ve maliyeti (Demirci ve Miele, 2010; Fakioglu ve ark., 2004; Demirci ve ark., 2009) gibi sorunlar nedeniyle boranlar 2000'li yılların ortalarından sonra daha dikkate değer bulunmuştur. Bu bağlamda, hafif deneysel şartlar altında en yüksek saf  $\text{H}_2$  miktarını serbest bırakması ile kendini ispat eden AB olmuştur. AB'den  $\text{H}_2$  salınımı; hidrolitik dehidrojenasyon, termolitik dehidrojenasyon ve susuz ortamda dehidrojenasyon veya dehidroketenlenme ile sağlanır. Hidroliz, oda sıcaklığında gerçekleşir. Ancak  $\text{NH}_3$  grubunda depolanan hidrojen, bu koşullar altında ve istenmeyen  $\text{NH}_3$  salımı ile kurtarılamadığından, düşük malzeme temelli net yüksek kütlece hidrojen depolama kapasitesinden yoksundur. Termoliz ile ilgili olarak dehidrojenasyon sıcaklığı, nano sınırlandırma, dağılma, kataliz, kimyasal modifikasyon ile önemli ölçüde düşürülebilir. Ancak sanayide halen AB'nin işlem sıcaklığı, kinetiği,  $\text{H}_2$ 'nin saflığı akış veya malzeme temelli kütlece hidrojen depolama kapasiteli GHSC'ler ile ilgili sorunlardan yoksun olduğu gösterilmektedir (Peng ve Chen, 2008; Heldebrant ve ark., 2008; Hamilton ve Baker, 2009; Demirci ve Miele, 2009; Guo ve ark., 2010; Staubitz ve ark., 2010; Sanyal ve ark., 2011).

### 1.7. Hidrazin-Boran

Hidrojen depolanmasında en umut verici maddelerden biri, amonyak-boran (AB) gibi görünmektedir (Stephens ve ark., 2007; Marder., 2007 ). AB, bir azota bağlanmış üç hidrojen (H-) ve üç protik (H+) atom ile bir bor atomundan oluşan ağırlıkça % 19,6 kütlece hidrojen depolama kapasitesine sahip bir Lewis asit-baz kompleksi olarak ifade edilmektedir. AB'dan hidrojeni serbest bırakmanın çeşitli yolları vardır: Bunlar bir önceki başlıkta da ifade edildiği gibi solvoliz (Xu ve Chandra., 2006; Clark ve ark., 2007; Diwan ve ark., 2008), iyonik sıvılardaki dehidrobağlanma (Bluhm ve ark., 2006) veya organik çözücülerdeki dehidroketenlenme (Denney ve ark., 2006; Stephens ve ark., 2007) ve katı haldeki maddenin termal bozunması (Hu ve ark., 1978; Sit ve ark., 1987; Bowden ve ark., 2008) şeklinde sıralanabilir. Katı haldeki AB'den hidrojen salınımı nispeten yavaştır ve çok az hidrojen salınan uzun bir giriş periyodu içerir. Tepkimenin yan ürünleri, bir yakıt hücresi ile birleşmesi halinde istenmeyen uçucu borazinleri içerir. Maddenin hidrojen salınımı esnasında köpürmesi teknik açıdan zorluklara neden olur. Araştırmacılar, kimyasal hidrojen depolamada yüksek potansiyele sahip olabilecek yeni malzemelerin bulunmasına yönelik çalışmalar yürütmektedir. Bu amaçla hidrazin-boran,  $N_2H_4BH_3$  (HB; % 15.4 ağırlıkça % H) 2009'da yeniden keşfedilmiş (Hugle ve ark., 2009; Mebs ve ark., 2010) ve bugün yeni bir kimyasal hidrojen depolama malzemesi olarak karşımıza çıkmıştır. AB'nin aksine HB'nin, hidritik olanlardan farklı bir takım protik hidrojenlere sahip olduğuna dikkat çekilmiştir. Yeniden keşfedilmişti çünkü HB ile ilgili ilk rapor 1961'de Goubeau ve Ricker'in ilk sentezi yayınladığı bir piroliz çalışmasına dayanıyordu (Goubeau ve Ricker, 1961). Daha sonra sentez, termal ayrışma ve  $H_2$  üreten sistemlere odaklanan 1960'lı yıllarda çeşitli çalışmalar yapıldı (Gunderloy Jr, 1963; 1967; Gunderloy Jr. ve Park, 1968; Bratton ve Reynolds, 1968; Edwards, 1969). HB uzun bir süre unutulmuş, (Vinh-Son ve ark., 2009; Mebs ve ark., 2010; Vinh-Son ve ark., 2011), gözenekli bor nitrürün öncüsü olarak ya da bir indirgeyici ajan olarak bazı çalışmalarda kullanılmıştı (Grant, 1982; Manelis ve ark., 1993; Borovinskaya ve ark., 1997; Rasul ve ark., 1997; Perut ve Gauthier, 2003; Litmanovich ve ark., 2011).

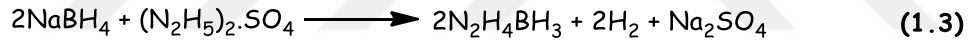
Hidrazin-boran  $N_2H_4BH_3$  (HB) ve onun başka bir türevi olan hidrazin-bisboran  $N_2H_4(BH_3)_2$  (HBB) sırasıyla ağırlıkça % 15.37 (4H +, 3H -) ve ağırlıkça % 16.88 (4H +,

6H -) hidrojen içerirler. Her iki bileşik de dioksan gibi siklik eterlerde ya hidrazin sülfatın ya da dihidrazin sülfatın bir sodyum borhidrür ile tepkimesinden kolayca hazırlanırlar (Goubeau ve Ricker, 1961).



### 1.7.1. Hidrazin-boran sentezi

Goubeau ve Ricker, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Diboran), LiBH<sub>4</sub> (Lityum borhidrür), NaBH<sub>4</sub> (Sodyum borhidrür), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Hidrazin) ve (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub> (hidrazinyum sülfat) gibi çeşitli reaktifler kullanarak hidrazin-boran sentezlemek için birçok girişimde bulunmuşlardır. En verimli HB elde yönteminin ise; dioksan içinde NaBH<sub>4</sub> ve (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub> tepkimesiyle yapılan sentez işlemi olduğu tespit edilmiştir (1.3) (Goubeau ve Ricker, 1961).



Son zamanlarda, Demirci ve arkadaşları, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>'nı 3 gün içinde başarıyla elde edildiği 2 aşamalı bir yöntem kullanmışlardır bu yöntem ile % 80 ve % 99.6 civarında bir saflıkta ve yüksek bir verimle HB'ı başarıyla elde edilmiştir (Moury ve ark., 2012). Buna ek olarak, HB hazırlamak için çeşitli alternatif işlemler de rapor edilmiştir (Gunderloy Jr, 1963; Gunderloy Jr, 1967; Gunderloy Jr ve Park, 1968). Bu tipik olarak, ortam koşulları altında (benzen, dioksan, heksan, THF) bir organik çözücü içinde, bir BH<sub>3</sub> kaynağı esas alarak NaBH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kaynağı olan N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HCl ya da MgCl<sub>2</sub>·4N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> üzerinden 33-98% bir verimle oluşturulmuştur. Diğer bir yaklaşımda 0°C'de çözücü olarak doğrudan N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kullanılmıştır. 2 gün süren işlem sonunda % 34 gibi düşük bir verim elde edilmiştir. Bir haftalık uzun bir süre içinde ise %98 saflıkta %79'luk bir verimle elde edilmiştir.

### 1.7.2. Sulu hidrazin-borandan katalitik hidrojen üretimi

Bor-bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemelerine tipik örnekler olarak sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ , SB) ve amonyak-boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB) verilebilir. Kütlece yüksek hidrojen içeriğine sahip olması nedeniyle SB ve AB'ın hidroliz tepkimeleri büyük öneme sahiptir (sırasıyla 10.8 wt %H ve 19.5 wt %H). Şimdiye kadar araçlardaki uygulamalarında teorik kütlece hidrojen depolama kapasiteleri (GHSC) 7.3 wt %  $\text{NaBH}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.4) ve 5.9 wt %  $\text{NH}_3\text{BH}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.5) olarak tespit edilmiştir (Zhu ve ark., 2014) (Şekil 1.9).

| Hydrolysis                                                       | Borohydrides and boranes                                                    | Thermolysis                            |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{LiBH}_4\cdot 4\text{HOH}$<br>8.5 wt% H                    | $\text{LiBH}_4$<br>18.4 wt% H, 21.7 g mol <sup>-1</sup>                     | $\text{LiBHH}_3$<br>13.8 wt% H         |
| $\text{NaBH}_4\cdot 4\text{HOH}$<br>7.3 wt% H                    | $\text{NaBH}_4$<br>10.8 wt% H, 37.8 g mol <sup>-1</sup>                     | $\text{NaBHH}_3$<br>8.1 wt% H          |
| $\text{H}_3\text{NBH}_3\cdot 3\text{HOH}$<br>7.1 wt% H           | $\text{H}_3\text{NBH}_3$<br>19.5 wt% H, 30.8 g mol <sup>-1</sup>            | $\text{H}_2\text{HNBHH}_2$<br>13 wt% H |
| $\text{H}_2\text{NNH}_2\text{BH}_3\cdot 3\text{HOH}$<br>10 wt% H | $\text{H}_2\text{NNH}_2\text{BH}_3$<br>15.3 wt% H, 45.8 g mol <sup>-1</sup> | $\text{HHNNHHBHH}_2$<br>8.4 wt% H      |

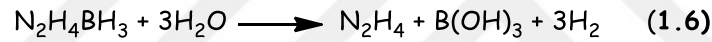
Şekil 1.9. Kimyasal hidrojen depolamada en çok kullanılan hidrolitik ve termolitik bor-bazlı malzemeler



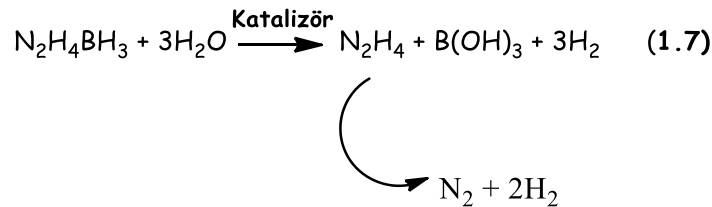
Uygulamalarda hidrojen depolama kapasitelerinin düşük olmasının sebebi hidroliz tepkimeleri sonucu oluşan boratların termodinamik olarak kararlı olmalarıdır. Örneğin; amonyak-boran hidroliz tepkimesiyle yapısında bulunan hidrojenin tamamını çıkaramaz. Çünkü tepkime sonunda oluşan  $\text{NH}_3$ 'ün yapısında bulunan hidrojenlerin serbest olarak açığa çıkması tepkime sonucu oluşan amonyum metaborat bileşiğinin kararlılığından dolayı termodinamik açıdan mümkün değildir (Zhu ve ark., 2014).

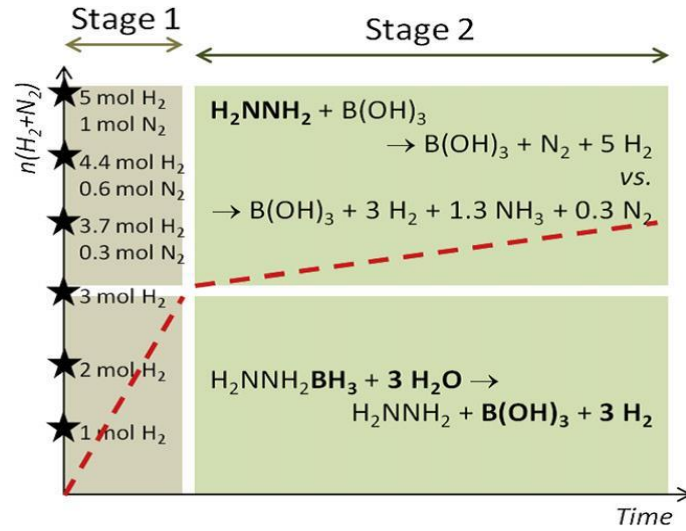
Hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalarda yukarıda bahsedilen problemlerden ötürü sodyum borhidrür ve amonyak-borana alternatif olarak son yıllarda öne çıkan malzemelerden bir tanesi de hidrazin-borandır (HB,  $N_2H_4BH_3$ ). Hidrazin-boran kimyasal olarak hidrojenin depolanmasında en önemli ölçüt kabul edilen kütlece yüksek hidrojen yoğunluğuna (15.4 wt %) sahiptir. Hidrazin-boranın hidrojen depolayıcı/sağlayıcı olarak kullanılmasının diğer başlıca önemli avantajları; oda koşullarında katı olması, çevreye karşı toksik özellik göstermemesi, suda çözünüyor olması (6 g HB/100 g su, 25 °C) ve kendiliğinden hidroliz olmaya karşı kararlı olmasıdır (Hannauer ve ark., 2011).

Hidrazin-boran depoladığı hidrojeni iki şekilde salıverir. Bunlardan ilki; katı HB'nin termal parçalanması (termoliz) (Hügler ve ark., 2009) ikincisi ise HB'nin hidrolizi (Karahan ve ark., 2011) tepkimesidir. Termal parçalanma esnasında katı HB 65 °C ile 150 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılarak hidrojen gazı elde edilir. Hidroliz tepkimesinde (1.6) ise uygun bir katalizör varlığında borik asit, hidrazin ve hidrojen gazı elde edilir.



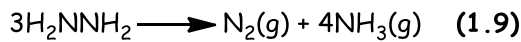
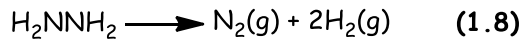
HB'nin yukarıda verilen hidroliz tepkimesine göre araçlardaki yakıt hücre uygulamaları için büyük bir öneme sahip olan teorik kütlece hidrojen depolama kapasitesi hesaplandığında %6'ya tekabül etmektedir ( $3H_2/(N_2H_4BH_3 + 3H_2O)$ ;  $(6/100)*100 = \%6$ ) (Hannauer ve ark., 2012). Hidroliz tepkimesi dikkatle incelenirse HB'nin hidritik yapıya sahip  $BH_3$  grubunun hidrolizi ile tepkime sonunda açığa çıkan hidrazinin ( $N_2H_4$ ) seçici olarak  $N_2$  ve  $H_2$ 'e parçalanması sağlanırsa HB'nin tümüyle dehidrojenlenmesinin mümkün olacağı ve teorik kütlece hidrojen depolama kapasitesinin (GHSC) %10'a çıkacağı görülür. Bu durumda HB'nin tam dehidrojenlenme tepkimesi (1.7) iki basamaklı bir tepkime olarak nitelendirilebilir (Şekil 1.10).





Şekil 1.10. Hidrazin-boranın iki basamaklı katalitik dehidrojenlenme tepkimesi: Birinci basamak  $\text{BH}_3$  grubunun hidrolizi, ikinci basamak  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ 'nin dehidrojenlenmesi (Çakanyıldırım ve ark., 2012).

Böylece  $\text{HB} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  için hesaplanan teorik hidrojen depolama kapasitesi (% 10) yukarıda  $\text{NaBH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NH}_3\text{BH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  için tespit edilen teorik hidrojen depolama kapasitesinden daha yüksek olacaktır. Bu da  $\text{HB}'_1$ ,  $\text{SB}$  ve  $\text{AB}$  gibi diğer katı hal hidrojen depolama malzemeleriyle kıyaslandığında daha değerli kılmaktadır. Uygun katalizör varlığında  $\text{HB}$ 'deki  $\text{BH}_3$  grubunun hidrolizinden sonra tepkime içi oluşan hidrazinden hidrojen üretimi ayrışma tepkimesi yoluyla sağlanabilir. Fakat hidrazinin iki farklı katalitik ayrışma tepkimesi vardır. Bunlar tam ayrışma (1.8) ve tamamlanmamış ayrışma (1.9) tepkimeleridir.



Bu tepkimelerden tamamlanmamış ayrışma tepkimesi (7) hidrojen vermeyen ve yakıt hücrelerinde bulunan katalizörler için zehir etkisi yapabilecek  $\text{NH}_3$  oluşturan bir tepkimedir. Hidrazinin bu ayrışma tepkimelerindeki tepkime seçiciliği öncelikli olarak kullanılan katalizöre ve tepkime koşullarına bağlıdır (Prasad ve Gland, 1991; Santos ve ark., 2002; Chen ve ark., 2004; Zheng ve ark., 2005; Gu ve ark., 2008). Hidrazinin tam ayrışma tepkimesine göre hidrojenin yanında oluşan azot gazı Haber-Bosch yöntemi (1.10) ile önce amonyağa daha sonra da hidrazine dönüştürülebilmektedir (Murakami ve ark., 2003; Chin ve ark., 2010).



Diğer taraftan hidrazinin ayrışmasında, tepkime ortamının pH değeri de tepkime mekanizmasını büyük ölçüde değiştirmektedir. Bazik ortam, katalitik tepkimede ilk olarak N-H bağının kırılmasını sağlamakta ve sonuç olarak N<sub>2</sub> ile H<sub>2</sub> oluşmaktadır (He ve ark., 2012).

HB'nin yukarıda ayrıntılı olarak izah edilen tam dehidrojenlenme tepkimesinden hidrojen üretimini katalizleyen katalizör sistemleriyle ilgili kaynakça taraması yapıldığında sınırlı sayıda çalışmanın olduğu görülmektedir. Şimdiye kadar bu çok önemli tepkime için kullanılan heterojen katalizörlere örnek olarak; Ni<sub>0.6</sub>Pt<sub>0.4</sub>/MSC-30 (Zhu ve ark., 2014), Rh<sub>4</sub>Ni/CTAB (Zhong ve ark., 2012), Ni<sub>0.89</sub>Pt<sub>0.11</sub>/CTAB (Hannauer ve ark., 2011), Ni<sub>0.77</sub>Ru<sub>0.23</sub>/CTAB (Cakanyıldırım ve ark., 2012), Ni<sub>0.89</sub>Rh<sub>0.11</sub>/CTAB (Cakanyıldırım ve ark., 2012), Ni<sub>0.89</sub>Ir<sub>0.11</sub>/CTAB (Cakanyıldırım ve ark., 2012), RhCl<sub>3</sub> (Hannauer ve ark., 2011), RuCl<sub>3</sub> (Hannauer ve ark., 2011), IrCl<sub>3</sub> (Hannauer ve ark., 2011), Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>/CTAB (Aziza ve ark., 2014), Ni<sub>0.7</sub>Pd<sub>0.3</sub>/CTAB (Aziza ve ark., 2014), Ni@Pt/CTAB (Clemençon ve ark., 2014) gibi sistemler verilebilir.

Kaynakça incelendiğinde, hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde kullanılan heterojen katalizörler tek veya iki metalli Rh, Pd, Ni, Pt, Ir, Ru gibi geçiş metallerinin herhangi bir katı destekleyici yüzeyinde bulunan katalizörleridir. Bilindiği üzere heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri etkin yüzey alanları ile doğru orantılıdır. Bu katalizörlerin yüzey alanlarını artırmanın en etkili yolu ise kullanılan metallerin kararlı nanokümelerinin oluşturulmasıdır. Metal nanokümelerinin katalitik etkinliği tanecik boyutu ve boyut dağılımı ile yakından ilgilidir. Tanecik boyutunu kontrol etmenin yolu, metal nanokümelerinin sentezleri sırasında uygun kararlaştırıcılar kullanılmasıdır. Fakat buradaki temel sorun ise kullanılan kararlaştırıcılar ne kadar iyi olursa olsun katalitik tepkime sırasında metal nanokümelerinin tekrar birleşime gidip külçe metal oluşumuna olan termodinamik yatkınlardır. Bu noktada, metal nanokümelerinin katı destekleyici malzemelerin yapısında hazırlamak ve katalizör olarak kullanmak hem bunların kararlılıklarını artırır hem de katalitik tepkimenin kinetiğinin çok daha kolay kontrolünü sağlar.

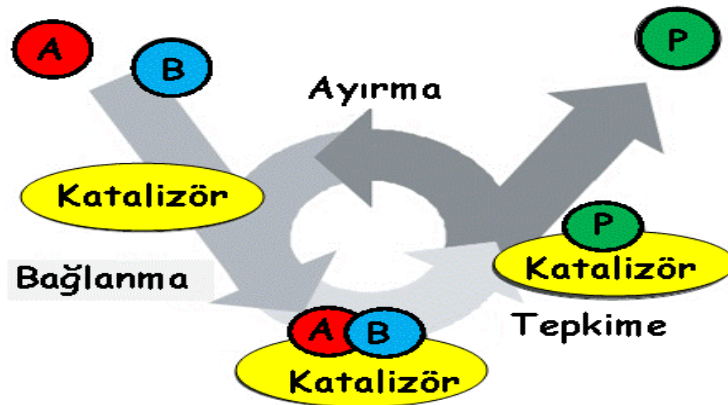
Tüm bu ölçütler göz önüne alındığında bu yüksek lisans tez çalışmasında, hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesi için katalitikçe etkin, seçici, uzun

ömürlü ve tekrar kullanılabilir bazik yapıdaki katı destekleyici MgO yapısında kararlaştırılmış metal nanokatalizörleri hazırlanmış, ileri tanımlama teknikleri ile yapısal ve morfolojik analizleri yapılmış, son olarak hazırlanmış metal nanokümlerin hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimelerindeki katalitik performansları incelenmiştir.

### 1.8. Kataliz Nedir?

Katalizörler kimyasal tepkimeyi hızlandırırlar. Katalizör, tepkime molekülleri ile bağlar kurarak ve bunların katalizörden ayrılan bir üründe tepkimeye girmesine izin vererek tepkimeyi hızlandırır ve bunu, bir sonraki tepkime için mevcut olacak şekilde değişmeden bırakır. Aslında katalizör tepkimeye katılır ve tepkime sonunda aynen çıkar, katalitik tepkimeleri döngüsel bir olay olarak tanımlayabiliriz.

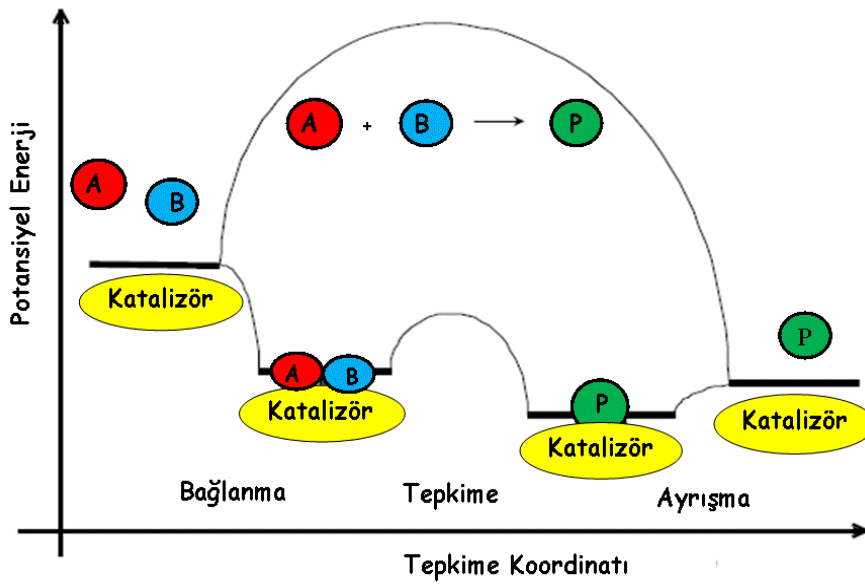
A ve B molekülleri arasındaki katalitik tepkimeden oluşan P ürününe bakacak olursak Şekil 1.11'de ki bu döngü A ve B moleküllerinin katalizöre bağlanmasıyla başlar. A ve B daha sonra bu kompleks içinde tepkimeye girerek aynı zamanda katalizöre bağlı olan bir P ürününü verirler. Son adımda P, katalizörden ayrılır ve böylece tepkime döngüsünü değiştirmeden katalizörün başlangıç halini terk eder.



Şekil 1.11. Bir katalitik tepkimede, tepkimeye giren moleküllerin katalizöre bağlanması, katalizörden ayrılması (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

Katalizörün tepkimeyi nasıl hızlandırdığını görmek için potansiyel enerji diyagramına bakmak gerekir. Şekil 1.12’de gösterilen diyagram katalitik olmayan ve katalitik olan tepkimeyi karşılaştırmaktadır. Katalitik olmayan tepkime için Şekil 1.12 Arrhenius denkleminin görselleştirilmesi için bilinen bir yöntemdir: Tepkime A ve B aktivasyon enerji bariyerini aşmak için yeterli enerjiyle çarpıştığında devam eder. Şekil 1.12’de reaktifler, A + B ve ürün P arasındaki Gibbs serbest enerjisindeki değişim  $\Delta G$ ’dir.

Katalitik tepkime, A ve B tepkenlerini katalizöre kendiliğinden olan bir tepkimeyle bağlanmasıyla başlar. Dolayısıyla bu kompleksin oluşumu ekzotermiktir ve serbest enerji düşer. Bunlar katalizöre bağlı ise daha sonra, A ve B arasındaki tepkimeyi takip eder. Bu adım bir aktivasyon enerjisiyle ilişkilendirilir. Bununla birlikte, kataliz edilmeyen tepkime için olduğundan daha düşüktür. Son olarak P ürünü, endotermik bir aşama ile katalizörden ayrılır.



Şekil 1.12. Gaz halindeki reaktantlar ve ürünler ile katı bir katalizör içeren heterojen bir katalitik tepkimenin potansiyel enerji diyagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

Katalitik yolda enerji bariyeri çok daha düşük iken, katalizörsüz tepkime önemli bir enerji engelini aşmak zorunda olduğunu unutmamak gerekir.

Enerji diyagramı birkaç önemli noktayı göstermektedir;

- Katakiz olayı daha karmaşıktır, ancak enerji olarak çok daha olumlu ve tepkime için alternatif bir yol sunar.
- Katalitik tepkimenin aktivasyon enerjisi, katalizörü olmayan tepkimenin aktivasyon enerjisinden çok daha küçüktür.
- Katalitik tepkime için serbest enerjide meydana gelen değişim katalizör olmayan tepkimeye eşittir. Bu nedenle katalizör,  $A + B$ 'nin  $P$ 'ye karşı genel tepkimesi için denge sabitini etkilemez. Böylece, eğer bir tepkime termodinamik olarak olumsuz ise bir katalizör bu durumu değiştiremez. Bir katalizör kinetiği değiştirir ancak termodinamiği değiştirmez.
- Katalizör hem ileri hem de geri tepkimesi aynı oranda hızlandırır. Diğer bir deyişle, bir katalizör  $A$  ürününün  $P$  ve  $B$ 'den oluşumunu hızlandırırsa,  $P$ 'nin  $A$  ve  $B$ 'ye ayrışması için aynı işlemi yapacaktır.

Şimdiye kadar, katalizörün tepkimeye girecek maddeler veya ürünler ile birleşiminin başarılı olamayacağı durumlar olduğu açıktır;

- Tepkimeye girecek maddeler ile katalizör arasındaki bağlanma çok zayıfsa,  $A$  ve  $B$ 'nin ürüne dönüşümü pek mümkün olmayacaktır.
- Tersine, katalizör ve tepkenlerden biri olan  $A$ 'nın arasındaki bağ, çok güçlü olduğunda, katalizör çoğunlukla  $A$  türleri ile işgal edilecek ve  $B$ , ürünü oluşturmak için kullanılamayacaktır.  $A$  ve  $B$ 'nin her ikisi de katalizör ile güçlü bağlar oluşturursa, katalizör üzerinde  $A$  veya  $B$  ile ara durum o kadar kararlı olabilir ki, tepkime olasılığı az ve sabit olabilir. Şekil 1.12'te, ikinci seviye öyle derin bir yerdeki katalizör üzerinde  $P$ 'yi oluşturacak aktivasyon enerjisi çok yüksek olmaktadır. Katalizörün, reaktantlardan biri tarafından zehirlendiği söylenir.
- Aynı şekilde, ürün  $P$  katalizöre çok sıkı bir şekilde bağlı olabilir bu durumda ürün katalizörü zehirlemektedir.

Bu neden ile sezgisel olarak katalizör ve tepkimenin başarılı birleşiminin, katalizör ile tepkimeye giren türler arasındaki etkileşimin çok zayıf olmadığını, ancak aynı zamanda çok güçlü olmadığı da düşünülmektedir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

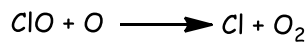
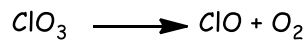
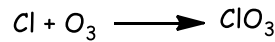
### 1.8.1. Katalizörler ve çeşitleri

Katalizörler, atomlar ve moleküllerden zeolitler veya enzimler gibi büyük yapılara kadar değişen çok sayıda yapıda bulunurlar. Buna ek olarak, çeşitli çevrelerde de kullanılmaktadırlar; (sıvılar, gazlar veya katıların yüzeyinde). Kataliz konusunu üç ana başlık altında toplayacak olursak bunlar;

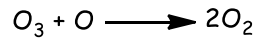
- homojen kataliz
- biyokataliz kataliz
- heterojen kataliz olarak tasnif edilebilir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

### 1.8.2. Homojen kataliz

Homojen katalizde hem katalizör hem de tepkenler aynı fazdadır, diğer bir deyişle hepsi gaz fazında veya daha genel olarak sıvı fazdaki moleküllerdir. En basit örneklerden biri atmosferik kimyada bulunur. Atmosferdeki ozon, diğer yollardan farklı olarak, klor atomlarıyla tepkime yoluyla ayrışır:

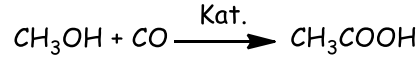


Ya da genel olarak



Ozon kendiliğinden ve ayrıca ışığın etkisi altında parçalanabilir, ancak bir Cl atomu tepkimesi muazzam bir şekilde hızlandırır. Tepkime döngüsünü değiştirmeden bıraktığı için, Cl atomu bir katalizördür. Hem reaktif hem de katalizör aynı fazda, yani gaz fazında olduğundan, tepkime çevrimi homojen bir kataliz örneğidir. (Bu tepkime tarihsel olarak ozon deliğinin öngörülmesinde önemlidir).

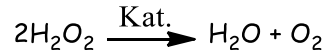
Sanayide, kimyasal üretmek için her türlü tepkime de çok sayıda homojen katalizör kullanır. Metanolün asetik aside katalitik olarak karbonilasyonu;

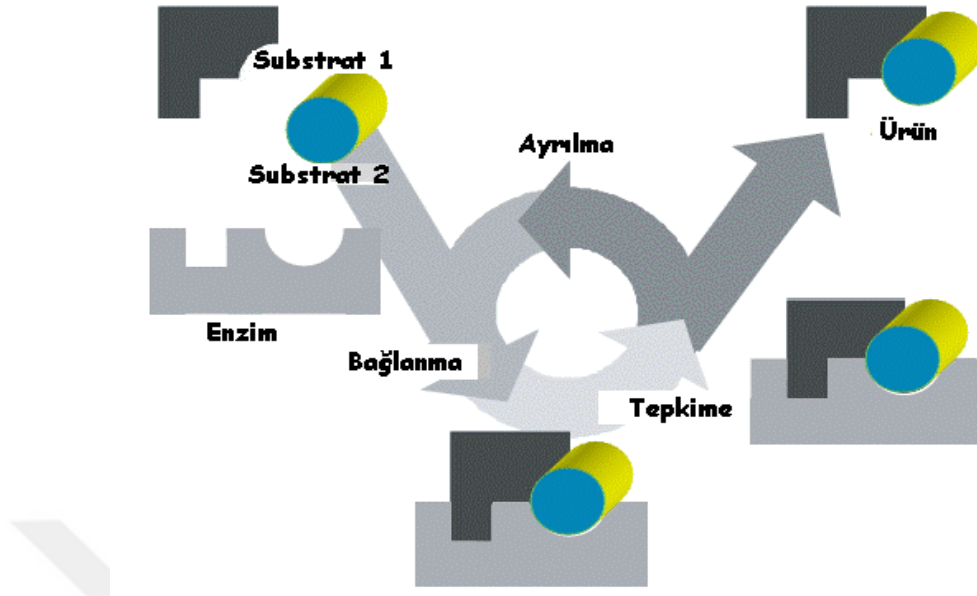


Çözeltideki  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  kompleksleri, birçok örnekten biridir. Sıklıkla, narin farmasötiklerin üretimini hedefleyen homojen katalizörde organometalik kompleksler, moleküler kontrol kullanan yöntemlerle sentezlenir; böylelikle ligandların akıllıca seçilmesi tepkimeyi istenen ürün/ürünlere yönlendirecektir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

### 1.8.3. Biyokataliz

Enzimler biyo kimyasal katalizörlerdir. Yapısı gereği, şu an bir enzimi büyük bir protein olarak düşünmek için, çok şekle özgü bir aktif bölgesinin olması gerekir. Şekil 1.13'te tepkime için uygun değer konfigürasyonda reaktan moleküllerini (genellikle substratlar olarak anılacaktır) yönlendirmek için en uygun şekiller olan enzimler, oldukça özel ve verimli katalizörlerdir. Örneğin, enzim katalaz saniyede 107 hidrojen peroksit molekülüne kadar inanılmaz derecede yüksek bir hızda hidrojen peroksitin suya ve oksijene ayrışmasını katalize eder.





Şekil 1.13. Enzim katalizli tepkimenin şematik gösterimi (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

Enzimler sıklıkla bağladıkları substratların şekli veya katalize ettiği tepkimenin geçiş durumu ile uyuşurlar. Enzimler oldukça etkili katalizörlerdir ve teknik katalizör tasarımında mükemmel bir ilham kaynağıdır.

Enzimler, biyolojik tepkimelerin, proteinlerin ve DNA'nın birikmesi ya da moleküllerin parçalanması ve şekerlerin içindeki enerjinin depolanması gibi yaşamı sürdürmek için gereken oranlarda gerçekleşmesine izin verir. Belki de öğrencilere özel olarak hitap eden bir örnek, alkolün, alkol dehidrojenaz enzimi tarafından vücudun içindeki asetaldehide dökülmesidir. Asetaldehit, sırayla aldehiddehidrojenaz ile asetata dönüştürülür. Bazı insanlar, asetaldehidi parçalayan enzim formundan yoksun oldukları için, alkolü (az miktarda içki içtikten sonra yüz yıkama ile ortaya çıktığı gibi) tolere edemezler (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

#### 1.8.4. Heterojen kataliz

Heterojen katalizler; katı, gaz veya çözeltideki moleküllerin tepkimelerini katalize eder. Katı maddeler gözenekli olmadıkları sürece yaygın olarak aşılmazlar, yüzeyde katalitik tepkimeler meydana gelir. Ekonomik olarak pahalı olan malzeme

(örneğin platin) kullanmak için katalizörler genellikle inert, gözenekli bir yapı üzerinde desteklenen nanometre boyutundaki parçacıklardır.

Giriş niteliğinde bir örnek olarak, otomotiv egzozunun temizlenmesinde, platin, palladyum ve rodyum gibi soy metallerin yüzeyinde CO'nun katalitik oksidasyonunda ana tepkimelerden biri ele alınabilir. İşlemi tanımlamak için, metal yüzeyin "\*" olarak belirtilen aktif alanlardan oluştuğu varsayılır ve bunları daha sonra düzgün bir şekilde tanımlanmak istenmiştir. Katalitik tepkime çevrimi, platin yüzeyinde CO ve O<sub>2</sub>'nin adsorbe edilmesiyle başlar, böylece O<sub>2</sub> molekülü iki O atomuna ayrılır. Atomun veya molekülün yüzey üzerinde adsorbe edildiğini gösterir, yani sahaya bağlıdır.

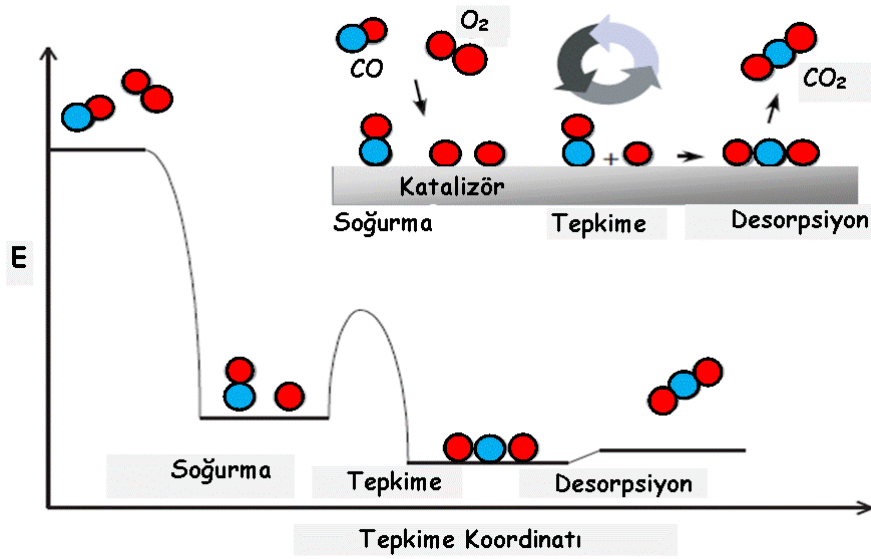


Adsorbe edilen O atomu ve adsorbe edilen CO molekülü daha sonra çok kararlı ve nispeten tepkimeye girmeyen CO<sub>2</sub> üretmek için yüzey üzerinde tepkimeye girer, platin yüzeyi ile zayıf etkileşime girer ve neredeyse anında desorbe olur.



İkinci aşamada, katalizör üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri serbest bırakıldığından, bu daha sonraki tepkime döngüleri için kullanılabilir hale gelmektedir. Şekil 1.14'te potansiyel enerji diyagramı ile birlikte tepkime döngüsü gösterilmektedir.

Bu döngüde katalizörün esas etkisi nedir diye sorulursa eğer; tepkimesi katalizör olmadan gaz fazında gerçekleştiğini varsayalım. O<sub>2</sub> molekülünün iki O atomuna (radikallere) ayrışması için sıcaklığı yeterince yükselterek tepkimeler devam edecektir. Bu radikaller mevcut olduktan sonra CO ile CO<sub>2</sub> arasındaki tepkime anında izlenir. Gaz fazı tepkimelerinin aktivasyon enerjisi kabaca, güçlü O-O bağının O<sub>2</sub>'de bölünmesi için gereken enerjiye, yani yaklaşık 500 kJ mol<sup>-1</sup>'e eşit olacaktır.



Şekil 1.14. CO'nin, O<sub>2</sub> ile katalitik oksidasyonu için tepkime çevrimi ve potansiyel enerji diyagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

Bununla birlikte, katalitik tepkime de, O<sub>2</sub> molekülü, katalizörün yüzeyinde, aslında bir aktivasyon enerjisi olmadan kolayca ayrışır. Aktivasyon enerjisi, 50-100 kJ mol<sup>-1</sup> düzeyinde adsorbe edilmiş CO ve O atomları arasındaki tepkime ile ilişkilendirilir. Ürün molekülünün desorbsiyonu CO<sub>2</sub> maliyeti sadece 15-30 kJ mol<sup>-1</sup> (metal ve yüzey yapısına bağlı olarak). Bu nedenle, katalitik ve katalizlenmemiş tepkime karşılaştırsak, homojen gaz fazı tepkimesinin en zor adımının, yani O-O bağının kırılmasının katalizör tarafından kolayca gerçekleştirildiğini görürüz. Sonuç olarak, CO<sub>2</sub> molekülünün oluşma kolaylığı CO ve O<sub>2</sub>'den CO<sub>2</sub>'ye olan tepkimenin hızını belirler. Bu, katalize edilen tepkimeler için çok genel bir durumdur, dolayısıyla ifade: Bir katalizör bağlar kırar ve diğer bağların oluşmasını sağlar. Katalizörün faydalı eylemi güçlü bir bağ ayrışmasıdır, sonraki adımlar aslında katalizör olmadan daha hızlı ilerleyebilir (tabii ki varsayımsal bir durumdur) (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

### 1.9. Bimetalik Alaşım Nanopartikülleri Üzerinde Sinerjik Kataliz

Son on yılda, metal nanoparçacıklar ve nanomalzemeler son derece küçük boyutları sayesinde endüstriyel (El-Sayed, 2001; Chen ve Yang, 2002; Chen ve Liu,

2011), katalitik (Lewis, 1993; Valden ve ark., 1998; Kim ve ark., 2002; Chen ve Goodman, 2004; Sinha ve ark., 2004; Zhou ve ark., 2006; Chen ve ark., 2010), bilgi depolama (Peyser ve ark., 2001; Chen ve ark., 2006), biyomedikal (Elghanian ve ark., 1997; Taton ve ark., 2000; Charles ve ark., 2002; Kamat, 2002; Park ve ark., 2002; Rosi ve ark., 2006) ve elektronik uygulamaları (Nie ve Emory, 1997; Tessier ve ark., 2000), alanlarındaki potansiyel yararları nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Nano malzemeler, küçük boyutlarından yararlanacak şekilde moleküler (nanometre) seviyede tasarlanır ve atomik olmayan, hacimsel kısımlarında gözlenmeyen özelliklere sahiptir. Nanoparçacıklar külçe yapılara göre daha geniş yüzey alanına sahiptirler (Kreibig ve Vollmer, 1995).

Bimetalik nanoparçacıklar iki kurucu metalle ilişkili özelliklerin kombinasyonunu gösteren bir malzeme sınıfıdır (Gschneidner ve ark., 2003; Krenke ve ark., 2005; Wang ve Li, 2011; Jiang ve Xu, 2011). Çoğu durumda, sinerjik bir etki nedeniyle spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük bir değişim gösterirler (Gschneidner ve ark., 2003; Krenke ve ark., 2005; Wang ve Li, 2011; Jiang ve Xu, 2011). Karışım modeline dayanarak bimetalik nanoparçacıklar üç ana türe ayrılabilir (Wang ve Li, 2011). Bunlar çekirdek-kabuk (core-shell) yapıları, heteroyapılar ve metallerearası veya alaşımlı yapılardır. Bir metal türü bir iç çekirdek (core) oluşturmak üzere önce indirgenirse çekirdek-kabuk (core-shell) yapılar oluşur ve başka bir metal türü çekirdek etrafında çekirdek haline gelip büyüyerek bir kabuk (shell) oluşturur. Heterojen yapıli nanoparçacıklarda geliştirme süreci boyunca karışık bir arayüz paylaşımı ile iki tür metal atomunun bireysel çekirdeklenmesi ve büyümesi meydana gelir. Alaşım nanoparçacıklar, atom seviyesinde iki metalin homojen karışımlarıdır ve metal-metal bağlarının oluşması nedeniyle ayırt edilebilmektedir.

Bimetalik nanoparçacıkları ve bimetalik alaşım nanoparçacıkları, katalitik tepkimeleri, kirlilik kontrolü ve alkol oksidasyonu gibi sayısız katalitik tepkimelerdeki uygulamaları nedeniyle çok önemli nanomalzemeler olarak tanımlanmaktadır (Schrack ve ark., 2002; Tee ve ark., 2005; Ferrando ve ark., 2008; Studt ve ark., 2008; Hansgen ve ark., 2010; Ji ve ark., 2010; Kobayashi ve ark., 2010; Jiang ve Xu, 2011). İkinci bir metal ilavesi, nanoparçacıkların elektronik ve geometrik yapılarını kendi katalitik etkinliklerini/seçiciliklerini arttırmak ve uyarlamak için önemli bir yaklaşımdır. İlk

prensiplerdeki araştırmalar heterometalik nanokatalizörlerin performansı üzerindeki sinerjik etkinin katalizörlerin geometrik parametrelerindeki değişikliklerden büyük ölçüde etkilenen yüzey elektronik durumlarına, özellikle de yerel gerilime ve yüzeydeki etkili atom koordinasyon sayısına bağlı olduğunu belirtilmiştir (Groß, 2006; Hansgen ve ark., 2010; Ham ve ark., 2010).

Yeni bimetalik katalizörler yenilenebilir kaynaklardan verimli enerji dönüşümü için yakıt hücreleri gibi çeşitli uygulamalar için geliştirilmektedir ve bu araştırma özellikle umut vadetmektedir. Son yıllarda, pratik uygulamalar için yüksek performanslı katalizörlere olan talebin büyüklüğü nedeniyle araştırma faaliyetlerinde kademeli bir artış olmuştur. Asil metallerle kombinasyon halinde Ni, Fe ve Co gibi nanoparçacıkların kullanılması pahalı asal metallerin içeriğini azaltabilmekte ve böylece düşük maliyetli katalizörleri ortaya çıkarabilmektedir.

Son yıllarda, bimetalik alaşım nanoparçacıkların hazırlanması ve sinerjistik katalizinde dünyadaki araştırmacılar tarafından büyük ilerleme kaydedilmiş ve birçok örnek rapor edilmiştir. Bu derlemede, bimetalik alaşım nanoparçacıkların farklı katalitik tepkimeler için hazırlanması ve bunların sinerjik katalitik etkisindeki son gelişmelere genel bir bakış sunmaktadır. Amonyak boran (AB), formik asit (FA), hidrazin ve hidrazin-boran gibi kimyasal hidrojen stok malzemelerinin dehidrojenizasyonunda uzay sınırlamaları nedeniyle yakıt hücreleriyle ilişkili, MeOH, EtOH ve formik asitin elektrokimyasal oksidasyonu, CO oksidasyonu, oksijen indirgeme tepkimesi ve benzeri tepkimelerde katalitik sinerjiyi gösteren bimetalik alaşımlı nanoparçacıkların deneysel çalışmaları önem kazanmıştır. Ek olarak, metaller arasındaki sinerjiden dolayı bimetalik alaşımlı nanokatalizörlerin monometalik katalizörlere göre daha iyi performans sergilediği bazı diğer önemli tepkimelerde gözden geçirilecektir.



## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1. Materyaller

#### 2.1.1. Kimyasallar

Kobalt(II) sülfat heptahidrat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); kloroplatinikası hidrat ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ); bakır(II) klorür dihidrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); demir(II) klorür tetrahidrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ), lantan oksit ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) ile hidrazin-boranın ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ) sentezi için gerekli olan hidrazin-hemisülfat ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )<sub>2</sub>.0,5  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) Merck ve Sigma-Aldrich gibi firmalardan ticari olarak temin edildi. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Thermo Scientific Barnsted Nanopure System). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik balıklar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra 150 °C'ye ayarlanmış fırında gece boyunca kurutulduktan sonra kullanıldı.

#### 2.1.2. Cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Nüve FN 300 marka etüv
- OV-11 marka vakum etüv
- Heidolph MR 3002 marka magnetik ısıtıcılar

Sentezlenen HB ve metal nanokümelerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

Erime noktası tayini, YYÜ Fen Fakültesi Anorganik kimya araştırma laboratuvarında;

-Stuart SMP3 marka

FT-IR analizi, YYÜ Fen Fakültesi Anorganik kimya araştırma laboratuvarında;

- Bio-Rad-Win-IR spectrophotometer applying KBr discs

ICP-MS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Perkin Elmer DRC II model ICP-MS

TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- JEOL JEM-200CX

XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer  
XRD analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;  
Bruker AXS D8-Advanced diffractometer

## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. Hidrazin-boran sentezi ve tanımlanması

Tez çalışmasının ilk aşamasında ilgili kaynakça kullanılarak (Moury ve ark., 2012) hidrazin-boran sentezi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle ürünün kararlılığını arttırmak için hidrazin hemisülfat ve sodyum borhidrür vakumda kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Daha sonra 500 mL'lik iki boyunlu bir balona teflon bir karıştırıcı konulup balon, bir boynundan geri soğutucuya bağlanarak sentez sistemi kurulmuştur. 20 g  $N_2H_4 \cdot 0.5H_2SO_4$  ve 200 mL THF balona alınıp balon buz banyosuna yerleştirildikten sonra geri soğutucu altında kuvvetlice teflon karıştırıcıyla karıştırıldı ve 8.56 g  $NaBH_4$  diğer boyun kısmından ilave edilerek bu boyun bir kapakla kapatıldı. Karıştırmaya üç gün süreyle devam edildi, buz banyosu ise ilk 1,5-2 saat için kullanıldı. En son ele geçen süspansiyon orta gözenekli bir sinterli huni ile süzülerek  $Na_2SO_4$  çökeleği bir miktar ilave THF ile yıkandı. Süzüntü vakum altında buharlaştırılarak yarı saydam HB kristalleri oluşturuldu. Oda sıcaklığında vakum altında birkaç saat daha bekletilerek kurutulan HB, katalitik çalışmalarda kullanılmak üzere muhafaza edildi. Elde edilen HB'nin tanımlanması amacıyla FT-IR ve erime noktası teknikleri kullanıldı.

### 2.2.2. Metal nanokatalizörlerin hazırlanması ve tanımlaması

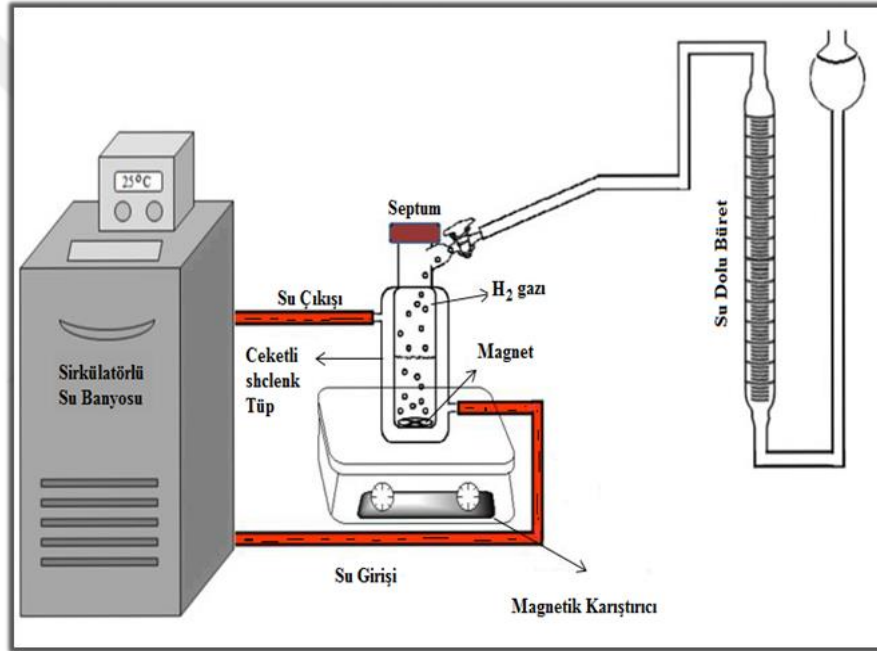
Çalışmada bazik yapıya sahip farklı katı destek malzemeler üzerine tutturulmuş metal nanoküpleri, çözelti fazında metal tuzlarının destekleyici katı yüzeyine depolanması ve daha sonra  $NaBH_4$  kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. İlk olarak en etkin metal veya metal bileşiminin tespitine yönelik olarak katı destek yüzeyine tutturulmuş metal nanokatalizörleri, bu metallerin başlangıç tuzlarının  $MgO$  gibi bazik yapıya sahip katı destek malzemenin yüzeyine emdirilmesi ve daha sonra indirgenmesi yöntemiyle hazırlandı. Hazırlanan bu malzemeler hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme

tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve gaz çıkış hızları ve dönüşümleri incelenerek katalitik etkinliğinin en yüksek olduğu metal nanokümleri belirlendi. Daha sonra en uygun destekleyici katı malzemenin tespiti için metallerin başlangıç tuzları  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  gibi diğer bazik destek yüzeylerine emdirilip indirgenerek hazırlandı. Bunların da katalitik etkinlikleri gaz çıkış hızları ve dönüşümleri göz önüne alınarak incelendi ve en uygun katı destek malzemesi tespit edildi. Son olarak elde edilen en etkin katalitik malzeme ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi), XRD (X-Işınları Kırınımı), XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopi), TEM/EDX (Geçirimli Elektron Mikroskopi/Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlandı. Bu analitiksel yöntemlerden ICP-MS; katı destek yüzeyine tutturulan kütlece metal yüzdesinin belirlenmesi, XRD; metal nanokümlerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi, XPS; metalin indirgenme sonrası yükseltgenme basamağının incelenmesi ve yüzey kompozisyonunun belirlenmesi, TEM; metal nanokümlerinin parçacık boyut analizi, TEM/EDX; TEM analizi sırasında seçili bölgelerde metal dağılımının elementel olarak incelenmesi amacıyla kullanıldı.

### **2.2.3. MgO Yüzeyine tutturulmuş iki metalli Pt-M (M: Cu, Fe) nanokatalizörlerinin hazırlanması ve hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğin incelenmesi**

Bu bölümde öncelikle en etkin metal veya metal bileşiminin tespitine yönelik olarak katı destek yüzeyine tutturulmuş metal nanokatalizörleri, bu metallerin başlangıç tuzlarının bazik MgO katı destek malzemenin yüzeyine emdirilmesi ve daha sonra indirgenmesi yöntemiyle hazırlandı. Bu amaçla % 2 metal içerecek şekilde  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tuzlarından alınan sırasıyla 8.21 mg ( $4.81 \times 10^{-2}$  mmol), 14.59 mg ( $5.19 \times 10^{-2}$  mmol), 6.42 mg ( $1.56 \times 10^{-2}$  mmol), 10.89 mg ( $5.47 \times 10^{-2}$  mmol) ile 150 mg MgO 600 rpm karıştırma hızında yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda metalin indirgenmesi için Metal/İndirgeci Ajan ( $\text{NaBH}_4$ /metal) mol oranı 15 olacak şekilde  $\text{NaBH}_4$  tartılarak suda çözülür ve damla damla ilk karışıma ilave edildi. İndirgenme işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzülür ve  $3 \times 10$  mL su ile iyice yıkandıktan sonra  $100^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış vakumlu

etüvde 45 dakika bekletilerek kurutuldu. Hazırlanıp kurutulmuş Pt bazlı bimetalik nanokümler CoPt@MgO, CuPt@MgO ve FePt@MgO olarak kodlandı. Sonrasında hazırlanmış olan metal parçacıkların, hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesinde katalitik etkinliği, tepkime sonucu açığa çıkan gazın hacimsel ölçümü ve katalitik seçiciliği göz önüne alınarak incelendi. Hazırlanmış metal nanokatalizörlerin hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinlikleri, tepkime sırasında açığa çıkan gazların zamana karşı ölçülmesi aşağıda su sirkülatörü, gaz ölçüm büreti, elektrikli karıştırıcı ve 50 mL hacimli bir Schlenk kabından oluşan aşağıdaki sistem kullanılarak yapıldı (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Tepkime sonucu açığa çıkan gaz miktarının tespitine yönelik kurulan gaz ölçüm sistemi.

#### 2.2.4. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin hb derişimine bağlı olarak incelenmesi

Hidrazin-boran miktarının HB'ın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkisini anlamak için katalizör miktarı sabit tutularak farklı HB miktarları 125 mM, 187,5 mM, 250 mM, 315,5 mM, 375 mM, miktarlarının katalitik etkinlikleri incelendi.

100 mg (6.65 mM) CoPt@MgO Şekil 2.1'deki sistemde ceketli Schlenk kabı içerisine konuldu ve üzerine 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Schlenk içerisine magnet konularak sirkulatörün sıcaklığı 30 °C'ye ve karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlandı. Schlenk içerisine 0.5 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar not edildi. Diğer HB miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

#### **2.2.5. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin katalizör derişimine bağılı olarak incelenmesi**

Katalizör miktarının HB'ın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkisini anlamak için; HB miktarı sabit tutularak CoPt@MgO katalizörünün 6.65 mM, 5.32 mM, 3.99 mM, 2.66 mM, 1.33 mM derişimlerinde katalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg (6.65 mM) CoPt@MgO Şekil 2.1'de verilen sistemde ceketli Schlenk içerisine konuldu ve üzerine 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Schlenk'e magnet konulup sirkulatör sıcaklığı 30 °C'ye ve karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 0.5 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın tamamen büret içerisindeki suyu itmesi ile gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer katalizör miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelendi.

#### **2.2.6. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağılı olarak incelenmesi**

Sıcaklık değışiminin HB'ın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı ve HB miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit bir değerde alınarak farklı sıcaklıklar olan (298, 308, 318 ve 328 K'deki katalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg (6.65 mM) CoPt@MgO Şekil 2.1'deki sistemdeki ceketli

Schlenke konuldu ve üzerine 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Schlenke magnet konulup sirkulator sıcaklığı 30 °C'ye ve karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 0,5 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp magnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. 308 K ve diğer sıcaklıklarda sirkulator istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra katalizör Schlenke konulup üzerine 0,5 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) eklendikten sonra termal denge sağlanabilmesi için 600 rpm'de 10 dk boyunca karıştırıldı. Diğer sıcaklıklar için de aynı prosedür uygulanarak her defasında sirkulatorün sıcaklığı çalışılacak sıcaklığa ayarlanarak CoPt@MgO katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak katalitik etkinliği incelendi.

#### **2.2.7. CoPt@MgO Katalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği**

100 mg (6.65 mM) CoPt@MgO Şekil 2.1'deki ceketli Schlenk'e konuldu ve üzerine 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Schlenk'e magnet konulup sirkulator sıcaklığı 30 °C'ye ve karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 0.5 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) ilave edildi ve Schlenk'in ağzı septumla kapatılıp magnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Tepkime sonlandıktan sonra septum çıkarılarak Schlenkteki su ve katalizör süzüldü ve 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra kuruması için 100 °C'de etüvde 45 dk bekletildikten sonra katalizör miktarı tartılıp not edildi daha sonra Şekil 2.1'deki sisteme konularak daha önce uygulanan işlem toplam katalitik çevrim sayısı 5 olacak şekilde aynen uygulandı.

#### **2.2.8. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik ömür deneyi**

100 mg (6.65 mM) CoPt@MgO Şekil 2.1'deki ceketli Schlenk'e konuldu ve üzerine 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Schlenk'e magnet konulup sirkulator sıcaklığı 30 °C'ye ve karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 0.5 mL saf su

içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) ilave edildi ve Schlenk'in ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Gaz çıkışı sonladıktan sonra karıştırıcı durdurulup septum açılarak büretteki gaz boşaltıldıktan sonra 23 mg HB (250 mM) ilave edilerek Schlenk'in ağzı septumla kapatılıp karıştırıcı açılarak açığa çıkan gaz su dolu büretteki ilerleyişine göre zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. İkinci çevrim tamamlandıktan sonra aynı işlemlerle 3 çevrim daha yapılarak katalizörün toplam 5 çevrimdeki katalitik etkinliği incelendi.

### **2.2.9. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğinin hci kapalı altında gerçekleştirilmesi**

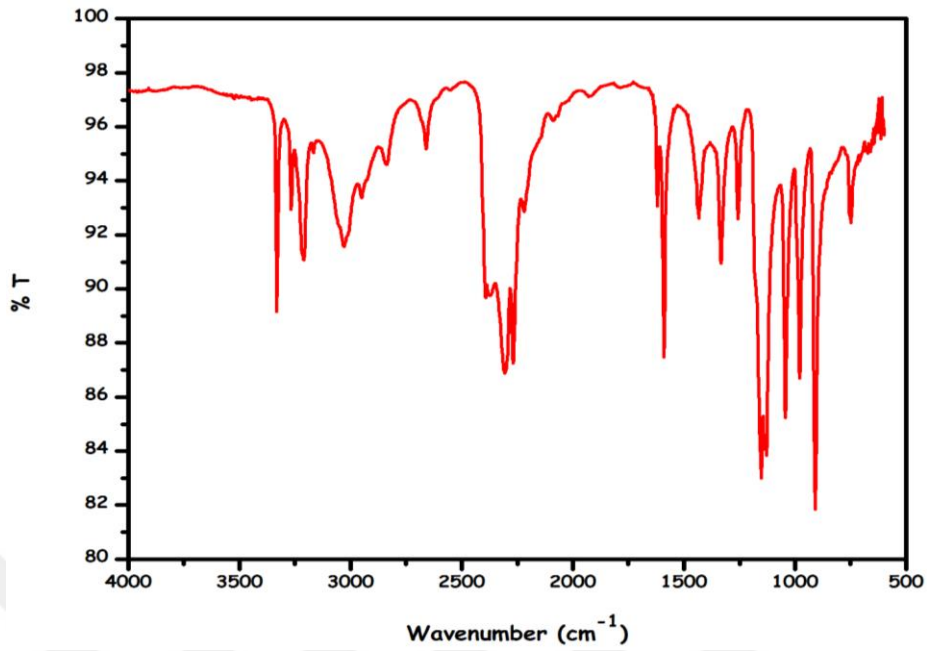
Hidrazin-boranın katalitik bozunma tepkimesinde kullanılan katalizörün tepkimeyi dehidrojenlenme veya hidroliz üzerinden yürüttüğünü yani seçiciliğini tespit etmek üzere HCl kapalı deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu deney bir önceki bölümde (2.2.3) açıklanan koşullarda gerçekleştirilmiştir tek farklılık açığa çıkan gazın gaz büretinden önce 1 M HCl çözeltisinden geçirilmesidir. Tepkimenin yüksek seçicilikle gerçekleştiği durumda, H<sub>2</sub> gazı ile birlikte az miktarda oluşan NH<sub>3</sub> gazının tamamı, kapalı içerisinde HCl ile tepkimeye gireceğinden ortamdan izole edilir. Ölçülecek gaz hacminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ve tepkimenin seçici olarak dehidrojenlenmeye (N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> oluşumuna) gittiğini göstermektedir.

### **2.2.10. CoPt@MgO Bimetalik nanokatalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde katalitik etkinliğin naoh'li ve naoh'siz ortamda gerçekleştirilmesi**

CoPt@MgO katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenmesindeki kullanılan NaOH'in katalitik tepkimeye etkisini incelemek amacıyla tepkime NaOH kullanılmadan ve 5 M NaOH varlığında gerçekleştirilmiştir. 100 mg (6.65 mM) CoPt@MgO Şekil 2.1'deki ceketli Schlenk'e konuldu ve üzerine 5 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Schlenk'e magnet konulup sirkulator sıcaklığı 30 °C'ye ve karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 0.5 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 23 mg HB (250 mM) ilave edildi ve Schlenk'in ağzı septumla kapatılıp magnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Yine aynı şartlar altında NaOH kullanılmadan gerçekleştirilen tepkimenin HB'ın hidroliz aşamasında sınırlı kaldı. Belirli derişimdeki bazik ortamın hem hidroliz hem de dehidrojenlenme kısmını gerçekleştirdiğini bu anlamda etkinlik ve seçiciliği sağladığı görüldü.

### 3. BULGULAR

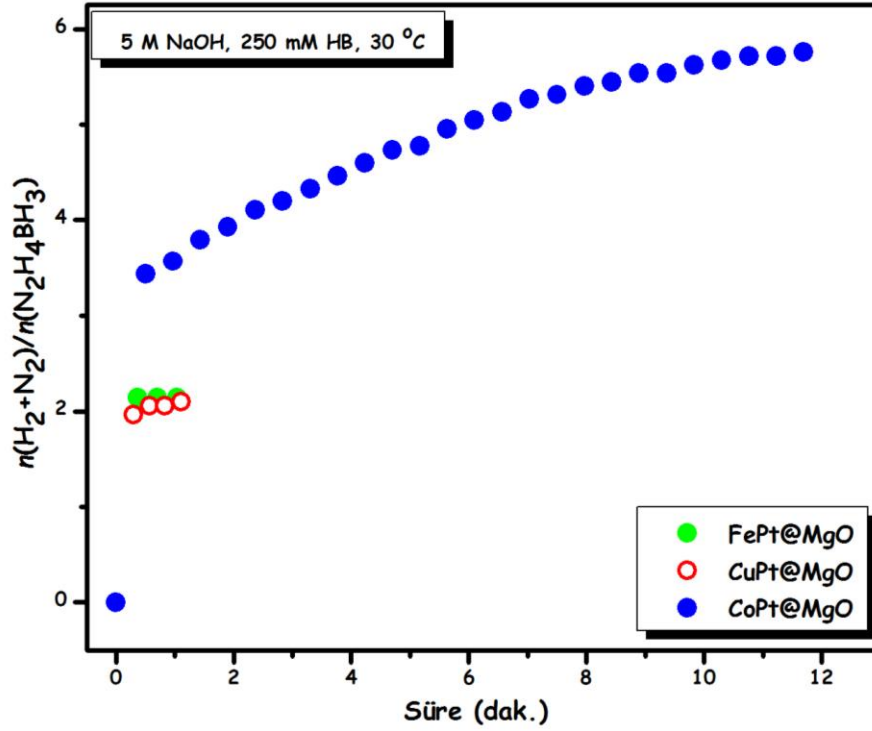
Tez çalışmasında ilk olarak kaynakçadan faydalanarak (Moury ve ark., 2012) hidrazin-boran (HB) sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla öncelikle ürünün kararlılığını arttırmak için hidrazin hemisülfat ve sodyum borhidrür vakumda kurutulduktan sonra kullanıldı. Daha sonra 500 mL'lik iki boyunlu bir balona teflon bir karıştırıcı konulup balon, bir boynundan geri soğutucuya bağlandı. 20 g  $N_2H_4 \cdot 0.5H_2SO_4$  (hidrazin hemisülfat) ve 200 mL THF balona alınıp balon buz banyosuna yerleştirildikten sonra geri soğutucu altında kuvvetlice teflon karıştırıcıyla karıştırıldı ve 8.56 g  $NaBH_4$  diğer boyun kısmından ilave edilerek bu boyun bir kapakla kapatıldı. Karıştırmaya üç gün süreyle devam edildi, buz banyosu ise ilk 1,5-2 saat için kullanıldı. En son ele geçen süspansiyon orta gözenekli bir sinterli huni ile süzülerek  $Na_2SO_4$  çökeleği bir miktar ilave THF ile yıkandı. Süzüntü vakum altında buharlaştırılarak yarı saydam HB kristalleri oluşturuldu. Oda sıcaklığında vakum altında birkaç saat daha bekletilerek kurutulan HB, katalitik çalışmalarda kullanılmak üzere saklandı. Elde edilen HB'ın tanımlanması amacıyla FT-IR, erime noktası tayini ile  $^{11}B$  NMR tekniği kullanılmıştır. Hidrazin-boranın erime noktası  $\sim 60$  °C; FT-IR (seçilmiş,  $cm^{-1}$ ) 3333 (s), 3220 (s), 2836 (m), 2662 (m), 2367 (m), 1620 (s), 1589 (m), 1433 (w), 1333 (m), 1255 (s), 912 (m), 750 (w). Şekil 3.1 hidrazin-boran bileşiğine ait final ürünün FT-IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Hidrazin-boran bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

HB sentezi ve karakterizasyonu tamamlandıktan sonra en etkin metal veya metal bileşiminin birarada bulunduğu alaşımların tespitine yönelik olarak MgO yüzeyine tutturulmuş Cu, Co, Pt, Fe, Co-Pt, Cu-Pt, Fe-Pt tek metalli veya iki metalli nanokatalizörleri, ayrı deneyler halinde kütlece % 2 metal içerecek şekilde  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzlarından uygun miktarda alınarak 5 mL saf su içerisinde çözüp daha sonra üzerine 150 mg MgO ilave edilerek 2 saat boyunca 600 rpm’de karıştırıldı. 2 saatin sonunda indirgenme işlemi  $\text{NaBH}_4$  gibi kuvvetli bir indirgeyici kullanılarak ve  $[\text{M}]/[\text{NaBH}_4]=1/15$  olacak şekilde 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan  $\text{NaBH}_4$ ’ün damla damla ilave edilmesi ile sağlandı ve indirgenme işleminin tamamlanması için beklendi. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra (gaz çıkışı bitince) vakum filtrasyonu ile katı kısım izole edildi ve toplamda 30 mL olacak şekilde 10’ar mL saf su ile 3 kez yıkanır ve 100 °C’ye ayarlanmış vakumlu etüvde 2 saat bekletilerek kurumaya alındı. Kurutulan numuneler daha sonra kullanılmak üzere azot atmosferi altında Schlenk içerisinde bekletilir. Hazırlanan katalizörler Co-Pt@MgO, Cu-Pt@MgO ve Fe-Pt@MgO olarak kodlandı. Hazırlanan bu katalitik malzemeler 5 M NaOH ortamında hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Şekil 3.2’de, 5 M NaOH ortamında MgO

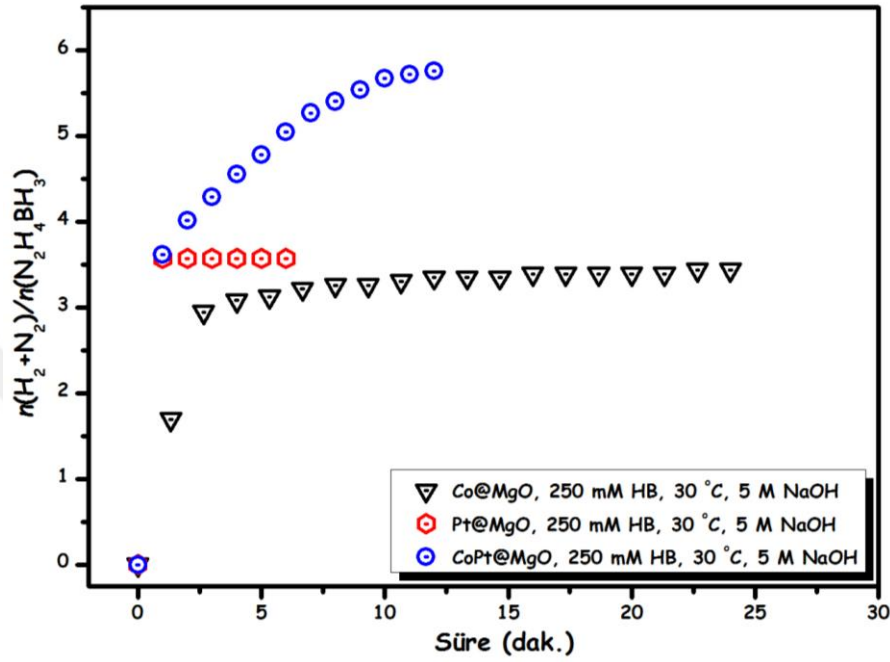
destekli iki metalli nanokatalizörler tarafından katalizlenen hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.2. MgO destekli iki metalli nanokümleri tarafından katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.

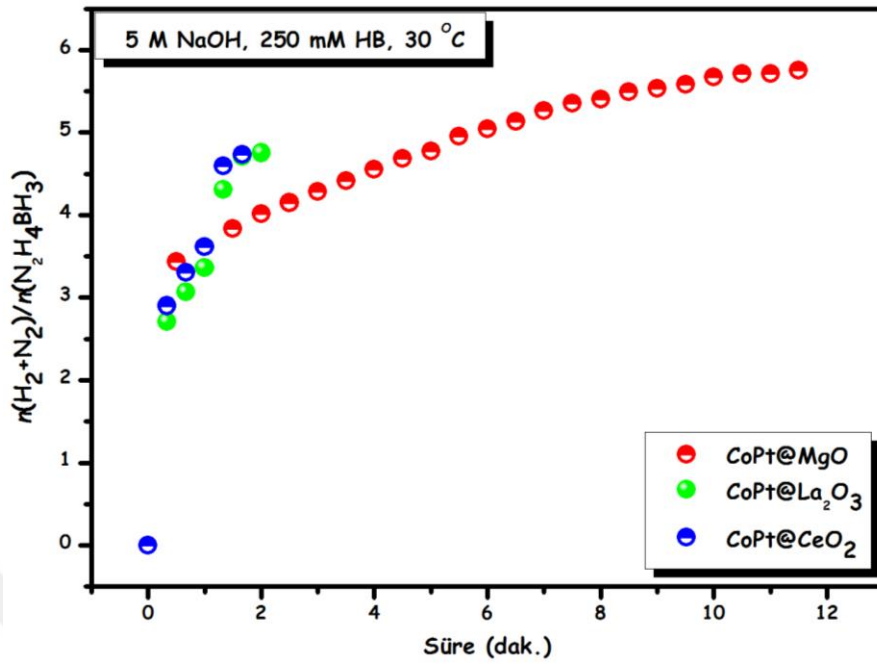
5 M NaOH ortamında MgO destekli iki metalli nanokatalizörler tarafından katalizlenen hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine karşı zaman grafiği incelendiğinde en etkin metal çiftinin Co-Pt olduğu, açığa çıkan toplam gazın mol sayısının  $n(H_2+N_2)$  hidrazin-boranın mol sayısına  $n(N_2H_4BH_3)$  oranına bakılarak kolaylıkla anlaşılabilir. Grafikten bu değerler CoPt@MgO, CuPt@MgO ve FePt@MgO katalizörleri için sırasıyla 5.81, 2.01 ve 2.14 olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.3'te tek metalli ve iki metalli formda Co ve Pt bazlı MgO destekli nanokatalizörler tarafından 5 M NaOH varlığında katalizlenen hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.)

grafiği gösterilmektedir. Grafikten CoPt@MgO bileşimindeki nanokatalizörün tek metalli formlara göre çok daha etkin olduğu görülmektedir.



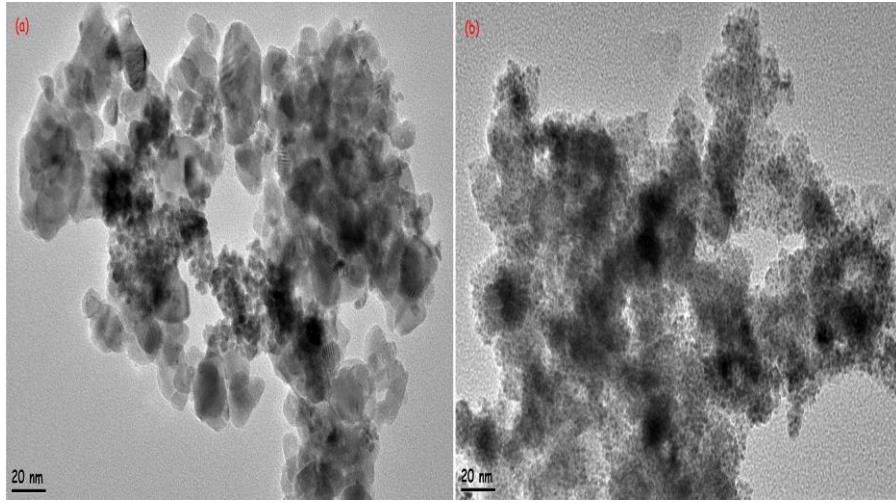
Şekil 3.3. MgO CoPt bimetalik nano kümelerinin hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin tek metalli formlar ile karşılaştırılması grafiği.

Hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde en etkin metal çiftinin belirlenmesinin ardından Şekil 3.4'te en uygun bazık katı destekleyici malzemenin tespiti için Co ve Pt metal tuzlarından % 2 metal içerecek şekilde CoPt@CeO<sub>2</sub> ve CoPt@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi diğer bazık destek yüzeylerine emdirilip indirgenerek hazırlandı ve katalitik etkinlikleri incelendi.



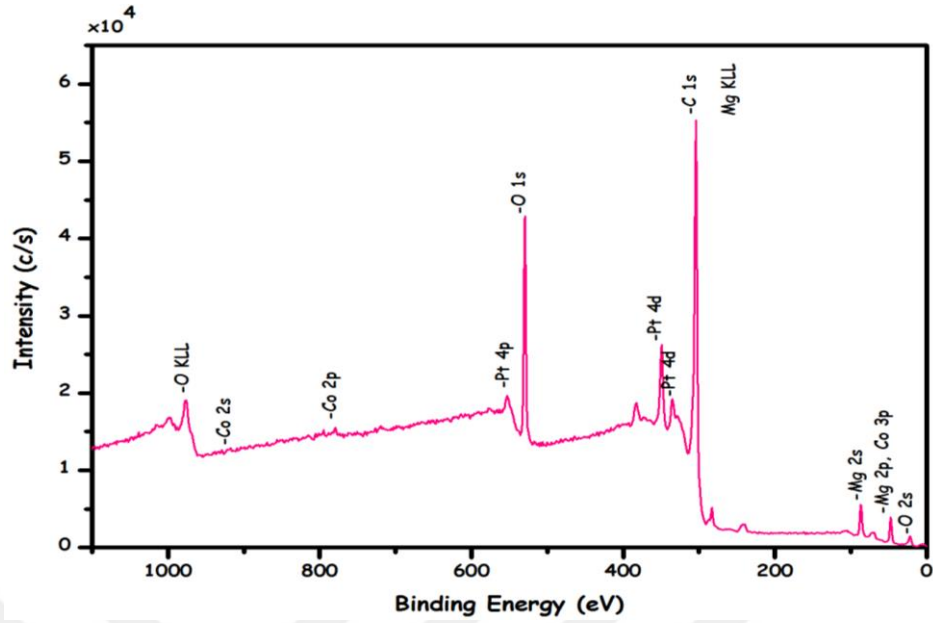
Şekil 3.4. Farklı bazik katı destekli CoPt nanokümleri tarafından katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.

Yukarıda gösterilen grafik incelendiğinde aynı bileşimde Co/Pt kullanılarak MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> katı destekli metal nanokümlerin hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesindeki katalitik etkinlik bakımından en etkin katı desteğin MgO olduğu görülmektedir. Dolayısıyla hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesi için en etkin metal çifti, metal bileşimi ve katı destek malzemesini içeren metal nanokatalizörün CoPt@MgO kodlu katalizör olduğu görülmüştür. CoPt@CeO<sub>2</sub> ve CoPt@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokatalizörlerindeki katalitik etkinliğin düşük olmasının sebebi aşağıda verilen Şekil 3.5'te 20 nm ölçekli TEM görüntülerindeki külçeleşmeden kaynaklı olduğu açık olarak anlaşılmaktadır.



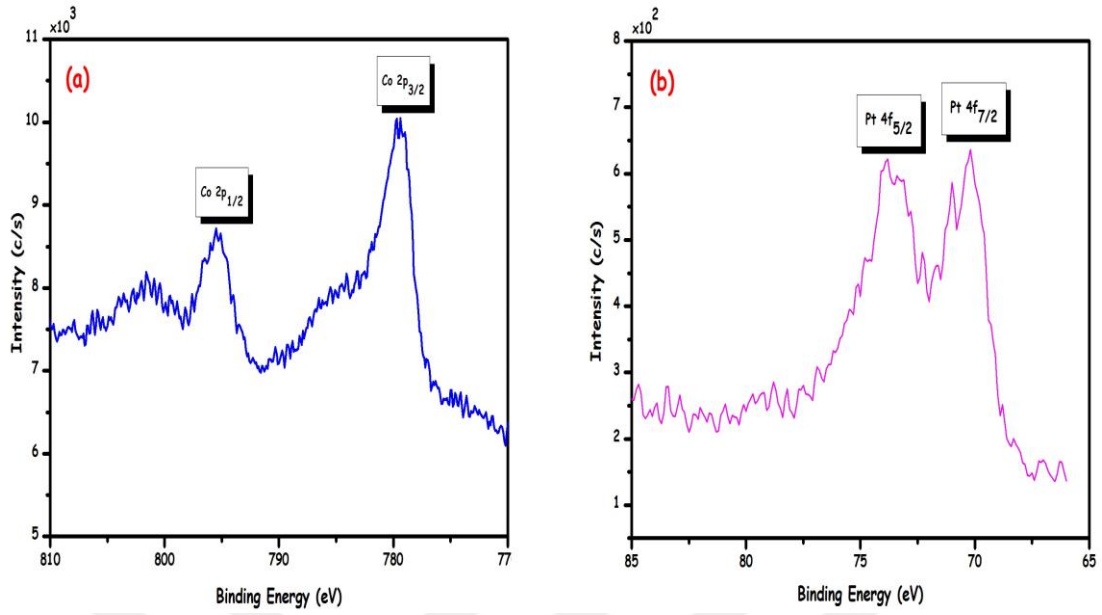
Şekil 3.5. (a) CoPt@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve (b) CoPt@CeO<sub>2</sub> katalizörlerine ait 20 nm ölçekli TEM görüntüleri.

Tez çalışmasının bundan sonraki kısmında en etkin katalizör olarak belirlenen CoPt@MgO nanokümelerinin yapısal ve morfolojik tanımlamaları yapılmıştır. İlk olarak bazik katı destek MgO yüzeyine tutturulan metallerin deneysel kütlece yüzdelelerini tespit etmek amacıyla ICP-MS analizi yapılmış ve bu analiz sonucunda kütlece Co: % 0.66; Pt: % 0.43 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler ile kinetik çalışmalarda kullanılan katalizörün gerçek derişimi tespit edilmiştir (100 mg katalizör (CoPt@MgO) için 6.65 mM). ICP-MS analizinin ardından, NaBH<sub>4</sub> ile indirgenme işlemine maruz bırakılan Co<sup>2+</sup> ve Pt<sup>4+</sup> başlangıç iyonlarının final ürünündeki yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Şekil 3.6 CoPt@MgO katalitik malzemesine ait genel tarama XPS spektrumunu vermektedir.



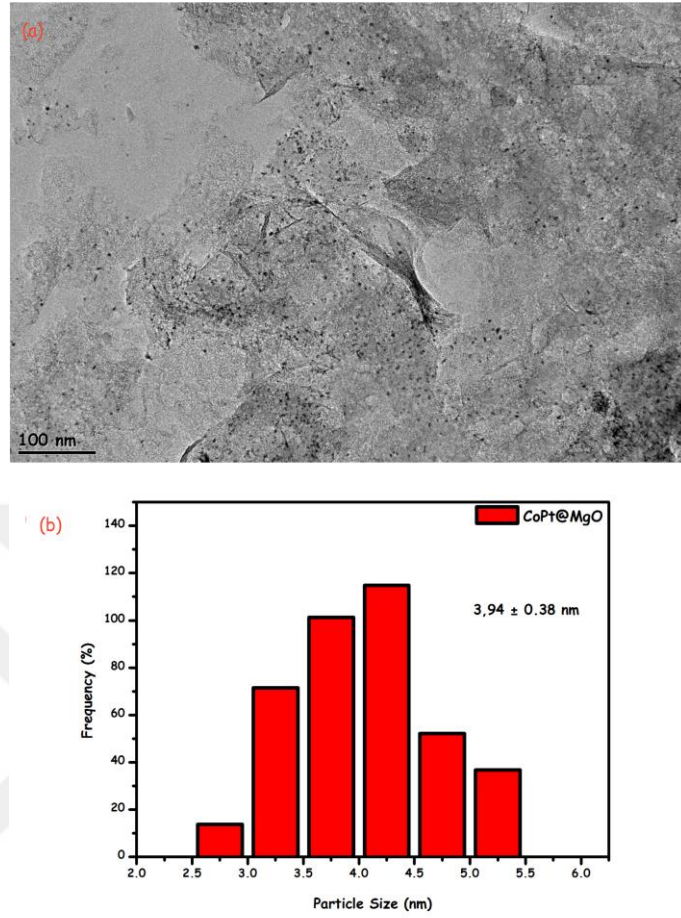
Şekil 3.6. CoPt@MgO katalitik malzemesine ait XPS spektrumu.

Spektrum incelendiğinde CoPt@MgO nanokatalizöründe bulunan Mg (102 eV ve 156 eV), O (532 eV), Co (125 eV ve 856 eV) ve Pt (71 eV ve 313 eV) elementlerine ilişkin sinyaller görülmektedir. Şekil 3.7 (a) ve (b)'de verilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarında da Co için 795.7 eV ve 779.6 eV'da gelen sinyaller sırasıyla Co(0)  $2p_{3/2}$  ve Co(0)  $2p_{1/2}$  olarak değerlendirilebilir. Diğer taraftan Pt için 73.9 eV ile 70.2 eV sinyalleri sırasıyla Pt(0)  $4f_{7/2}$  ve Pt(0)  $4f_{5/2}$  olarak yorumlanabilir (Dablemont ve ark., 2008).



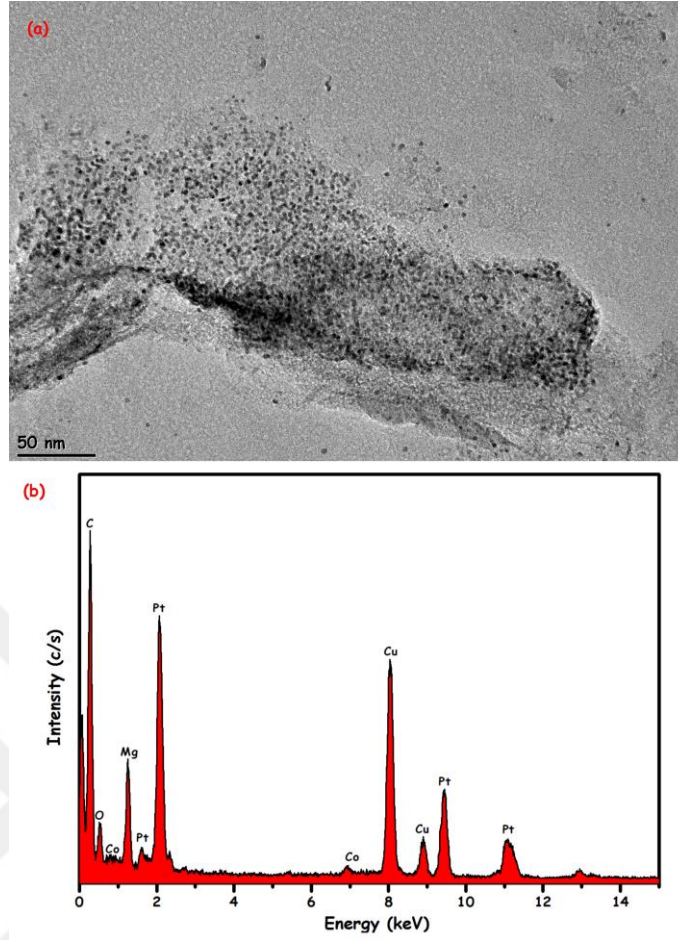
Şekil 3.7. CoPt@MgO katalizöründe (a) Co ve (b) Pt elementlerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

CoPt@MgO katalizöründe oluşan nanokümelerin parçacık boyutlarının belirlenmesi ve morfolojisini anlamak amacıyla TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskopi), EDX (100nm ölçekli Enerji Dağılımlı X-ray Spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. Şekil 3.8’de CoPt@MgO için TEM görüntüsü verilmektedir. Bu TEM görüntüsünde görülen CoPt parçacıklarının boyutları tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak parçacık boyut histogramı oluşturulduğunda, CoPt@MgO için ortalama parçacık boyutunun  $3.94 \pm 0.38$  nm olduğu görülmüştür.



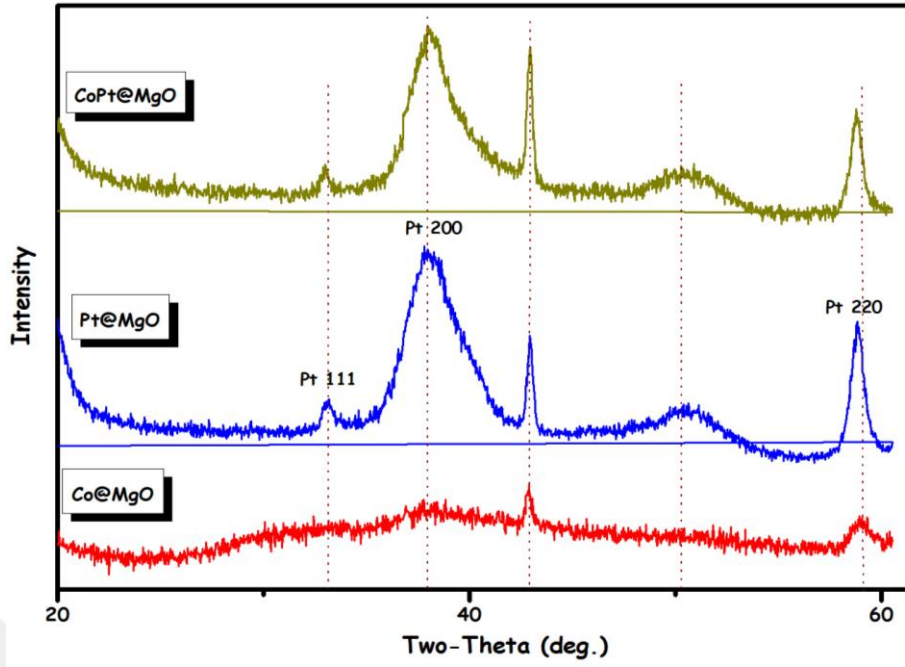
Şekil 3.8. CoPt@MgO nanokatalizörüne ait 100 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ve bu görüntüden türetilen parçacık boyut histogramı (b).

Şekil 3.9’da ise yine aynı numuneye ait farklı bölgeden alınmış TEM görüntüsü ile aynı bölgeden kaydedilen EDX spektrumu görülmektedir. EDX spektrumu bize beklenildiği gibi oluşan nanoparçacıklardaki Co ve Pt varlıklarını göstermektedir. EDX spektrumda gözlenen diğer sinyaller TEM numune taşıyıcısı ve destek malzemesinden (bakır, karbon vs) kaynaklanmaktadır.



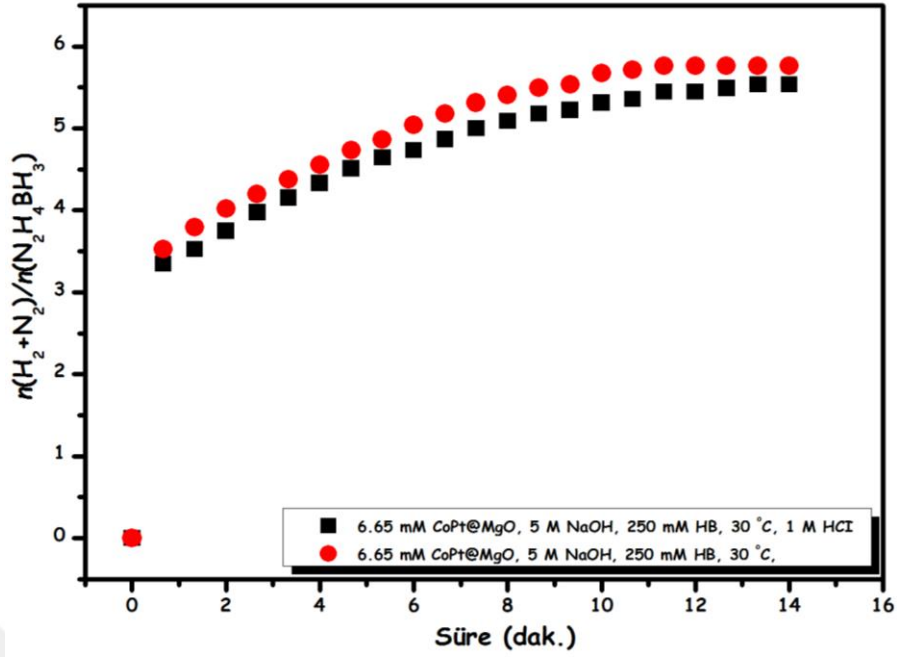
Şekil 3.9. CoPt@MgO için 50 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ve bu görüntünün alındığı bölgeden kaydedilen EDX spektrumu (b).

Metal nanokümelerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi ve metal nanokümelerinin kristalliğinin tespiti için yapılan XRD analizine ilişkin desen Şekil 3.10’da verilmiştir. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Pt elementine ait (111), (200) ve (220) yansıma pikleri CoPt@MgO yapısındaki katalitik malzemede bazı değişikliklere uğradığı görülmüş ve bu durumun kaynakçada verilen fiziksel karışım yapısındaki CoPt nanokümeleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.



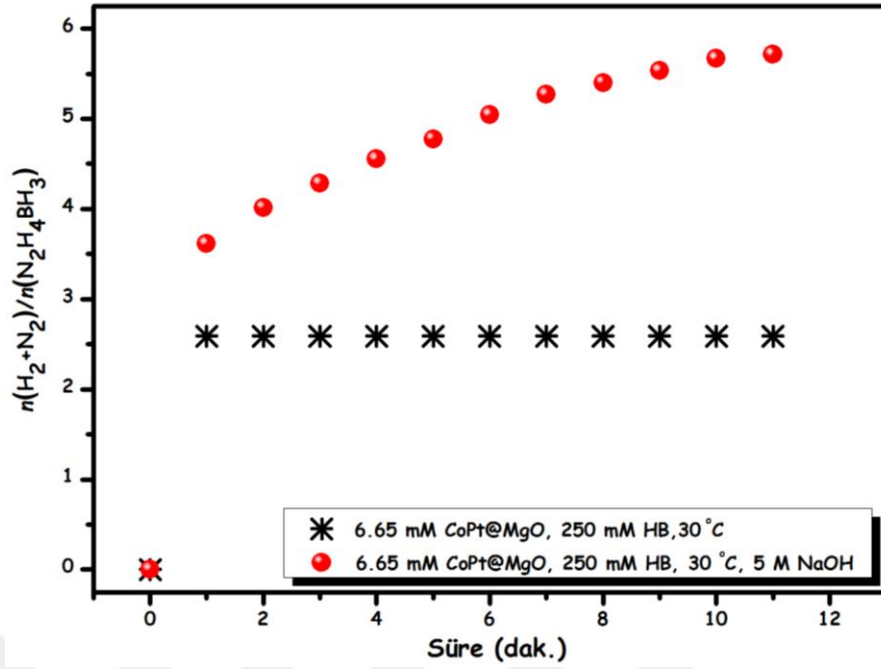
Şekil 3.10. MgO destekli Co, Pt ve CoPt nanokümelerine ait XRD desenleri.

Katalitik malzememizin tanımlanmasından sonra CoPt@MgO için hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik performansının incelenmesine yönelik çalışmalara başlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak CoPt@MgO katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenmesindeki tepkime seçiciliğinin tespitine yönelik HCl kapan deneyi yapılmıştır. Buradaki amaç eğer tepkime tamamen  $N_2$  ve  $NH_3$  oluşumuna gidiyorsa, oluşan  $NH_3$  gazının HCl çözeltisi içerisinde tutulması ve HCl kapan kullanılmadan ölçülen gaz hacminin değişip değişmediğinin kontrol edilmesidir. Şekil 3.11'deki grafikte görüldüğü gibi HCl kapanı kullanıldığında aynı koşullar altında (katalizör miktarı, hidrazin-boran miktarı, sıcaklık) ölçülen toplam gaz hacminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ve bu durum bize tepkimenin seçici olarak dehidrojenlenmeye ( $N_2$  ve  $H_2$  oluşumuna) gittiğini göstermektedir.



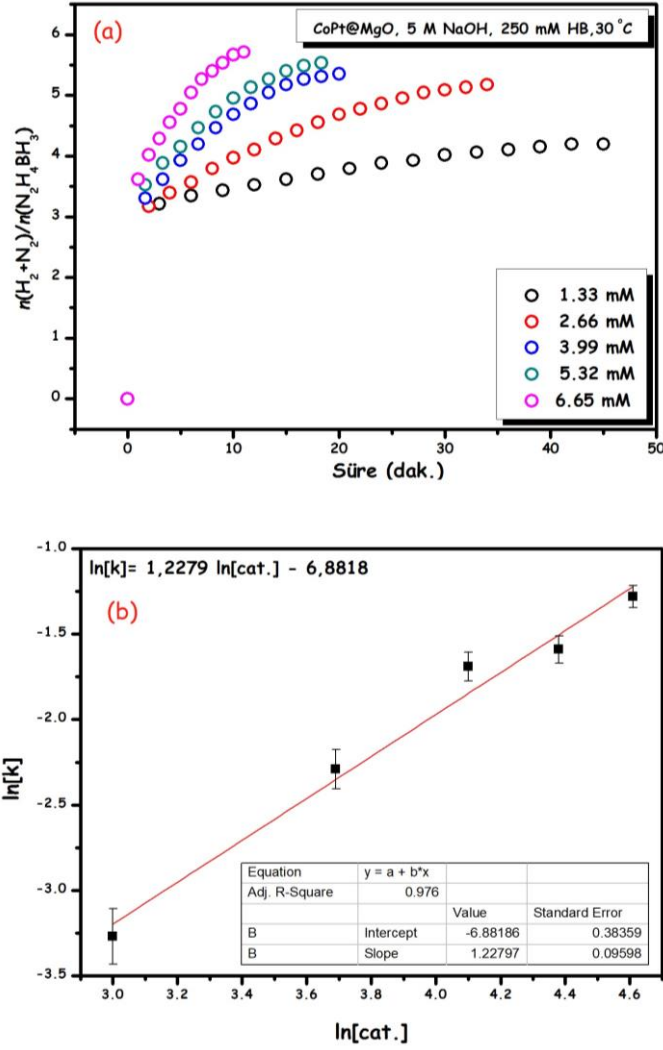
Şekil 3.11. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesi için HCl kapalı (siyah) ve kapansız (kırmızı) açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.

CoPt@MgO katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenmesindeki kullanılan NaOH'in katalitik tepkimeye etkisini incelemek amacıyla tepkime NaOH kullanılmadan ve 5 M NaOH varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12'deki grafikte görüldüğü gibi NaOH kullanıldığında aynı koşullar altında (katalizör miktarı, hidrazin-boran miktarı, sıcaklık) hem hidrazin-boranın hidrolizi hem de hidroliz sonucu oluşan hidrazinin dehidrojenlenmesi tepkimesinde etkin olduğu, diğer taraftan NaOH kullanılmadığında katalitik tepkimenin sadece hidroliz kısmında sınırlı kaldığı görülmektedir. Bu da tepkimenin bazik ortam varlığında istenilen tam dehidrojenlenme ve seçiciliğe ulaştığını göstermektedir.



Şekil 3.12. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesi için NaOH'li (kırmızı) ve NaOH'siz (siyah) açığa çıkan gaz miktarının hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği.

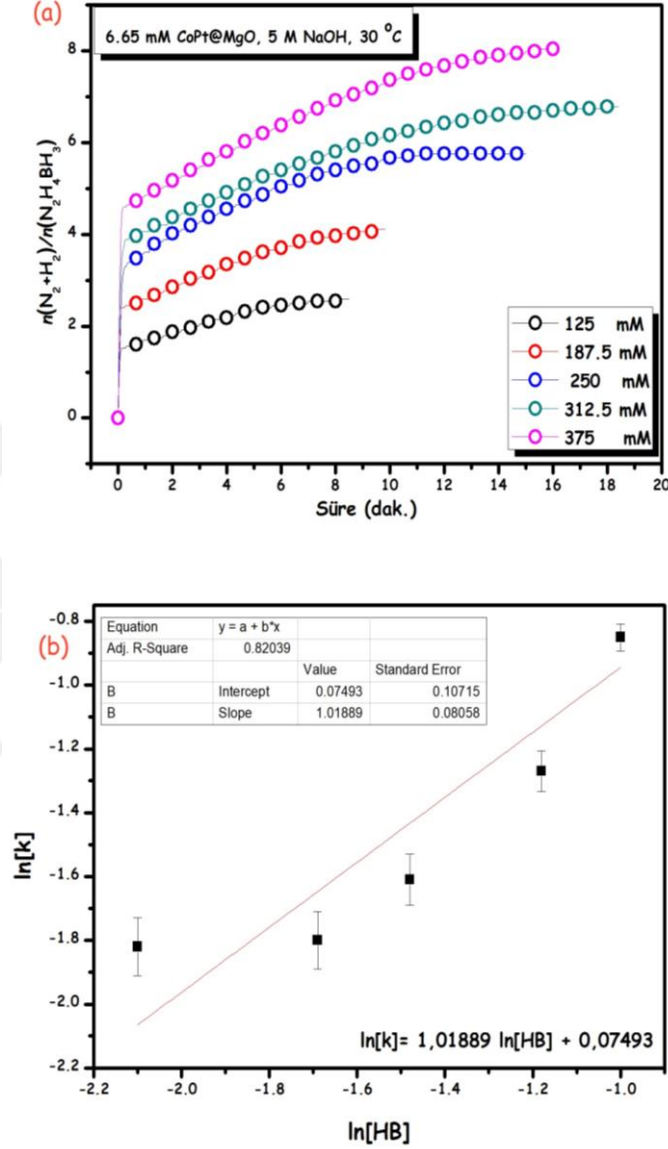
CoPt@MgO katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde tepkime hızına katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla, hidrazin-boran miktarı sabit tutularak farklı miktarlarda katalizör kullanımıyla hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13 (a)'da farklı derişimlerinde ([katalizör] = 20 (1.33 mM), 40 (2.66 mM), 60 (3.99 mM), 80 (5.32 mM) ve 100 mg (6.65 mM) olmak üzere CoPt@MgO kullanılarak katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait açığa çıkan toplam gaz hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiği verilmektedir. Görüldüğü üzere katalizör derişimi arttıkça tepkime hızı buna bağlı olarak artmaktadır. Şekil 3.13 (b)'de ise her bir tepkime için başlangıç hızları göz önüne alınarak oluşturulan  $\ln(\text{hız})$ 'a karşı  $\ln(\text{katalizör derişimi})$  grafiğinden  $y = -6.882 + 1.228 x$  doğrusu elde edilmektedir. Bu da bize katalitik tepkimenin katalizör derişimine göre yaklaşık birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 3.13. Farklı derişimlerde CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiğı, (b) başlanıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiğı ( $y = -6.882 + 1.228 x$ ).

CoPt@MgO katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde tepkime hızına hidrazin-boran miktarının etkisini incelemek amacıyla, katalizör miktarı sabit tutularak farklı miktarlarda hidrazin-boran kullanımıyla hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14 (a)'da farklı derişimlerinde ([HB] = 125, 187.5, 250, 312.5 ve 367 mM olmak üzere) HB kullanılarak katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait açığa çıkan toplam gaz hacminin (mL) zamana (dak.) karşı grafiğı verilmektedir. Görüldüğü üzere HB derişimi arttıkça tepkime hızı buna bağılı olarak kısmen artmaktadır. Şekil 3.14 (b)'de ise her bir tepkime için başlanğıç hızları göz önüne alınarak oluşturulan  $\ln(\text{hız})$ 'a karşı  $\ln(\text{HB})$  grafiğınden

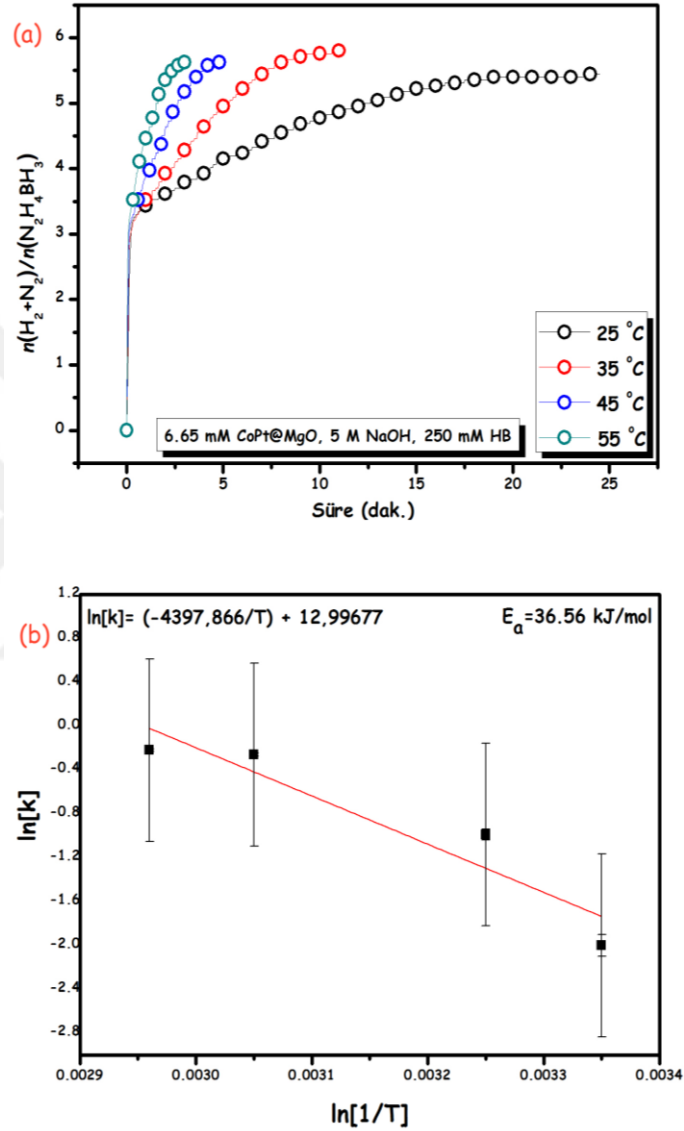
$y = -0.075 + 1.018x$  doğrusu elde edilmektedir. Bu da bize katalitik tepkimenin katalizör derişimine göre yaklaşık birinci mertebeden göstermektedir.



Şekil 3.14. Farklı derişimlerde HB kullanılarak CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiğı, (b) başlanıç hızlarının HB derişimine karşı logaritmik grafiğı ( $y = -0.075 + 1.018x$ ).

Daha sonra CoPt@MgO katalizörü ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi amacıyla katalitik tepkime farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Şekil 3.15 (a)'da bu tepkimelere ait açığa çıkan toplam gaz miktarının zamana karşı grafiğı verilmektedir. Yine beklenildiğı

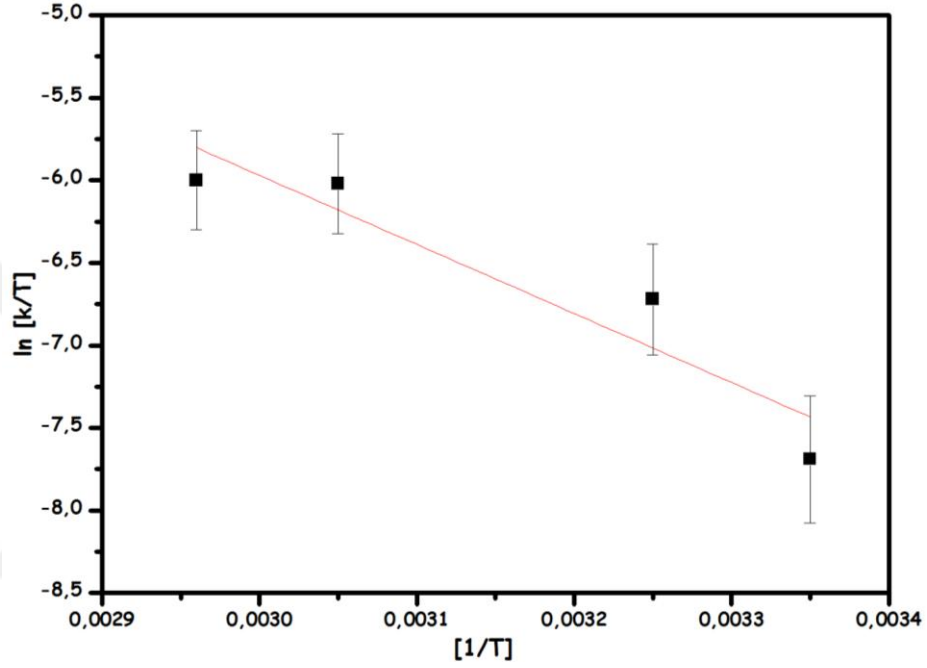
üzere katalitik tepkimenin gerçekleştirildiği sıcaklık arttıkça tepkime hızı artmaktadır. Tepkime hızlarında görülen bu değişim Arrhenius grafiğine aktarıldığında Şekil 3.15 (b)'de grafiğin eğiminden katalitik tepkimenin aktivasyon enerjisi 36.56 kJ/mol bulunmuştur.



Şekil 3.15. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius grafiği.

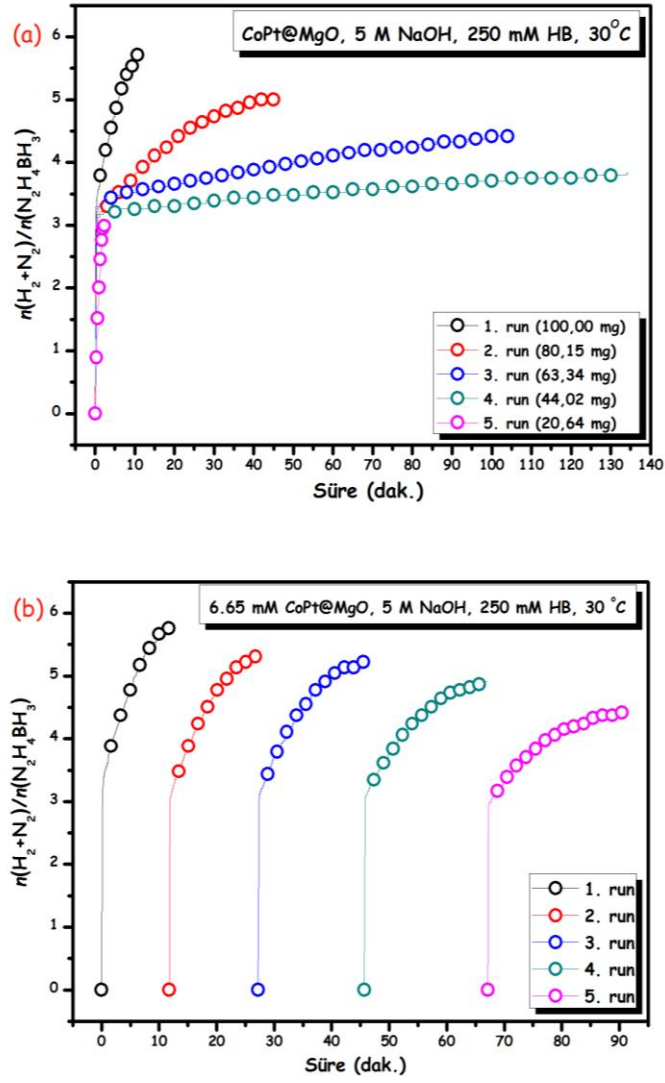
Diğer taraftan CoPt@MgO katalizörü ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait diğer aktivasyon parametrelerinin ( $\Delta H$  ve  $\Delta S$ ) hesaplanabilmesi amacıyla, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tepkimelerin hızlarında

görülen değişim  $\ln(k/T) = (-\Delta H^\ddagger/RT) + \ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$  olarak bilinen Eyring-Polanyi denkleminden yola çıkarak  $\ln(k/T)$ 'ye karşı  $1/T$  değerleri kullanılarak çizilen Şekil 3.16'daki Eyring eğrisi denkleminden aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) hesaplandı. Eğrinin eğimi  $-\Delta H^\ddagger/R$  ifadesinden  $\Delta H^\ddagger = 34.78$  kJ/mol ve eğrinin kayma değeri  $\ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$  ifadesinden  $\Delta S^\ddagger = -142.82$  J/mol.K olarak hesaplandı.



Şekil 3.16. Eyring Eğrisi ( $\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi  $1/T$  (K<sup>-1</sup>)).

CoPt@MgO katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin saptanmasına yönelik yaptığımız deneylerin dışında bu katalizörün kararlılığını incelemek amacıyla CoPt@MgO katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansı da incelendi. Birinci katalitik çevrimden sonra izole edilen CoPt@MgO katalizörü aynı koşullar altında hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılmıştır. Şekil 3.17'de (a) ve (b) grafiklerinden elde ettiğimiz sonuçlara göre CoPt@MgO katalizörünün, hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde tekrar kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir bir katalizör olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.17. CoPt@MgO ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik (reusability) (a) ve geri dönüştürülebilirlik (recyclability) performansına ilişkin çıkan gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği (b).

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Hidrazin-boran ve katalizör sistemlerinin endüstri ve malzeme bilimi açısından öneminden dolayı bu tez çalışmasında, bazik yapıda katı destek yapılarında kararlaştırılmış ve bu tür tepkimelerde katalitik etkinliği iyi bilinen metal(0) nanokümeleri hazırlanmış, analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmış ve hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesindeki katalitik etkinliği incelenmiştir. Proje çalışması sonucunda bilimsel olarak elde edilen çıktılar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

Çalışmada bazik yapıya sahip MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> farklı katı malzemeler üzerine tutturulmuş metal nanokümeleri, çözelti fazında Cu, Co, Fe ve Pt gibi değişik metal tuzlarının destekleyici katı yüzeyine depolanması ve daha sonra NaBH<sub>4</sub> kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Elde edilen metal nanokümelerinin hidrazin-boranın dehidrojenlenmesini sağlayarak oldukça etkin katalizörler oldukları görülmüştür.

Bazik yapıya sahip MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> farklı katı malzemeler üzerine tutturulmuş ve katalitik tepkimede en etkin metal çifti olarak tespit edilen CoPt bimetalik nanokümeleri ICP-MS, XRD, XPS, TEM ve TEM-EDX gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. CoPt@MgO nanokatalizörünün parçacık boyutu ve morfolojik analizini yapmak üzere farklı ölçeklerde TEM görüntüleri alınmış ve değerlendirilmiştir. Bu TEM görüntüleri kullanılarak parçacık boyutuna ilişkin histogram oluşturulmuş ve ortalama parçacık büyüklüğü 3.94±0.38 nm olarak bulunmuştur. CoPt@MgO katalizöründeki Co ve Pt metallerine ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS ve yüksek çözünürlüklü XPS analizleri yapılmış ve Co(0) ve Pt(0)'a ilişkin görülen sinyallerin kaynakçadaki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. Diğer taraftan katalitik malzemenin toz XRD analizi yapılmış ve metal nanokümelerinin kristallliği incelenmiştir.

Daha sonra da hazırlanmış olan bu katalitik malzemenin hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesindeki katalitik etkinliği; toplam gaz mol sayısı/HB mol sayısı ( $n_{H_2}+n_{N_2}/n_{N_2H_4BH_3}$ ) ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametreler göz önüne alınarak incelenmiştir. MgO yapısında kararlaştırılmış CoPt nanokümelerinin  $n_{(H_2+N_2)}/n_{(N_2H_4BH_3)}$  oranı **5.81** olarak bulunmuştur. Bu değer ile CoPt@MgO

nanokatalizörünün HB'ın dehidrojenlenmesi tepkimesinde kullanılan ve kaynakçada yer alan katalitik malzemeler içinde en etkin katalizörlerden biri olduğu görülmüştür (bkz. Çizelge 3.1). Diğer taraftan CoPt@MgO katalizörünün hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 5 katalitik çevrim yapılmış ve 5. katalitik çevrim sonunda başlangıç etkinliğinin korunduğu gözlenmiştir.

CoPt@MgO katalizörü ile katalizlenen hidrazin-boranın tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde, hız ifadesinin ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi için farklı katalizör-substrat derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda kinetik çalışmaları yapılmıştır. CoPt@MgO ile katalizlenen HB'ın tam dehidrojenlenmesi katalizör derişimine göre 1.22 dereceden, HB derişimine göre de yaklaşık birinci mertebeden yapılan detaylı kinetik çalışmaları sonucu belirlenmiştir. CoPt@MgO katalizörü ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen HB'nin tam dehidrojenlenmesi tepkimesinin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 36.56 kJ/mol, diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi ise sırasıyla  $\Delta H^\# = 34.78$  kJ/mol ve  $\Delta S^\# = -142.82$  J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Eyring-Polanyi denklemi kullanılarak hesaplanan  $\Delta H^\#$  ve negatif  $\Delta S^\#$  değerleri; katalitik tepkimenin geçiş halinde birleşmeli mekanizma ile oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 3.1. Hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde kullanılan heterojen katalizör sistemleri.

|                                                | Sıcaklık<br>(°C) | $n(\text{H}_2+\text{N}_2)/n(\text{HB})$ | $\text{H}_2$ üretim hızı<br>( $\text{L}_{\text{H}_2} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{metal}}^{-1}$ ) | Kaynak                        |
|------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}/\text{MSC-30}$ | 30               | $5.95 \pm 0.05$                         | 142                                                                                                  | (Zhu ve ark., 2014)           |
| $\text{Rh}_4\text{Ni}/\text{CTAB}$             | 50               | $5.80 \pm 0.20$                         | 24                                                                                                   | (Zhong ve ark., 2012)         |
| $\text{Ni}_{0.89}\text{Pt}_{0.11}/\text{CTAB}$ | 50               | $5.79 \pm 0.05$                         | 7                                                                                                    | (Hannauer ve ark., 2011)      |
| $\text{Ni}_{0.77}\text{Ru}_{0.23}/\text{CTAB}$ | 50               | $4 \pm 0.05$                            | Çok düşük                                                                                            | (Cakanyıldırım ve ark., 2012) |
| $\text{Ni}_{0.89}\text{Rh}_{0.11}/\text{CTAB}$ | 50               | $5.1 \pm 0.05$                          | Çok düşük                                                                                            | (Cakanyıldırım ve ark., 2012) |
| $\text{Ni}_{0.89}\text{Ir}_{0.11}/\text{CTAB}$ | 50               | $4.9 \pm 0.$                            | Çok düşük                                                                                            | (Cakanyıldırım ve ark., 2012) |
| $\text{RhCl}_3$ (öncü katalizör)               | 50               | 4.1                                     | Çok düşük                                                                                            | (Hannauer ve ark., 2012)      |

\* $\text{BH}_3$  grubunun hidrolizinden hidrojen elde edilmesine yönelik çalışmalar dahil edilmemiştir.

Çizelge 3.1. Hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde kullanılan heterojen katalizör sistemleri (Devamı)

| Katalizör                                    | Sıcaklık<br>(°C) | $n(\text{H}_2+\text{N}_2)/n(\text{HB})$ | $\text{H}_2$ üretim hızı<br>( $\text{L}_{\text{H}_2} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{metal}}^{-1}$ ) | Kaynak                    |
|----------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{RuCl}_3$ (öncü katalizör)             | 50               | 3.3                                     | Çok düşük                                                                                            | (Hannauer ve ark., 2012)  |
| $\text{IrCl}_3$ (öncü katalizör)             | 50               | 3.3                                     | Çok düşük                                                                                            | (Hannauer ve ark., 2012)  |
| $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{CTAB}$ | 50               | 3.9                                     | -                                                                                                    | (Aziza ve ark., 2014)     |
| $\text{Ni}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}/\text{CTAB}$ | 50               | 4.3                                     | -                                                                                                    | (Aziza ve ark., 2014)     |
| $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{CTAB}$            | 50               | 4.5                                     | -                                                                                                    | (Clemençon ve ark., 2014) |
| <b><math>\text{CoPt}@\text{MgO}</math></b>   | <b>30</b>        | <b>5.8</b>                              | -                                                                                                    | <b>Bu çalışma</b>         |

\* $\text{BH}_3$  grubunun hidrolizinden hidrojen elde edilmesine yönelik çalışmalar dahil edilmemiştir.

## KAYNAKLAR

- Aylward, G. H., Findlay, T. J. V., 1999. **Datensammlung Chemie in SI-Einheiten**. Auflage (German Edition), **Wiley-VCH**, ISBN 10: 3527294686.
- Aziza, W.B., Petit, J.F., Demirci, U.B., Xu, Q., Miele, P., 2014. Bimetallic nickel-based nanocatalysts for hydrogen generation from aqueous hydrazine borane: Investigation of iron, cobalt and palladium as the second metal. **Int. J. Hydrogen Energy**, **39**: 16919-26.
- Bluhm, M. E., Bradley, M. G., Butterick, R., Kusari, U., Sneddon, L. G., 2006. Amineborane-based chemical hydrogen storage: enhanced ammonia borane dehydrogenation in ionic liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, **128**: 7748–7749.
- Boddien, A., Federsel, C., Sponholz, P., Mellmann, D., Jackstell, R., Junge, H., Laurenczy, G., Beller, M., 2012. Towards the development of a hydrogen battery. **Energy Environ. Sci.**, **5**: 8907–8911.
- Boddien, A., Loges, B., Junge, H., Beller, M., 2008. Hydrogen generation at ambient conditions: application in fuel cells. **Chem. Sus. Chem**, **1**: 751-758.
- Bogdanovic, B., Schwickardi, M., 1997. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. **J. Alloys Compd**, **1–9**: 253–254.
- Bogdanovic, B., Schwickardi, M., 1997. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. **J. Alloys. Compd**, **253–254**: 1–9.
- Borovinskaya, I. P., Bunin, V. A., Merzhanov, A. G., 1997. Self-propagating high-temperature synthesis of highporous boron nitride. **Mendeleev. Commun**, **7**: 47–48.
- Bossel, U., Eliasson, B., (Energy and the hydrogen economy bossel eliasson. pdf.). [https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd\\_economy\\_bossel\\_eliasson.pdf](https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf)  
Erişim Tarihi:25.04.2017.
- Bowden, M., Autrey, T., Brown, I., Ryan, M. Curr., 2008. The thermal decomposition of ammonia borane: a potential hydrogen storage material. **Appl. Phys**, **8**: 498–500.
- Bratton, F. H., Reynolds, H. I., 1968. Hydrogen generating system. **US. Pat**, 3419361.
- Cakanyildirim, Ç., Petit, E., Demirci, U.B., Moury, R., Petit, J.F., Xu, Q., Miele, P., 2012. Gaining insight into the catalytic dehydrogenation of hydrazine borane in water. **Int. J. Hydrogen Energy**, **37**: 15983-91.
- Cakanyildirim, C., Demirci, U. B., Sener, T., Xu, Q., Miele, P., 2012. Nickel-based bimetallic nanocatalysts in high-extent dehydrogenation of hydrazine borane. **Int. J. Hydrogen Energy**, **37**: 9722–9729.
- Cakanyildirim, C., Demirci, U. B., Sxener, T., Xu, Q., Miele, P., 2012. Nickel-based bimetallic nanocatalysts in high-extent dehydrogenation of hydrazine borane..**Int. J. Hydrogen Energy**, **37**: 9722–9729.
- Chandra, M., Xu, Q., 2006. A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia–borane. **J. Power Sources**, **156**: 190–194.

- Charles Cao, Y. W., Jin, R., Mirkin, C. A., 2002. Nanoparticles with raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection. **Science**, **297**: 1536–1540.
- Chen, H. M., Liu, R.S., Li, H., Zeng, H. C., 2006. Generating isotropic superparamagnetic interconnectivity for the two-dimensional organization of nanostructured building blocks. **Angew. Chem**, **118**: 2779–2783.
- Chen, H. M., Chen, C. K., Chang, Y.C., Tsai, C.W., Liu, R.S., Hu, S.F., Chang, W.S., Chen, K.H., 2010. quantum dot monolayer sensitized ZnO nanowire-array photoelectrodes: true efficiency for water splitting. **Angew. Chem**, **122**: 6102–6105.
- Chen, H. M., Liu, R.S., 2011. Architecture of metallic nanostructures: synthesis strategy and specific applications. **J. Phys. Chem. C**, **115**: 3513–3527.
- Chen, M. S., Goodman, D. W., 2004. The structure of catalytically active gold on titania, **Science**, **306**: 252–255.
- Chen, P., Xiong, Z. T., Luo, J. Z., Lin, J. Y., Tan, K. L., 2002. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. **Nature**, **420**: 302–304.
- Chen, S., Yang, Y., 2002. Magnetoelectrochemistry of gold nanoparticle quantized capacitance charging. **J. Am. Chem. Soc**, **124**: 5280–5281.
- Chen, X., Zhang, T., Zheng, M., Wu, Z., Wu, W., Li, C., 2004. The reaction route and active site of catalytic decomposition of hydrazine over molybdenum nitride catalyst. **J. Catal**, **224**: 473–478.
- Chin, J.M., Schrock, R.R., Müller, P.P., 2010. Synthesis of diamidopyrrolyl molybdenum complexes relevant to reduction of dinitrogen to ammonia. **Inorg. Chem**, **49**: 7904–16.
- Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., 2007. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31672-4, 477.
- Clark, T. J., Whittell, G. R., Manners, I., 2007. Highly efficient colloidal cobalt- and rhodium-catalyzed hydrolysis of  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  in air. **Inorg. Chem**, **46**: 7522–7527.
- Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S., Buchanan, M. V., 2004. The hydrogen economy. **Phys. Today**, **57**: 39–49.
- Dablemont, C., Lang, P., Mangeney, C., Piquemal, J.Y., Petkov, V., Herbst, F., Viau, G., 2008. FTIR and XPS Study of Pt Nanoparticle Functionalization and Interaction with Alumina. **Langmuir**, **24**: 5832–5841.
- Deluga, G. A., Salge, J. R., Schmidt, L. D., Verykios, X. E., 2004. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science**, **303**: 993–997.
- Demirci, U. B., Akdim, O., Miele, P., 2009. Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage, **Int. J. Hydrogen Energy**, **34**: 2638–2645.
- Demirci, U. B., Miele, P., 2009. Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications. **Energy Environ. Sci**, **2**: 627–637.
- Demirci, U.B., Miele, P., 2010. **Boron Hydrides, High Potential Hydrogen Storage Materials**. ed. Nova Science Publishers Inc, New York.
- Demirci, U. B., Miele, P., 2011. Chemical hydrogen storage: ‘material’ gravimetric capacity versus ‘system’ gravimetric capacity. **Energy Environ. Sci**, **4**: 3334–3341.

- Denney, M.C., Pons, V., Hebden, T. J., Heinekey, D. M., Goldberg, K. I., 2006. Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 12048–12049.
- Diwan, M., Diakov, V., Shafirovich, E., Varma, A. 2008. Noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 1135–1141.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schuth, F., 2009. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**: 6608–6630.
- Edwards, L. J., 1969. Hydrogen generating composition. *US Pat*, 3450638.
- Elghanian, R., Storhoff, J. J., Mucic, R. C., Letsinger, R. L., Mirkin, C. A., 1997. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles *Science*. **277**: 1078–1081.
- El-Sayed, M. A., 2001. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Acc. Chem. Res.* **34**: 257–264.
- Fakioglu, E., Yurum, Y., Veziroglu, T. N., 2004. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 1371–1376.
- Fellay, C., Dyson, P. J., Laurenczy, G., 2008. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**: 3966–3968.
- Ferey, G., 2005. Physical chemistry: Trapped gas. *Nature*, **436**: 187–188.
- Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L., 2008. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, **108**: 845–910.
- FuelCell TechnologiesProgram.  
<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>  
 Erişim Tarihi: 25.06.201
- Freedomcar\_targets\_explanations. pdf.  
<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/>  
 Erişim tarihi:25.10.20016
- Goubeau, V. J., Ricker, E., 1961. Borinhydrazin and seine pyrolyseprodukte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **310**: 123–142.
- Grant, L. R., 1982. Advanced solid reactants for hydrogen/deuterium generation, *US. Pat*, 285163.
- Grasemann, M., Laurenczy, G., 2012. Formic acid as a hydrogen source-recent developments and future trends. *Energy. Environ. Sci.*, **5**: 8171–8181.
- Grochala, W., Edwards, P. P., 2004. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chem. Rev.*, **104**: 1283–1316.
- Groß, A., 2006. Reactivity of bimetallic systems studied from first principles. *Top. Catal.*, **37**: 29–39.
- Gschneidner, K., Russell, A., Pecharsky, A., Morris, J., Zhang, Z. H., Lograsso, T., Hsu, D., Lo, C. H. C., Ye, Y. Y., Slager, A., Kesse, D., 2003. A family of ductile intermetallic compounds. *Nat. Mater.*, **2**: 587–591.
- Gunderloy Jr, F. C., 1963. Reactions of the borohydride group with the proton donors hydroxylammonium, methoxyammonium, and hydraziniummagnesium ions. *Inorg. Chem.*, **2**: 221–222.
- Gunderloy Jr, F. C., 1967. Hydrazine-mono- and bisborane. *Inorg. Chem.*, **9**: 13–16;
- Gunderloy Jr, F. C., Park, M., 1968. Process for preparing hydrazine monoborane. *US. Pat*, 3375087.

- Gu, H., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z., Jin, W., Xu, N., Ahn, J., 2008. Solid-oxide fuel cell operated on in situ catalytic decomposition products of liquid hydrazine. **J. Power. Sources**, **177**: 323–329.
- Guo, Y. H., Yu, X. B., Gao, L., Xia, G. L., Guo, Z. P., Liu, H. K., 2010. Significantly improved dehydrogenation of  $\text{LiBH}_4$  destabilized by  $\text{TiF}_3$ . **Energy Environ. Sci**, **3**: 465–470.
- Ham, H. C., Hwang, G. S., Han, J., Nam, S. W., Lim, T. H., 2010. Geometric parameter effects on ensemble contributions to catalysis:  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation from  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  on AuPd alloys. A first principles study. **J. Phys. Chem. C**, **114**: 14922–14928.
- Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., Manners, I., 2009. B–N compounds for chemical hydrogen storage. **Chem. Soc. Rev**, **38**: 279–293.
- Hannauer, J., Demirci, U.B., Geantet, C., Hermann, J.M., Miele, P., 2012. Transition metal-catalyzed dehydrogenation of hydrazine borane  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  via the hydrolysis of  $\text{BH}_3$  and the decomposition of  $\text{N}_2\text{H}_4$ . **Int. J. Hydrogen Energy**, **37**: 10758–67.
- Hannauer, J., Akdim, O., Demirci, U. B., Geantet, C., Herrmann, J. M., Miele P., Xu, Q., 2011. High extent dehydrogenation of hydrazineborane  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  by hydrolysis of  $\text{BH}_3$  and decomposition of  $\text{N}_2\text{H}_4$ . **Energy. Environ. Sci**, **4**: 3355–3358.
- Hansgen, D. A., Vlachos, D. G. J., Chen, G. G., 2010. Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction. **Nat. Chem**, **2**: 484–489.
- Hausdo, S., Baitalow, F., Wolf, G., Mertens, F.O.R.L., 2008. A procedure for the regeneration of ammonia borane from BNH-waste products. **Int. J. Hydrogen Energy**, **33**: 608–614.
- Heldebrant, D. J., Karkamkar, A., Linehan, J. C., Autrey, T., 2008. Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications. **Energy. Environ. Sci**, **1**: 156–160.
- He, L., Huang, Y., Wang, A., Wang, X., Chen, X., Delgado, J.J., Zhang, T., 2012. A Noble-Metal-Free Catalyst Derived from Ni-Al Hydrotalcite for Hydrogen Generation from  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  Decomposition. **Angew. Chem. Int. Ed**, **51**: 6191 – 6194.
- Hirschenhofer, J.H., Stauffer, B.D., Engleman, R.R., Klett, M.G., 2000. **Fuel Cell Handbook**: fourth edition, us department of energy, federal energy technology center, b/t books, orinda, ca.
- Hu, M.G., Geanangel, R.A., Wendlandt, W.W., 1978. The thermal decomposition of ammonia borane **Thermochim. Acta**, **23**: 249–255.
- Hugle, T., Kuhnle, M.F., Lentz, D., 2009. Hydrazine Borane: a promising hydrogen storage material. **J. Am. Chem. Soc**, **131**: 7444–7446.
- Hydrogen Energy And Fuel Cells. pdf. – **European Commission**.  
[https://ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydrogen-report\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf).  
 Erişim Tarihi: 27.07.2017
- Ji, X., Lee, K. T., Holden, R., Zhang, L., Zhang, J., Botton, G. A., Couillard, M., Nazar, L. F., 2010. Nanocrystalline intermetallics on mesoporous carbon for direct formic acid fuel cell anodes. **Nat. Chem**, **2**: 286–293.
- Jiang, H. L., Singh, S. K., Yan, J. M., Zhang, X. B., Xu, Q., 2010. Liquid-phase chemical hydrogen storage: catalytic hydrogen generation under ambient conditions. **Chem. Sus. Chem**, **3**: 541–549.

- Jiang, H.L., Xu, Q., 2011. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles **J. Mater. Chem**, **21**: 13705–13725.
- Joo, F., 2008. Breakthroughs in hydrogen storage formic acid as a sustainable storage material for hydrogen. **Chem. Sus. Chem**, **1**: 805–808.
- Kab, M., Friedrich, A., Drees, M., Schneider, S., 2009. Ruthenium complexes with cooperative PNP ligands: bifunctional catalysts for the dehydrogenation of ammonia–borane. **Angew. Chem., Int. Ed**, **48**: 905–907.
- Kamat, P. V., 2002. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, **106**: 7729–7744.
- Keaton, R. J., Blacquiere, J. M., Baker, R. T., 2007. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia–borane for chemical hydrogen storage. **J. Am. Chem. Soc**, **129**: 1844–1845.
- Kenneth K. Kuo, Roland Pein, **Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid fuels**, ed. Kuo, K. K., 1993. Begell House Publishers, CRC Press, Boca Raton, pp. ISBN: 9780849399190, 524.
- Khan, S.U.M., Al-Shahry, M., Inlger, W.B., 2002. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. **Science**, **297**: 2243–2245.
- Kim, S.W., Kim, M., Lee, W. Y., Hyeon, T., 2002. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions. **J. Am. Chem. Soc** **124**: 7642–7643.
- Kobayashi, H., Yamauchi, M., Kitagawa, H., Kubota, Y., Kato, K., Takata, M., 2010. Atomic-level Pd–Pt alloying and largely enhanced hydrogen-storage capacity in bimetallic nanoparticles reconstructed from core/shell structure by a process of hydrogen absorption/desorption. **J. Am. Chem. Soc**, **132**: 5576–5577.
- Kreibig, U., Vollmer, M., 1995. **Optical Properties of Metal Clusters**, Springer, New York, ISBN 978-3-662-09109-8,
- Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Manosa, L., Planes, A., 2005. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys **Nat. Mater**, **4**: 450–454.
- Langmi, H. W., McGrady, G. S., 2007. Non-hydride systems of the main group elements as hydrogen storage materials. **Coord. Chem. Rev**, **251**: 925–935.
- Lewis, L. N., 1993. Chemical catalysis by colloids and clusters. **Chem. Rev**, **93**: 2693–2730.
- Lipman, T.E. 2004. “What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy,” institute of transportation studies, university of California - Davis, UCD-ITS-RR-04-10, July.
- Lipman, 2011. Clean energy states alliance H<sub>2</sub> storega and production pdf. <https://tr.scribd.com/document/162700209/CESA-Lipman-H2-Prod-Storage>  
Erişim Tarihi: 28.07.2017
- Litmanovich, O. E., Tatarinov, V. S., Litmanovich, A. A., 2011. Why the size of copper nanoparticles depends on the nature of the reducing agent in the preparation of sols in a cationic polyelectrolyte solution. **Polym. Sci. Ser. B**, **53**: 202–208.
- Loges, B., Boddien, A., Gartner, F., Junge, H., Beller, M., 2010. Catalytic generation of hydrogen from formic acid and its derivatives: useful hydrogen storage materials. **Top. Catal**, **53**: 902–914.
- Loges, B., Boddien, A., Junge, H., Beller, M., 2008a. Kontrollierte wasserstoffherzeugung aus ameisensäure-amin-addukten bei raumtemperatur und direkte nutzung in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-brennstoffzellen. **Angew. Chem**, **120**: 4026–4029.

- Loges, B., Boddien, A., Junge, H., Beller, M., 2008b. Controlled generation of hydrogen from formic acid amine adducts at room temperature and application in  $H_2/O_2$  fuel cells. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2008. **47**: 3962–3965.
- Magrini-Bair, K., Czernik, S., French, R., Parent, Y., Landin, S., Chornet, S., 2003. “Fluidizable catalysts for hydrogen production from biomass pyrolysis/steam reforming,” national renewable energy laboratory, may 19<sup>th</sup> (presentation).
- Makowski, P., Thomas, A., Kuhn, P., Goettmann, F., 2009. Organic materials for hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorption in organic molecules. *Energy Environ. Sci*, **2**: 480–490.
- Marder, T. B., 2007. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia–borane? *Angew. Chem., Int. Ed*, **46**: 8116–8118.
- Mebs, S., Grabowsky, S., Forster, D., Kickbusch, R., Hartl, M., Daemen, L. L., Morgenroth, W., Luger, Paulus, P. B., 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, *J. Phys. Chem. A*, **114**: 10185–19196.
- Moury, R., Moussa, G., Demirci, U. B., Hannauer, J., Bernard, S., Petit, E., Lee, A., Miele, P., 2012. Hydrazine-borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys*, **14**: 1768–1777.
- Murakami T, Nishikiori T, Nohira T, Ito Y. 2003. Electrolytic synthesis of ammonia in molten salts under atmospheric pressure. *J. Am. Chem. Soc*, **125**: 334-5.
- National academy of science and national academy of engineering 2004. “The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and r&d needs,” national academies press. <http://www.nasonline.org/?referrer=https://www.google.com.tr/> Erişim Tarihi: 29.07.2017/ <https://www.nae.edu/> Erişim tarihi: 29.07.2017.
- Nie, S., Emory, S. R., 1997. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, **275**: 1102–1106.
- Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Zuttel, A., Jensen, C. M., 2007. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev*, **107**: 4111–4132.
- Park, S.J., Taton, T. A., Mirkin, C. A., 2002. Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes. *Science*, **295**: 1503–1506.
- Peng, B., Chen, J., 2008. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy Environ. Sci*, **1**: 479–483.
- Perut, C., Gauthier, C., Solid compositions for combustion generation of hydrogen comprising a complex borane and an ammonium salt. *FR. Pat*, 2834710, 2003.
- Peyser, L. A., Vinson, A. E., Bartko, A. P., Dickson, R. M., 2001. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters. *Science*, **291**: 103–106.
- Prasad, J., Gland, J.L., 1991. Hydrazine decomposition on a clean rhodium surface: a temperature programmed reaction spectroscopy study. *ACS. Catal*, **7**: 722–726.
- Probstein, R. F., Hicks, R. E., *Synthetic Fuels*, 1982. Mc-Graw Hill, ISBN 10: 0070509085.
- Rasul, G., Surya Prakash, G. K., Olah, G. A., 1999. B–H bond protonation in mono- and diprotonated borane complexes  $H_3BX$  ( $X = N_2H_4$ ,  $NH_2OH$ , and  $H_2O_2$ ) involving hypercoordinate boron. *Inorg. Chem.*, **38**: 5876–5878.

- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., Keeffe, M.O., Yaghi, O.M., 2003. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, **300**: 1127–1129.
- Rosi, N. L., Giljohann, D.A., Thaxton, C. S., Lytton-Jean, A. K. R., Han, M. S., Mirkin, C. A., 2006. Oligonucleotide-modified gold nanoparticles for intracellular gene regulation. **Science**, **312**: 1027–1030.
- Santos, J.B.O., Valencia, G.P., Rodrigues, J.A.J., 2002. Catalytic decomposition of hydrazine on tungsten carbide: the influence of adsorbed oxygen. **J. Catal**, **210**: 1–6.
- Sanyal, U., Demirci, U.B., Jagirdar, B. R., Miele, P., 2011. Hydrolysis of ammonia borane as hydrogen source: fundamental issues and potential solutions towards implementation. **Chem. Sus. Chem.**, **4**: 1731–1739.
- Sartbaeva, A., Kuznetsov, V. L., Wells, S. A., Edwards, P. P., 2008. Hydrogen nexus in a sustainable energy future. **Energy. Environ. Sci**, **1**: 79–85.
- Schlapbach, L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, **414**: 353–358.
- Schmidt E., 1975. Technische Thermodynamik. 11th Edition, Vol:1, 287.
- Schrick, B., Blough, J. L., Jones, A. D., Mallouk, T. E., 2002. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel–iron nanoparticles. **Chem. Mater**, **14**: 5140–5147.
- Seayad, A. M., Antonelli, D. M., 2004. Recent advances in hydrogen storage in metal-containing inorganic nanostructures and related materials. **Adv. Mater**, **16**: 765–777.
- Singh, S.K., Xu, Q., 2009. Complete conversion of hydrous hydrazine to hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage. **J. Am. Chem. Soc**, **131**: 18032–18033
- Singh, S.K., Xu, Q., 2010a. Bimetallic Ni–Pt nanocatalysts for selective decomposition of hydrazine in aqueous solution to hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage. **Inorg. Chem**, **49**: 6148–6152.
- Singh, S.K., Xu, Q., 2010b. Bimetallic nickel-iridium nanocatalysts for hydrogen generation by decomposition of hydrous hydrazine. **Chem. Commun**, **46**: 6545–6547.
- Singh, S.K., Zhang, X.B., Xu, Q., 2009. Room-temperature hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage. **J. Am. Chem. Soc**, **131**: 9894–9895.
- Sinha, A.K., Seelan, S., Tsubota, S., Haruta, M., 2004. A three-dimensional mesoporous titanasilicate support for gold nanoparticles: vapor-phase epoxidation of propene with high conversion. **Angew. Chem**, **116**: 1572–1574.
- Sit, V., Geanangel, R. A., Wendlandt, W. W., 1987. The thermal dissociation of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . **Thermochim. Acta**, **113**: 379–382.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Manners, I., 2010. Ammonia borane and related compounds as dihydrogen sources. **Chem. Rev**, **110**: 4079–4124.
- Stephens, F. H., Baker, R. T., Matus, M. H., Grant, D. J., Dixon, D. A., 2007. Acid initiation of ammonia–borane dehydrogenation for hydrogen storage. **Angew. Chem., Int. Ed**, **46**: 746–749.

- Stephens, F. H., Pons, V., Baker, R. T., 2007. Ammonia-borane: The hydrogen source par excellence? ***Dalton Trans***, 2613–2626.
- Studt, F., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., Sørensen, R.Z., Christensen, C.H., Nørskov, J.K., 2008. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene. ***Science***, **320**: 1320–1322.
- Sutton, A., Gordon, J.C., Ott, K.C., Burrell, A.K., 2010. Regeneration of ammonia borane polyborazylene. ***US. Pat***, 2010/0272622.
- Sutton, A.D., Burrell, A.K., Dixon, D.A., Garner, E.B., Gordon, J.C., Nakagawa, T., Ott, K.C., Robinson, J.P., Vasiliu, M., 2011. Regeneration of ammonia borane spent fuel by direct reaction with hydrazine and liquid ammonia. ***Science***, **331**: 1426–1429.
- Taton, T. A., Mirkin, C. A., Letsinger, R. L., 2000. Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. ***Science***, **289**: 1757–1760.
- Tee, Y.H., Grulke, E., Bhattacharyya, D., 2005. Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water. ***Ind. Eng. Chem. Res***, **44**: 7062–7070.
- Tessier, P.M., Velez, O.D., Kalambur, A.T., Rabolt, J.F., Lenhoff, A.M., Kaler, E.W., 2000. Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced Raman spectroscopy. ***J. Am. Chem. Soc***, **122**: 9554–9555.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. ***Int. J. Hydrogen Energy***, **34**: 2303–2311.
- US energy information administration (EIA) (2008). “The impact of increased use of hydrogen on petroleum consumption and carbon dioxide emissions,” Report #: SR-OIAF-CNEAF/2008-04. <https://www.eia.gov/> Erişim Tarihi: 29.07.2017.
- US department of energy (2010). “The department of energy hydrogen and fuel cells program plan an integrated strategic plan for the research, development, and demonstration of hydrogen and fuel cell technologies – Draft.” <https://energy.gov/> Erişim Tarihi: 29.07.2017
- U.S. department of energy, office of energy efficiency and renewable energy and the freedomcar and fuel partnership, targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles, September 2009, available at <https://energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy>. Erişim Tarihi: 31.01.2017
- Valden, M., Lai, X., Goodman, D. W., 1998. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. ***Science***, **281**: 1647–1650.
- Van den Berg, A. W. C., Areal, C. O., 2008. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives ***Chem. Commun***, 668–681.
- Vinh-Son, N., Swinnen, S., Lesczynski, J., Nguyen, M. T., 2011. Formation and hydrogen release of hydrazine bisborane: transfer vs. attachment of a borane, ***Phys. Chem. Chem. Phys***, **13**: 6649–6656.
- Vinh-Son, N., Swinnen, S., Matus, M. H., Nguyen, M. T., Dixon, D. A., 2009. The effect of the NH<sub>2</sub> substituent on NH<sub>3</sub>: hydrazine as an alternative for ammonia in hydrogen release in the presence of boranes and alkanes. ***Phys. Chem. Chem. Phys***, **11**: 6339–6344.

- Wang, D. S., Li, Y., 2011. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. **Adv. Mater**, **23**: 1044–1060.
- Wang, P., Kang, X.D., 2008. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage. **Dalton Trans**, 5400–5413.
- Wang, Y. G., Shah, N., Huffman, G. P., 2005. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructures by decomposition of propane and cyclohexane over alumina supported binary catalysts. **Catal. Today**, **99**: 359–364.
- Winter, C. J., Nitsch, J., 1988. **Hydrogen as an Energy Carrier**. Editors, Springer Verlag, ISBN: 978-3-642-64872-4, (Baskı) 978-3-642-61561-0.
- Xu, Q. Chandra, M. 2006. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature. **J. Power Sources**, **163**: 364–370.
- Xu, Q., Chandra, M., 2007. A Portable hydrogen generation system: catalytic hydrolysis of ammonia-borane. **J. Alloys Compd**, **446**: 729–732.
- Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., Siegel, D. J., 2010. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. **Chem. Soc. Rev**, **39**: 656–675.
- Zheng M, Cheng R, Chen X, Li N, Li L, Wang X, Zhang T, 2005. A novel approach for CO-free H<sub>2</sub> production via catalytic decomposition of hydrazine. **Int. J. Hydrogen Energy**, **30**: 1081–1089.
- Zhou, S., McIlwrath, K., Jackson, G., Eichhorn, B., 2006. Enhanced CO tolerance for hydrogen activation in Au–Pt dendritic heteroaggregate nanostructures. **J. Am. Chem. Soc**, **128**: 1780–1781.
- Zhu, Q.L., Zhong, D.C., Demirci, U.B., Xu. Q., 2014. Controlled synthesis of ultrafine surfactant-free NiPt nanocatalysts toward efficient and complete hydrogen generation from hydrazine borane at room temperature. **ACS Catal**, **4**: 4261–4268.
- Züttel, A., Borgschulte, A., Schlapbach, L., 2008. Hydrogen as a Future Energy Carrier **Weinheim. Wiley-VCH**, 1. Baskı, ISBN: 978-3-527-30817-0.



## ÖZ GEÇMİŞ

Şerif SAĞLAM, 01 Eylül 1992’de Şırnak’ta doğdu. Lisans eğitimini Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü birincilikle tamamladı. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitime başladı.



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

Tarih: 04/08/2017

Tez Başlığı / Konusu:

Magnezyum Oksit Destekli Metal Nanokümler: Hazırlanması, Tanımlanması Ve Hidrazin-Boranın Tam Dehidrojenlenme Tepkimesindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 65 sayfalık kısmına ilişkin, 04/08/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından iThenticate: Plagiarism Detection Software intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 (üç)'tür.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

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

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

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

04.08.2017  
Tarih ve İmza  


Adı Soyadı: Şerif SAĞLAM

Öğrenci No: 149102207

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Statüsü: Y. Lisans ☒

Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI  
UYGUNDUR



Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR



Prof. Dr. Suat ŞENSOY  
Enstitü Müdürü  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)