

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KARBON DESTEKLİ BİMETALİK RODYUM KATALİZÖRÜ
İLE METİLAMİN BORANIN DEHİDROJENASYONU

NESLİHAN KARGIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

MAYIS 2024

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KARBON DESTEKLİ BİMETALİK RODYUM
KATALİZÖRÜ İLE METİLAMİN BORANIN
DEHİDROJENASYONU**

NESLİHAN KARGIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

MAYIS 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

METHYLAMINE BORANE DEHYDROGENATION BY
CARBON SUPPORTED BIMETALLIC RHODIUM
BASED CATALYST

NESLİHAN KARGIN

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

MAY 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/02/2024 tarih ve 2024/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/05/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Neslihan KARGIN'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Doç. Dr. Hasan ŞILDIR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Canim

Aileme

ÖZET

Geleceğin umut vadeden temiz enerji kaynaklarından biri olan hidrojen enerjisi, fiziksel veya kimyasal olmak üzere çeşitli sıcaklık ve basınç koşulları altında farklı materyallerde depolanarak saklanabilmektedir. Hidrojenin yüksek basınç ve sıcaklık gerektiren depolama yöntemleri hem güvenlik tehlikesi oluşturduğundan hem de maliyet açısından uygulanabilir değildir. Bu yöntemlere alternatif olarak hidrojenin kimyasal hidrürlerden elde edilerek depolanması son zamanların büyük ilgi odağı haline gelmiş ve üzerinde çalışılmaya başlanmıştır.

Yüksek hidrojen içeriğine sahip NHxBH_x grubu sürdürülebilir özelliği sebebi ile güvenli ve zararsız bir hidrojen depolama malzemesidir ve kimyasal tepkime ile istenildiği zaman hızlı bir şekilde depoladığı hidrojeni dışarıya verebilmektedir. Bu tez çalışmasında amin boran grubunda yer alan metilamin borandan hidroliz tepkimesi ile ekonomik koşullar altında, kolay bir yöntemle ve yüksek bir verimle hidrojen elde edilmesi ve depolanması amacıyla katalitik aktivitesi yüksek bir nanokatalizör geliştirilmesi ve optimum çalışma şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda, yüksek hidrojen içeriğine sahip metilamin boranın katalitik hidrolizi, karbon destekli rodyum bazlı bimetalik nanokatalizörler (Rh-M) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Rodyum katalizörünün katalitik aktivite ve kararlılık özelliklerini arttırmak amacıyla farklı metaller ($M = \text{Ni, Cu, Mo, Mn, Sn, Cr}$) eklenerek bimetalik nanokatalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokatalizörler metilamin boranın hidroliz deneylerinde kullanmış ve en aktif katalizör Rh-Cu/C-NH₂ olarak belirlenmiştir. Ardından sentez ve hidroliz reaksiyon parametreleri için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Son olarak farklı sıcaklık değerlerinde kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışmalar sonucunda en aktif katalizör olarak Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂, 481,34 dk⁻¹ (25 °C) çevrim frekansı (TOF) değeri ve optimize edilmiş koşullar altında 31,68 kJ.mol⁻¹ aktivasyon enerjisi (E_a) ile bulunmuştur.

Katalizörlerin yüzeyinin morfolojik, elektronik yapısı ve kimyasal özellikleri SEM, EDS, FTIR, XRD, BET ve TEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dehidrojenasyon, Hidrojen Depolama, Metilamin Boran, Nanokatalizör.

ABSTRACT

Hydrogen energy, one of the promising clean energy sources of the future, can be stored in different materials under various temperature and pressure conditions, either physical or chemical. Hydrogen storage methods that require high pressure and temperature are not feasible in terms of both safety and cost. As an alternative to these methods, the storage of hydrogen by obtaining it from chemical hydrides has become a focus of great interest in recent times and has begun to be studied.

The NH_xBH_x group, which has a high hydrogen content, is a safe and harmless hydrogen storage material due to its sustainable feature and can quickly release the stored hydrogen whenever desired through chemical reaction. In this thesis study, it is aimed to develop a nanocatalyst with high catalytic activity and to determine the optimum operating conditions to obtain and store hydrogen in an easy way and with high efficiency under economic conditions, by hydrolysis reaction from methylamine borane, which is in the amine borane group.

In this direction, catalytic hydrolysis of methylamine borane with high hydrogen content was carried out on carbon-supported rhodium-based bimetallic nanocatalysts (Rh-M). In order to increase the catalytic activity and stability properties of the rhodium catalyst, bimetallic nanocatalysts were synthesized by adding different metals ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Cr}$). The synthesized nanocatalysts were used in the hydrolysis experiments of methylamine borane and the most active catalyst was determined as Rh-Cu/C- NH_2 . Then, optimization studies were carried out for synthesis and hydrolysis reaction parameters. Finally, kinetic studies were carried out at different temperature values and activation energy was calculated using the Arrhenius equation. As a result of the studies, $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-NH}_2$ was found to be the most active catalyst with a turnover frequency (TOF) value of $481,34 \text{ min}^{-1}$ (25°C) and an activation energy (E_a) of $31,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$ under optimized conditions.

The morphological, electronic structure and chemical properties of the surface of the catalysts were characterized by SEM, EDS, FTIR, XRD, BET and TEM analysis.

Keywords: Dehydrogenation, Hydrogen Storage, Methylamine Borane, Nanocatalyst.

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden yardımlarını ve değerli bilgilerini esirgemeyen, her daim yol gösteren ve beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ercan Özdemir'e,

Deneysel çalışmalarımda bana yardım eden, bilgilerini her zaman benimle paylaşan, desteğini ve arkadaşlığını hep yanımda hissettiğim sevgili hocam ve canım arkadaşım Ar. Gör. Hatice Öner'e,

Yüksek Lisans Tez Projesi (GTÜ 101) kapsamında 2022-A-101-10 no'lu proje ile tez sürecine destek sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Beni bugünlere getiren ve hayatımın her evresinde yanımda olan, en büyük destekçilerim canım annem Kadriye Kargın, canım babam Mahmut Kargın ve canım ablam Elvan Demir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	2
2.1. Fosil Yakıtlar ve Alternatif Enerji Kaynakları	2
2.2. Hidrojen Elementi	4
2.2.1. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3. Hidrojen Enerji Sistemi	6
2.3.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri	6
2.3.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Eldesi	6
2.3.1.1.1. Buhar Reformasyonu	6
2.3.1.1.2. Kısmi Oksidasyon Yöntemi	7
2.3.1.1.3. Doğalgazın Parçalanması	8
2.3.1.1.4. Ototermik Reformer	8
2.3.1.1.5. Kömür Gazlaştırma Yöntemi	9
2.3.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Eldesi	10
2.3.1.2.1. Biyokütleden Hidrojen Eldesi	10
2.3.1.2.2. Suyun Elektrolizi	11
2.3.1.2.3. Suyun Termal Parçalanması	11
2.3.1.2.4. Fotoelektrokimyasal ve Fotokatalitik Yöntem	12
2.3.1.2.5. Fotobiyolojik Yöntem	12
2.3.1.3. Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Eldesi	13
2.3.2. Hidrojen Taşıma ve Depolama Yöntemleri	13
2.3.2.1. Gaz Formunda Depolama	14
2.3.2.2. Sıvı Formunda Depolama	14
2.3.2.3. Nanotüplerde Depolama	15
2.3.2.4. Metal Hidrürlerde Depolama	15
2.3.2.5. Kimyasal Hidrürlerde Depolama	16
3. AMİN BORAN BİLEŞİKLERİ	17
3.1. Amonyak Boran ve Genel Özellikleri	18
3.1.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	18
3.1.2. Amonyak Boran Üretim Yöntemleri	19
3.1.3. Amonyak Boran'ın Hidroliz Tepkimesi	20
3.2. Metilamin Boran ve Genel Özellikleri	21
3.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
3.2.2. Metilamin Boran Üretim Yöntemleri	22
3.2.3. Metilamin Boran'ın Hidroliz Tepkimesi	23
4. KATALİZÖRLER	25
4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması	25
4.1.1. Geçiş Metal Nanopartikülleri	27

4.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
5.1. DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar	30
5.2. DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	31
5.3. Yöntem	31
5.3.1. Metilamin Boran Sentezi	31
5.3.2. Destek Malzemesinin Oksidasyonu	32
5.3.3. Destek Malzemesine Amin Fonksiyon Gruplarının Bağlanması	32
5.3.4. Rh/C-NH ₂ Katalizörlerinin Sentezi	32
5.3.5. Rh-M/C-NH ₂ Katalizörlerinin Sentezi	33
5.4. Karakterizasyon	33
5.5. Test Düzenegi	33
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
6.1. Katalitik Aktivite Testleri	35
6.1.1. Metilamin Boran Hidrolizi İçin Rh/C-NH ₂ ve Rh-M/C-NH ₂ Katalizörlerinin Aktivite Testleri	35
6.1.2. Aktif Katalizörün Stokiyometri Testleri	37
6.1.3. Rh: MeAB Molar Oranının Optimizasyonu	39
6.1.4. MeAB: Rh Molar Oranının Optimizasyonu	40
6.1.5. Sıcaklığın TOF Değeri Üzerindeki Etkisi	42
6.1.6. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	43
6.1.7. Tekrarlanabilirlik Testleri	44
6.1.8. Destek Malzemesinin Katalitik Aktiviteye Etkisi	45
6.2. Karakterizasyon	47
6.2.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri	48
6.2.2. Aktif Katalizörün XRD Analizi	52
6.2.3. Aktif Katalizörün TEM Analizi	53
6.2.4. Aktif Katalizörün BET Analizi	54
6.2.5. Destek Malzemelerinin SEM-EDS Analizleri	54
6.2.6. Destek Malzemelerinin FTIR Analizleri	58
6.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri	59
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	70
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Rh	: Rodyum
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Mo	: Molibden
Mn	: Mangan
Sn	: Kalay
Cr	: Krom
C	: Karbon
NH ₂	: Amin
dk	: Dakika
s	: Saniye
kJ	: Kilojoule
MJ	: Megajoule
kmol	: Kilomol
m	: Metre
cm	: Santimetre
K	: Kelvin
E _a	: Aktivasyon enerjisi
AB	: Amonyak boran
BET	: Brunauer Emmett Teller Yöntemi
C-NH ₂	: Amin fonksiyonlanmış karbon
DOE	: Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IHEA	: Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği
MeAB	: Metilamin boran
Rh-M	: Rodyum bazlı bimetalik nanokatalizör
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
THEME	: Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı
TOF	: Çevrim frekansı
XRD	: X Işını Kristalografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Türkiye’de birincil enerji kaynakları tüketimi.	2
Şekil 2.2: Dünyada birincil enerji kaynakları tüketimi ve öngörülleri.	3
Şekil 2.3: Hidrojen enerji sistemi.	6
Şekil 2.4: Kısmi oksidasyon akış şeması.	8
Şekil 2.5: Doğalgazın termal parçalanması şematik gösterimi.	8
Şekil 3.1: Katı hidrojen depolama malzemeleri.	17
Şekil 3.2: Amonyak boranın katı haldeki kimyasal yapısı.	18
Şekil 4.1: Katalitik bir döngüde aktivasyon enerjisinin şematik gösterimi.	26
Şekil 4.2: Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranın parçacık boyutuna etkisi.	28
Şekil 5.1: Katalitik aktivite test düzeneği.	34
Şekil 6.1: Rh-M/C-NH ₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	36
Şekil 6.2: Farklı stokiometrilere katalitik aktivite test sonuçları.	38
Şekil 6.3: Farklı Rh:MeAB oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.	40
Şekil 6.4: Farklı MeAB:Rh oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.	41
Şekil 6.5: Farklı sıcaklıklarda katalitik aktivite test sonuçları.	43
Şekil 6.6: Optimum katalizörün aktivasyon enerjisinin hesaplanması.	44
Şekil 6.7: Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörünün a) tekrar kullanılabilirlik testleri ve b) yüzde tekrar kullanılabilirlik verimi.	45
Şekil 6.8: Farklı destek malzemelerinin katalitik aktivite testleri.	47
Şekil 6.9: a) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C, b) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-O, c) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörüne ait EDS spektrumları.	49
Şekil 6.10: a) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C, b) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-O, c) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri (5 µm).	50
Şekil 6.11: a) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C, b) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-O, c) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri (2 µm).	50
Şekil 6.12: a) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C, b) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-O, c) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri (1 µm).	51
Şekil 6.13: a) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C, b) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-O, c) Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri (500 nm).	51
Şekil 6.14: Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörünün XRD kırınım deseni.	53
Şekil 6.15: Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörünün TEM görüntüleri.	53
Şekil 6.16: Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi.	54
Şekil 6.17: a) Karbon siyahı b) C-O c) C-NH ₂ destek malzemelerinin EDS spektrumları.	55
Şekil 6.18: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH ₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (5 µm).	56
Şekil 6.19: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH ₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (2 µm).	56
Şekil 6.20: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH ₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (1 µm).	57
Şekil 6.21: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH ₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (500 nm).	57
Şekil 6.22: Destek malzemesinin FTIR sonuçları.	58

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Hidrojen elementinin bazı özellikleri.	5
Tablo 3.1: Amonyak boranın bazı özellikleri.	19
Tablo 3.2: Metilamin boranın bazı özellikleri.	22
Tablo 4.1: Katalizörlerin sınıflandırılması.	25
Tablo 5.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi.	30
Tablo 5.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanların listesi.	31
Tablo 6.1: Rh-M/C-NH ₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	37
Tablo 6.2: Stokiyometri testleri için sentez parametreleri.	38
Tablo 6.3: Farklı stokiyometrilerin katalitik aktivite test sonuçları.	39
Tablo 6.4: Farklı Rh:MeAB oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.	40
Tablo 6.5: Farklı MeAB:Rh oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.	42
Tablo 6.6: Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik test sonuçları.	45
Tablo 6.7: Farklı destek malzemelerinin katalitik aktivite test sonuçları.	47
Tablo 6.8: Rh-Cu/C-NH ₂ katalizörünün literatürdeki yeri.	59

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, büyüyen sanayileşme ve nüfus artışına bağlı olarak ülkemizde üretim faaliyetlerinin hızlanması sonucu enerjiye duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Günümüzde enerji ihtiyacını karşılamak için fosil yakıtlar kullanılmakta ve bu yakıtlar doğaya ve insan sağlığına geri dönüşü olmayan ciddi zararlar vermektedir. Bu nedenle yenilenebilir, sürdürülebilir ve temiz enerji kaynağı olan hidrojen alternatif bir enerji taşıyıcısı olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen enerjisi zararsız olması, hidroliz gibi kolay ve ekonomik yöntemler ile elde edilebilmesi ve yüksek verimi ile temiz enerji üretiminde büyük önem arz etmektedir.

Enerji kaynağının sürdürülebilir olmasını sağlamanın en iyi yolu enerjiyi depolamaktadır [Demir, 2013]. Hidrojenin sıvı ve gaz formunda depolanması hem sızıntı oluşturmaması sebebi ile tehlikeli hem de oldukça maliyetlidir. Hidrojenin güvenli ve verimli depolanmasını sağlamak için yaşanan sıkıntılar günümüzde halen daha devam etse de depolama kolaylığı ve düşük maliyetli olması sebebi ile içeriğinde hidrojen barındıran katı maddelere duyulan ilgi son zamanlarda giderek artmaktadır [Alptekin, 2019]. Bu maddeler içerisinde yer alan amin boranlar, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri, yüksek oranda kararlılığı ve kullanım kolaylığı ile gelecek için ümit vadeden enerji kaynakları arasındadır. Amin boranlar, katı halde hidrojen depolayabilme özelliklerinin yanı sıra yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve uygun bir katalizör eşliğinde yapısındaki hidrojeni dışarıya verme (dehidrojenasyon) eğilimindedir [Umegaki vd., 2009].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

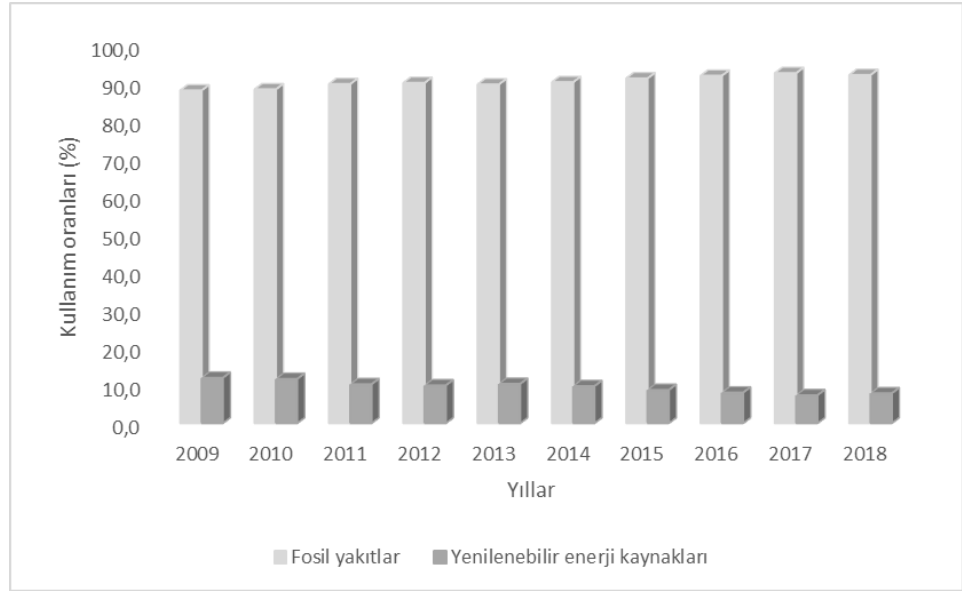
Bu tez çalışmasında yüksek hidrojen içeriğine sahip amin boran grubundan metilamin boran kullanılarak en yaygın yöntem olan katalitik hidroliz yöntemi ile oda sıcaklığında hidrojen elde edilmiş ve yüksek bir verimle depolanmıştır. Metilamin boranın katalitik hidroliz deneylerinde kullanılan soy metallerden verimliliği ve tekrar kullanılabilirliği yüksek olan rodyum soy metal, aktivitesini ve kararlılık özelliğini arttırmak amacıyla karbon siyahı ve yardımcı bir metal ile desteklenerek literatüre yüksek katalitik aktiviteye sahip yeni bir heterojen katalizör kazandırılmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan temiz enerji kaynağı hidrojen, doğaya ve insan sağlığına zararsız, sürdürülebilir, ekonomik ve yüksek verimli olması sebepleri ile son zamanların büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Günümüzde artan enerji ihtiyacı ile birlikte fosil yakıt kaynaklarının giderek azalması ve bu yakıtların çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlar düşünüldüğünde geleceğin en önemli alternatif enerji kaynağı olan hidrojen enerjisi oldukça dikkat çekmektedir.

2.1. Fosil Yakıtlar ve Alternatif Enerji Kaynakları

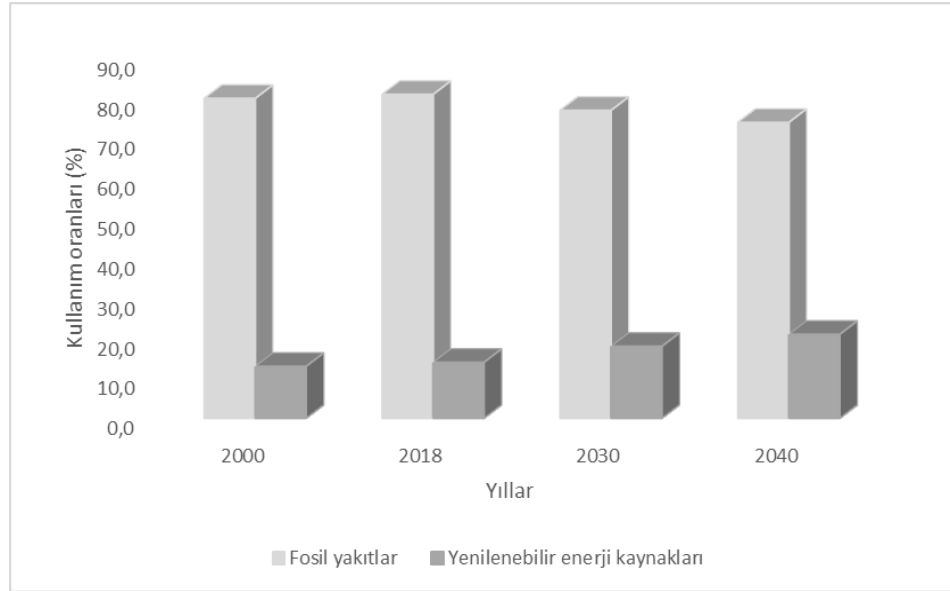
Günümüzde enerji ihtiyacının %80'den fazlası petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır ve yerini alternatif enerji kaynakları almadığı sürece fosil yakıtlar kullanılmaya devam edecektir [Demir, 2013]. Şekil 2.1'de ülkemizde enerji kaynaklarının yıllara göre tüketim oranları verilmiştir [Yurtkuran, 2021].



Şekil 2.1: Türkiye’de birincil enerji kaynakları tüketimi.

Şekilden de görüleceği üzere ülkemizde birincil enerji kaynakları arasında fosil yakıtların tüketim payı oldukça yüksektir ve yıllar içerisinde tüketim oranı artış göstermektedir. Nitekim fosil yakıt kaynak rezervleri gün geçtikçe azalmaktadır ve bu kaynaklar bir gün son bulacaktır.

Şekil 2.2'de dünya genelinde birincil enerji kaynaklarına olan talep ve öngörülen tüketim oranları verilmiştir [Yurtkuran, 2021]. Dünya genelinde de birincil enerji kaynakları arasında en çok fosil yakıtlar tüketilse de ilerleyen yıllarda fosil yakıt tüketiminin azalacağı ve yerini yenilenebilir enerji kaynaklarının alacağı öngörülmektedir.



Şekil 2.2: Dünyada birincil enerji kaynakları tüketimi ve öngörülleri.

Günümüz dünyasında enerjiye duyulan ihtiyacın giderek artması, fosil yakıt kaynak rezervlerinin sınırlı olması ve fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan zehirli gazların küresel ısınma ve asit yağmurları gibi ciddi çevresel problemlere yol açması yenilenebilir ve alternatif temiz enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı giderek arttırmaktadır. Yenilenebilir ve alternatif temiz enerji kaynaklarının arayışı ve mevcut enerji sistemlerine entegre edilmesi hem çevre ve insan sağlığı açısından hem de sürdürülebilirlik açısından son derece önemli bir adım demektir [Geniş, 2019]. Nitekim yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi oldukça maliyetlidir ve bunun yanı sıra güneş ve rüzgâr enerjisi gibi bazı kaynaklarda süreksizlik problemi bulunmaktadır. Tam bu esnada hidrojen enerjisi, depolanabilme özelliği ile sürdürülebilir ve temiz enerji taşıyıcısı olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen doğrudan yakılarak enerji üretiminde kullanılabilir veya yakıt pillerinde kullanımı ile elektrik enerjisi elde edilebilir [Demir, 2013]. Hidrojenin üretimi, depolanması ve etkin kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar günümüzde büyük bir hızla devam etmektedir.

2.2. Hidrojen Elementi

Periyodik cetvelin ilk elementi olan hidrojen, doğada bileşikler halinde bulunan, renksiz, kokusuz, tatsız, zararsız ve hafif bir gazdır. Hidrojen doğada bol miktarda bulunur ve en çok bulunan bileşiği sudur. Hidrojen birim kütle başına yüksek enerji içeriğine sahiptir ve birincil enerji kaynakları kullanılarak üretilen sentetik ve çevre dostu bir yakıt türüdür.

Tarih boyunca hidrojen elementi, pek çok bilim insanı için önemli bir araştırma konusu olmuştur. Hidrojen ilk olarak 16. yüzyılda Paracelsus tarafından demirin sülfürik asit ile tepkimesi sonucu ortaya çıkardığı gaz olarak keşfedilmiştir. Ardından Van Helmot hidrojen gazını yanıcı olması sebebi ile havanın özel bir türü olduğunu ifade etmiştir. 1671 yılında Robert Boyle demir tozu ve seyreltik asit tepkimesinde hidrojen gazına rastlamıştır. 1766 yılında Henry Cavendish hidrojen gazının özelliklerini ortaya koymuş ancak hidrojen gazının metallere elde edilebildiğini ileri sürmüştür. Bunun yanı sıra suyun bileşiklerinin hidrojen ve oksijen olduğunu tanımlamıştır. 1783 yılında Lavoisier ilk kez bu gaza hidrojen adını vermiştir. Hidrojen kelimesi “hydro” su ve “genes” jeneratör kelimelerinin birleşiminden meydana gelmiştir. 1820 yılında ilk kez hidrojenin yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması fikri ortaya atılmıştır. 1839 yılında William Rober Grove hidrojenden elektrik enerjisi elde etmek için yakıt pilini keşfetmiştir. 1911 yılında Carl Bosch hidrojen ve nitrojen gazlarını gübre üretiminde kullanmıştır. 1970’li yıllarda hidrojen enerji taşıyıcısı olarak düşünülmüş ve bu yıllardan sonra hidrojen teknolojisi büyük önem kazanmıştır. 1974 yılında Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü’nde Nejat Veziroğlu’nun önderliğinde düzenlenen “Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı (THEME)” hidrojen enerjisinin tüm dünyaya duyurulmasında ve tüm dünya tarafından kullanılmaya başlanmasında önemli bir rol oynamıştır. Enerji ve çevre problemlerinin konuşulduğu bu konferansta, Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulmasına karar verilmiştir. Bu gelişmeler hidrojen enerjisinin kullanımı açısından son derece önemlidir. 1988’li yıllara gelindiğinde hidrojen enerjisi tüm dünya tarafından tanınmış ve geleceğin alternatif temiz enerji kaynağı olarak literatürdeki yerini almıştır [**Şenaktaş, 2005**].

2.2.1. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hidrojen elementi H sembolü ile gösterilen, 2,016 gram molekül ağırlığı ile doğada bulunan en hafif elementtir. Standart koşullarda hidrojenin yoğunluğu havanın yoğunluğunun 1/14'ü kadardır. Hidrojen, yapısında karbon oksit, kükürt oksit ve uçucu organik kimyasallar bulunmaması sebebi ile yanması sonucu küresel ısınma ve asit yağmurları gibi çevresel problemlere yol açmaz ve doğaya zarar vermez [Baydaroğlu, 2013].

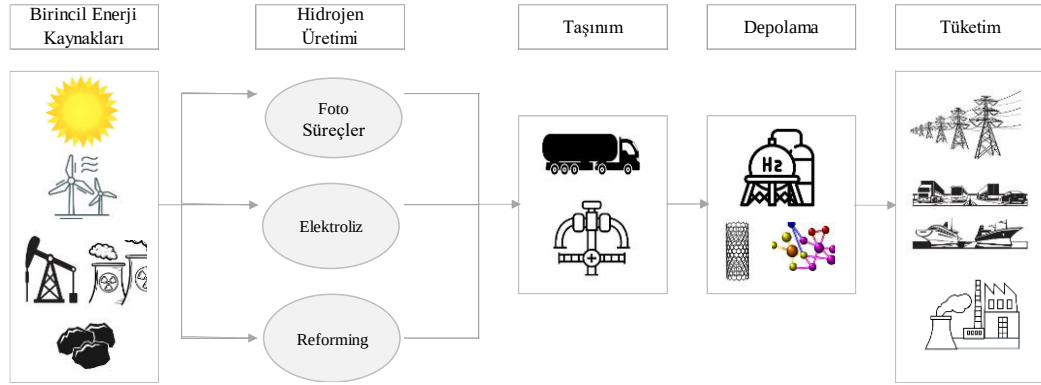
Hidrojen elementinin bazı özellikleri **Tablo 2.1**'de gösterilmiştir [Veziroğlu, 1998].

Tablo 2.1: Hidrojen elementinin bazı özellikleri.

Özellik	Değer
Görünümü	Renksiz
Sembolü / Bulunduğu hal	H ₂ / Gaz
Atom numarası	1
Molekül ağırlığı	2,016 kg/kmol
Yoğunluğu	0,084 kg/m ³
Sıvı yoğunluğu	70,8 kg/m ³
Kaynama noktası	20,3 K
Kritik sıcaklığı	32,9 K
Kritik basıncı	12,8 bar
Kritik yoğunluğu	31,4 kg/m ³
Yüksek ısı değeri (Kütlesele)	141,9 MJ/kg
Yüksek ısı değeri (Hacimsel)	11,89 MJ/m ³
Düşük ısı değeri (Kütlesele)	119,9 MJ/kg
Düşük ısı değeri (Hacimsel)	10,05 MJ/m ³
Alev alma sıcaklığı	858 K
Havada alev sıcaklığı	2318 K
Özgül ısı	14,89 KJ/kg.K
Difüzyon katsayısı	0,61 cm ² /s

2.3. Hidrojen Enerji Sistemi

Hidrojen enerji sistemi **Şekil 2.3**'te gösterildiği gibi hidrojenin üretilme, taşınma, depolanma ve tüketim adımlarını içermektedir [Akkuş, 2017].



Şekil 2.3: Hidrojen enerji sistemi.

Hidrojen birincil enerji kaynakları kullanılarak üretilmekte ve öncelikli olarak boru hatlarıyla veya gemiler ya da tankerler kullanılarak taşınmaktadır. Gaz veya sıvı formda tankerlerde; kimyasal olarak hidrürlerde depolanmakta ve enerjiye ihtiyaç duyan sektörlerde kullanılmaktadır [Momirlan, 2005]. Hidrojen, enerji kaynağı olmasının yanı sıra bir enerji taşıyıcısıdır.

2.3.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri

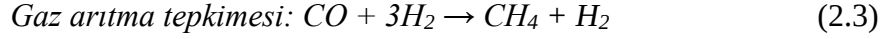
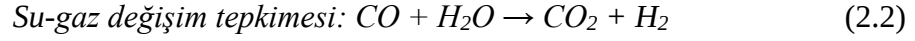
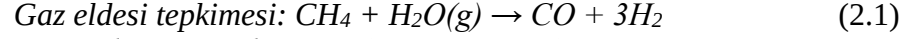
Hidrojen petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan veya su ve biyokütle gibi yenilebilir enerji kaynaklarından üretilebilen sentetik bir yakıt türüdür. Hidrojen üretiminde biyolojik, elektrolitik, fotokatalitik, kimyasal ve termokimyasal süreçler gibi pek çok alternatif teknoloji kullanılmaktadır. Günümüzde hidrojenin %40'ı doğalgazdan, %30'u nafta ve ağır yağlardan, %18'i kömürden, %4'ü elektroliz yöntemiyle ve yaklaşık %1'i biyokütle kullanılarak üretilmektedir [Genç, 2009].

2.3.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Eldesi

2.3.1.1.1. Buhar Reformasyonu

Hidrokarbonlardan hidrojen eldesinde kullanılan yöntem reformasyon yöntemidir. Reformasyon, tepkimeye giren gaz atomlarının tepkime sonunda yeniden

düzenlenmesi anlamına gelir. Reformasyon işlemi temel olarak üç adımda meydana gelmektedir [Anzelmo vd., 2018]. Bu adımlar denklem (2.1), (2.2) ve (2.3)'te gösterilmiştir.

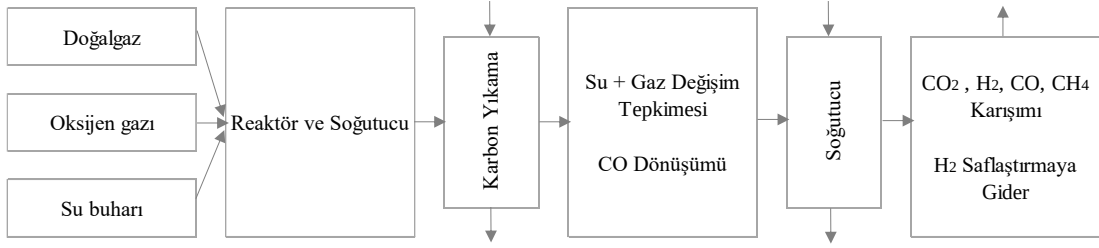


Buhar reformasyonu heterojen katalitik bir tepkimedir ve ekzotermiktir. Su-gaz değişim tepkimesi yeryüzündeki zehirli gazları temizlemek için kullanılır. Ayrıca bu tepkime düşük ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir. Düşük sıcaklıklarda (200-250 °C) genellikle bakır esaslı, yüksek sıcaklıklarda (320-450 °C) ise demir esaslı katalizörler kullanılmaktadır. Doğalgazın buhar reformasyonu sonucu oluşan ve sıcak gazların soğutulması sonucu açığa çıkan ısı tepkimedeki suyun buharlaştırılması için kullanılır. CO ile su buharı tepkimeye girerek CO₂ ve H₂ oluşturur. Burada hidrojenin yarısı sudan yarısı ise hidrokarbondan gelmektedir [Spath ve Mann, 2001; Kincay vd., 2008].

Buhar reformasyonu için kullanılan katalizörler ve tepkime şartları günümüzde yeterince gelişmiş olsa da koklaşma problemi henüz tam olarak çözülememiş ve yüksek ısı ihtiyacı sebebi ile prosesin enerji maliyeti düşürülebilmiştir. Yöntemin oldukça kapsamlı ve karışık olması da uygulanabilirlik açısından yaşanan problemlerden biri olarak kalmış ve bu yöntem yeterince yaygınlaştırılamamıştır [Baydaroğlu, 2013].

2.3.1.1.2. Kısmi Oksidasyon Yöntemi

Bu üretim yönteminde kapalı bir yanma odası içerisinde hidrokarbonun su buharı ile tepkimesi meydana gelmektedir. Sınırlı derecede oksijen gazı eklenerek, sıcaklık 1300-1500 °C aralıklarında tutulur ve kısmi bir yanma gerçekleşir. Tepkime sonunda hidrojen, metan, karbonmonoksit, karbondioksit ve sentez gazları elde edilir [Roseno vd., 2019]. Kısmi oksidasyon tepkimesinin işleyiş akış şeması Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

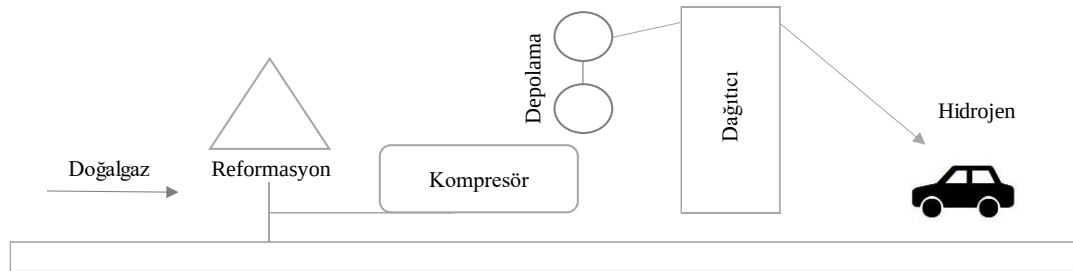


Şekil 2.4: Kısmi oksidasyon akış şeması.

Tepkime toplam üç aşamadan meydana gelmektedir ve gerçekleşen tepkime katalitik olmayan ekzotermik bir tepkimedir. Tepkimenin yüksek sıcaklıklarda meydana gelmesi ve proste kısmi yanma işleminin bulunması bu üretim yönteminin kullanımını kısıtlamakta ve güvenlik açısından endişe yaratmaktadır.

2.3.1.1.3. Doğalgazın Parçalanması

Hidrokarbon bileşikler 2000 °C’de ve oksijensiz ortamda ısıtılarak parçalanabilir. Tepkime sonucu yan ürün olan siyah karbon elde edilir. Bu yöntem ekonomik olmasının yanı sıra aynı zamanda hidrojen üretimi sırasında CO₂ gazı açığa çıkarmamaktadır. **Şekil 2.5**’te doğalgazın termal yollar ile parçalanmasının şematik gösterimi verilmiştir [Özdemir ve Mutlubaş, 2019].



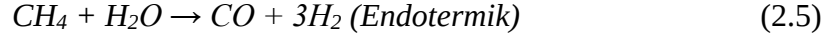
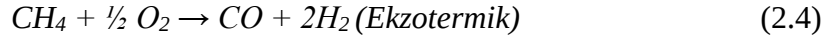
Şekil 2.5: Doğalgazın termal parçalanması şematik gösterimi.

Nitekim bu yöntemin de diğer yöntemlerde olduğu gibi yüksek ısı ihtiyacı sebebi ile uygulanabilirliği kısıtlıdır.

2.3.1.1.4. Ototermik Reformer

Ototermik reformer yöntemi, buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyon yönteminin bir arada kullanılması esasına dayanır. Meydana gelen tepkimeler denklem (2.4) ve

(2.5)'te gösterildiği gibidir ve tepkime sıcaklığı yaklaşık 850 °C civarı ve üzeridir [Özdemir ve Mutlubas, 2019].



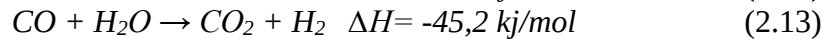
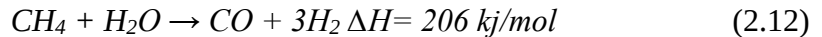
Bu yöntem hem iki prosesi bir arada barındırdığından hem de yüksek ısıya ihtiyaç duyduğundan dolayı ekonomik açıdan uygulanabilir değildir. Tepkime sonucunda karbonmonoksit gibi zehirli bir gazın oluşması ise diğer dezavantajlarından biridir.

2.3.1.1.5. Kömür Gazlaştırma Yöntemi

Kömür gazlaştırma yönteminde, su buharı ve oksijen gazı kullanılarak hidrojen elde edilir. Tepkime yaklaşık 1000 °C üzeri sıcaklıklarda meydana gelir. Tepkime sonucu H₂, CO, CO₂ ve CH₄ ağırlıklı gaz karışımı elde edilir ve gazların karışım oranı uygulanan yöntem, kömürün özellikleri ve tepkime koşulları ile değişiklik gösterir. Kömür gazlaştırma işleminde sırasıyla aşağıdaki tepkimeler meydana gelir [Seçer, 2019].



Hidrojen, gazlaştırma sonrası açığa çıkan ham gazın dönüştürülmesi, ayrıştırılması ve saflaştırılması gibi birtakım işlemlerden geçerek elde edilmektedir. Hidrojen eldesi için genellikle metan buhar reformasyonu ve su-gaz tepkimeleri kullanılmaktadır [Moore ve Pearce, 2006]. Bu tepkimeler aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşir.



Kullanılan bu iki yöntemde de gazlaştırma sisteminde büyük enerji kayıpları meydana gelmektedir. Bu kayıpları önlemek amacıyla yüksek ısı verilerek tepkimeler hızlandırılabilir ancak bu hem fazla enerji maliyetine neden olacak hem de oluşan CO miktarını arttırarak sistemin enerji verimini düşürecektir. Bu sistem için düşük

sıcaklıklardaki etkinliği ve yüksek enerji verimi ile katalitik gazlaştırma yöntemi iyi bir alternatiftir. Son yıllarda bu yöntemin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapıılıyor olsa da bu yöntem henüz hayata geçirilememiştir [Seçer, 2019].

2.3.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Eldesi

2.3.1.2.1. Biyokütleden Hidrojen Eldesi

Biyokütleden piroliz, reformasyon ve gazlaştırma yöntemleri ile hidrojen gazı elde etmek mümkündür. Bu yöntem ile hidrojen zengin bir gaz elde edilmesinin yanı sıra katı atıkların bertaraf edilmesi de sağlanmış olur [Maraş, 2005].

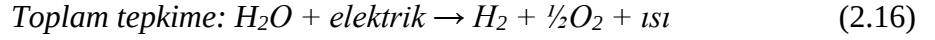
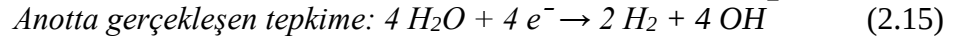
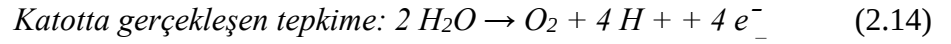
Biyokütleden hidrojen eldesinde kullanılan yöntemlerden biri piroliz yöntemidir. Bu yöntemde hammaddeler 1-5 bar basınç ve 380-530 °C sıcaklık aralığında ısıtılarak sıvı yağlara, kömüre ve gazlı bileşiklere dönüşebilmektedir. Bu yöntem, proses için gerekli ısının sağlandığı kısmi yanma tepkimesi hariç oksijensiz ortam gerektirir. Dolayısıyla CO ve CO₂ gibi zehirli emisyon gazları oluşmaz. Biyokütle tipi, katalizör tipi, basınç, sıcaklık vb. parametreler hidrojen üretimde ve maliyetinde etkili olmaktadır [Yıldırım, 2020].

Biyokütleden hidrojen eldesinde kullanılan yöntemlerden bir diğeri reformasyon yöntemidir. Biyokütle reformasyonunda, oksijenli hidrokarbonlar veya karbonhidratlar sulu faz tepkimeleri ile düşük sıcaklıklarda hidrojen gazı açığa çıkarılırlar. Bu teknolojiye tepkime hızını arttırmak için platin (Pt) gibi metal katalizörler kullanılabilir [Huber vd., 2004].

Biyokütleden hidrojen eldesinde kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise gazlaştırma yöntemidir. Biyokütle çok eski zamanlardan beri yakılarak enerji eldesinde kullanılmaktadır fakat gazlaştırma ile kullanım daha etkin hale getirilmiştir. Bu proseste 1000 °C'ye kadar hidrokarbonlar, 1000 °C üzeri sıcaklıklarda ise sentez gazları elde edilir. Bu işlemden hava ya da oksijen kullanılması gerekmektedir. Saf oksijen kullanımı iyi bir yakıt elde edilmesinin yanı sıra oldukça maliyetlidir. Ayrıca bu yöntemde gerekli olan ön uygulamalar da ek maliyet yaratmaktadır [Bryd, 2011].

2.3.1.2.2. Suyun Elektrolizi

Suyun doğru akım yöntemi ile oksijen ve hidrojene ayrılma işlemine elektroliz denilmektedir. Hidrojen üretimi için kullanılan en yaygın ve basit yöntem elektrolizdir. Elektroliz, elektrik akımı ile suyun bileşenlerine ayrıldığı yani hidrojen ve oksijen atomları arasındaki bağların koparıldığı elektrokimyasal bir işlemdir. Hidrojen iyonu pozitif yük ile yüklenerek negatif elektrota, oksijen iyonu ise negatif yük ile yüklenerek pozitif elektrota doğru hareket eder. Su molekülleri, denklem (2.14)'te gösterildiği gibi negatif elektrot yüklenen katotta indirgenir ve burada elektron alarak hidrojen gazı açığa çıkarır. Anotta ise denklem (2.15)'te gösterildiği gibi elektron kaybederek yükseltgenir ve oksijen gazı meydana getirir. Gerçekleşen toplam tepkime denklem (2.16)'da gösterildiği gibidir [Baydaroğlu, 2013].



Oda koşullarında saf suyu bileşenlerine ayırmak için 1,24 voltluk bir gerilime ihtiyaç vardır. 1 mol suyun elektroliz tepkimesi için gereken en düşük enerji 65,3 watt-saat ve 1 m³ hidrojen eldesi için gereken en düşük enerji 4,8 kW-saattir. Elektroliz tepkimesi ile yüksek saflıkta hidrojen gazı elde edilse dahi bu yöntemde gerekli olan elektrik enerjisi oldukça maliyetlidir ve yöntemin kullanılabilirliği için büyük bir engel teşkil etmektedir [Baydaroğlu, 2013].

2.3.1.2.3. Suyun Termal Parçalanması

Termoliz olarak da bilinen bu yöntemde su yüksek sıcaklıklarda parçalanarak hidrojene dönüşür. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa parçalanma o kadar fazla gerçekleşir. Bu yöntemde yaklaşık 1500 °C veya daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak su buharı molekülleri hidrojen ve oksijene ayrılır. Endüstriyel alanlarda sıcaklık değerleri 2900-3000 °C'leri bulabilmektedir. Bu sıcaklığa ulaşmanın en kolay yolu güneş kule sistemlerini kullanmaktır. Bu üretim yönteminde kimyasal madde kullanılmaması çevre kirliliğini önleyerek yüksek verim sağlamaktadır [Özdemir ve Mutlubaş, 2019].

Nitekim yüksek sıcaklık ihtiyacının ticari olarak maliyeti arttırması ve hidrojenin yüksek sıcaklıkta diğer gazlardan ayrıştırılmasının zor olması bu prosesin dezavantajları arasındadır [Chen vd., 2019]. Ayrıca bu proseste yüksek sıcaklık ihtiyacı sebebi ile bazı materyal problemleri ortaya çıkmaktadır. Böylece absorpsiyon verimi düşmekte ve güneş ışığının büyük bir kısmını geri yansıtma problemi görülmektedir [Özdemir ve Mutlubaş, 2019].

2.3.1.2.4. Fotoelektrokimyasal ve Fotokatalitik Yöntem

Su moleküllerinin güneş enerjisi yardımı ile hidrojen ve oksijene ayrılmasına fotoelektroliz denir. Fotokatalitik yöntem ise yeşil bitkilerin ve klorofili bulunan canlıların gerçekleştirdiği fotosentez işlemine oldukça benzerdir ve yapay fotosentez olarak ifade edilebilir. Yapay fotosentez işleminde katalizöre veya fotokatalizöre ihtiyaç duyulur [Carrasco vd., 2019].

Fotoelektrokimyasal yöntem hidrojen ve oksijen gazlarını anotta ve katotta fiziksel olarak ayıran bir yöntemdir. Suyun tam olarak ayrıştırılmasında tercih edilir. Fotokatalitik hidrojen üretimi için elektron verici çözeltiler kullanılarak hidrojen elde edilebilir. Fotokatalitik yöntem ise üç ana basamaktan meydana gelir. 1. aşamada yarı iletken bir fotokatalizörün üzerine gönderilen fotonları absorplama işlemi gerçekleşir ve elektron çifti ayrılır. 2. aşamada ayrılan yükler tepkimenin gerçekleşeceği alana doğru hareket eder. Son aşamada ise yüzeyin aktif kısımlarında bulunan elektron suyu indirger ve hidrojen üretimi gerçekleşir. Nitekim bu yöntemde hidrojen gazının yanında oksijen gazı da oluşur ve oksijen sulu çözeltilerde ayrılarak hidrojen üretiminde zorluk çıkarır [Lee vd., 2019].

2.3.1.2.5. Fotobiyolojik Yöntem

Hidrojen üretiminde kullanılan biyolojik yöntemler iki sınıfa ayrılır. Bu sınıflardan ilki ışığa bağlı olan üretim yöntemidir. Bu yöntem içerisinde direkt veya indirekt fotofermantasyon yer almaktadır. Diğer sınıf ise ışıktan bağımsız olan üretim yöntemidir. Bu yöntem içerisinde karanlık fermentasyon yer almaktadır. Fotobiyolojik yöntemler ile hidrojen eldesinde bakterilerin, yosunların, mavi-yeşil alglerin ve bazı mikroorganizmaların doğal fotosentetik aktivite özelliğinden yararlanılır fakat bu yöntemin verimliliği oldukça düşüktür. Yöntemin en büyük

dezavantajı ise alglerin boyutlarının küçültülememesi ve güneş sabitinin üzerinde tutulamamasıdır. Başka bir teknik sorun ise yan ürün olarak oksijen üretiminin de gerçekleşmesi ve oksijenin hidrojen değiştirme enzim sistemlerine hasar vermesidir [Özdemir ve Mutlubaş, 2019].

2.3.1.3. Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Eldesi

Hidrojen üretim yöntemleri içerisinde en avantajlı olanı kimyasal hidrürlerin kullanıldığı sistemlerdir. Bu sistemlerde hidrojen üretildiği gibi aynı zamanda depolanarak saklanabilmektedir. Kimyasal hidrürler arasında yer alan amin boranlar yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve katı hidrojen depolama malzemeleri içerisinde en ümit vadeden seçeneklerden biridir.

Amin boranlar, yüksek hidrojen içeriği ile oda sıcaklığında dahi suda yüksek çözünürlük ve kararlılık gösterir [Amendola vd., 2000]. Amin boranlardan hidroliz, termoliz, solvoliz ve metanoliz tepkimeleri ile oda sıcaklığında uygun bir katalizör eşliğinde hidrojen gazı elde etmek mümkündür. Özellikle amin boranlardan hidroliz ile hidrojen eldesi oldukça ekonomik ve kolay koşullar altında meydana gelmektedir. Amin boranlardan hidrojen eldesinde bugüne kadar pek çok farklı katalizör kullanılmıştır fakat bunlar içerisinde yer alan nanokatalizörler, yüzey alanlarının geniş ve boyutlarının küçük olması ve daha yüksek katalitik aktivite sergilemesi sebepleri ile en çok tercih edilenler arasındadır [Ott ve Finke, 2007]. Çözünürlüğü yüksek olan geçiş metalleri bir indirgeme ajanı varlığında indirgenir ve nanopartiküller çözelti içerisinde oldukça aktif bir katalizör oluşturarak amin boranın dehidrojenasyonu ile hidrojen gazı açığa çıkarırlar.

2.3.2. Hidrojen Taşıma ve Depolama Yöntemleri

Hidrojen bilindiği üzere en hafif gazdır ve düşük bir yoğunluğa sahiptir. Hidrojenin yoğunluğunun düşük olması yüksek difüziviteye sahip olması anlamına gelir ve bu da hidrojen taşıma konusundaki en büyük engeldir. Bu durum hidrojenin üreticiden tüketiciye taşınması esnasında pek çok mali ve güvenlik problemleri oluşmasına neden olmaktadır [Akkuş, 2017].

Hidrojen gazının hafifliği ise özellikle araçlarda hidrojenin depolanmasını oldukça zorlaştırmaktadır. Hidrojen mobil uygulamalarda genellikle kriyojenik sıvı veya düşük

sıcaklıklarda sıkıştırılmış gaz olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda hidrojenin metal hidrürlerde ve nano karbon tüp veya fiber ortamlarda depolanması büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Nitekim metal hidrürlerin ağırlık problemi ve alaşımlarının pahalı kimyasallardan meydana gelmesi göz önüne alındığında kimyasal hidrürlerde depolama yöntemi ön plana çıkmaktadır [Pişkin vd., 2009].

2.3.2.1. Gaz Formunda Depolama

Bu yöntem bilinen en yaygın yöntem olup, hidrojenin sıkıştırılmış gaz halinde yüksek basınçlı tanklarda depolanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde çoğunlukla 50 litrelik silindirik depolarda ve yüksek basınç altında (200-250 bar) depolama yapılmaktadır. Hidrojen, en hafif element olduğu için hacimsel enerji yoğunluğu oldukça düşüktür ve bu yöntem yüksek basınç gerektirdiğinden dolayı kullanılan tanklar çok ağırdır. Tankın tipine ve ağırlığına bağlı olarak depolanabilen hidrojen miktarı değişiklik gösterse de bu yöntemde ağırlıkça %1-7 arasında hidrojen depolanabilmektedir. Ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha dayanıklı ve hafif olmasının yanı sıra daha pahalıdır ve yüksek hacim kaplamaktadır. Bu depolama yönteminde hidrojenden alınan verim düşüktür ve doldurma istasyonlarında yakıt içeriğinin %20'si harcanarak hidrojen gaz halinde sıkıştırılmaktadır [Pişkin vd., 2009; Fakiroğlu vd., 2004].

2.3.2.2. Sıvı Formunda Depolama

Sıvılaştırılmış hidrojen genellikle uzay teknolojilerinde ve nükleer fizikte kullanılmaktadır. Bu yöntemde hidrojen atmosferik basınçta ve izole edilmiş bir tankta depolanmaktadır. Bu yöntem gaz formuna kıyasla daha az hacim kaplasa da yine de yüksek hacim gerektirmektedir. Hidrojenin sıvılaştırılması 20 K'de gerçekleşir ve sıvı depoları iyi bir ısı yalıtımına sahiptir. Hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için uzun bir zaman ve enerji gerekmektedir. Bu yöntemde en fazla toplam ağırlığın %16'sı kadar hidrojen depolanabilmektedir ve yakıt içeriğinin %40'ı harcanarak hidrojen sıvılaştırılmaktadır [Pişkin vd., 2009; Fakiroğlu vd., 2004].

2.3.2.3. Nanotüplerde Depolama

Hidrojenin depolamasında kullanılan malzemelerden bir diğeri de karbon nanotüplerdir. Bu malzemeler, yan yana dizilen karbon atomlarından meydana gelir ve çapları nanometre boyutunda olan silindirik yapılardır. Nanotüpler tek veya çok katmanlı bir yapıda olabilirler [Kamiloğlu, 2011]. Nanotüplerde hidrojen Van der Waals bağları ile fiziksel; kovalent bağlar ile kimyasal olarak depolanabilmektedir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklarda hidrojen geri alınabilir ve tekrar sisteme yüklenebilir. Tek duvarlı karbon nanotüpler için hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %1 olarak belirtilmektedir [Şenaktaş, 2005].

Bu yöntem oldukça pahalı olmasının yanı sıra hidrojen depolama kapasitesi karbon nanotüpün yapısı, cinsi, tüpün açık veya kapalı olma durumu, ölçüsü ve tüp yüzeyinin aktifliğine veya katkısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [Darkrim vd., 2002].

2.3.2.4. Metal Hidrürlerde Depolama

Bu yöntemde hidrojen metal atomları arasında bulunan boşluklarda katı halde depolanmaktadır. Bu yöntem için çeşitli metal alaşımları kullanılmakta ve kullanılan metal alaşımları hidrojeni hızlı bir şekilde absorbe ederek ısıtıldığında serbest bırakmaktadır ancak burada hidrojenin geri kazanılması için gerekli olan sıcaklık oldukça yüksektir ve kullanılan metallerin ısı iletim katsayısının düşük olması sebebi ile ısıнын uzaklaştırılması çok zordur [Alptekin, 2019].

Metal hidrürlerde hidrojen depolama hacimsel olarak az yer kaplar ve diğer yöntemlere kıyasla yüksek basınç gerektirmediği için daha güvenilirdir. Yapılan çalışmalara göre bu sistemlerde ağırlıkça %7 oranında hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojenin gaz veya sıvı formda depolanmasının aksine metal hidrürler yeniden doldurulurken çok az enerjiye ihtiyacı gerektirir fakat yakıtın dışarıya salınımı sırasında bir enerji harcanır. Düşük sıcaklıklarda bu enerji motorun veya yakıt hücresinin atık ısısından sağlanırken; yüksek sıcaklıklarda enerjinin %50'si metalde hidrojeni açığa çıkarmak için kullanılır. Metal hidrürlerin ağır olması ve sistemde kullanılan kimyasalların pahalılığı nedeniyle son zamanlarda -özellikle mobil uygulamalarda- kimyasal hidrürlerde hidrojen depolama yöntemi ön plana çıkmıştır [Pişkin vd., 2009].

2.3.2.5. Kimyasal Hidrürlerde Depolama

Kimyasal hidrürlerde depolama yöntemi hidrojeni katı halde ve küçük hacimlerde depolayabilme avantajının yanı sıra yüksek çözünürlüğü ile tüm yöntemler içerisinde en kararlı ve uygulamaya en elverişli olanıdır. Bu malzemeler arasında bor ve azot yapılı bileşikler büyük ilgi görmektedir **[Amendola vd., 2000]**. Bunlar içerisinde de yüksek hidrojen içeriğine sahip amin boranlar gelecek için ümit vaat eden bir potansiyele sahiptir **[Umegaki vd., 2009]**.

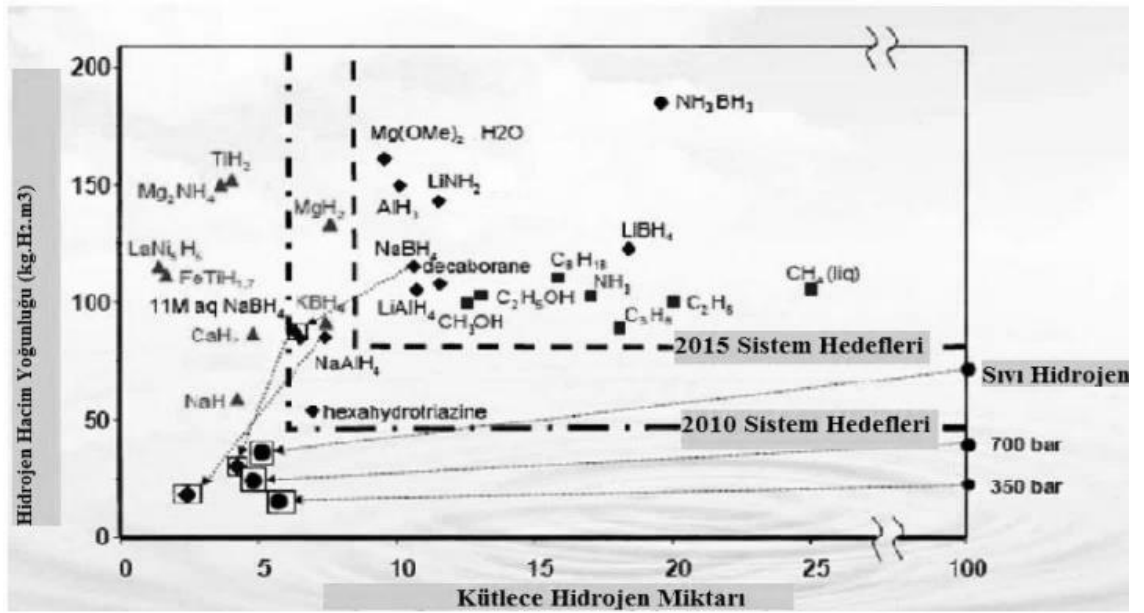
Amin boranlar yüksek gravimetrik hidrojen içeriğine sahip olması, güvenilir ve ucuz olması, suda kolayca çözünebilmesi, yüksek stabilitesi, çevre dostu oluşu ve termodinamik açıdan elverişliliği gibi özelliklerinden dolayı dikkat çeken adaylar arasındadır. Amin boranlar uygun şartlarda ve uygun bir katalizör eşliğinde yapısında bulunan tüm hidrojeni dışarıya verme (dehidrojenasyon) eğilimindedir ve bu yüzden amin boranlardan yüksek oranda hidrojen elde etmek mümkündür. Amin boranlardan hidrojen eldesinde termoliz, solvoliz, metanoliz ve hidroliz gibi yöntemler kullanılmaktadır **[Alptekin, 2019]**.

Hidrojenin hem sabit hem de taşınabilir uygulamalar için verimli ve güvenilir bir şekilde depolanabilmesi gerekmektedir. 1970'li yılların başında yüksek hidrojen içeriği sebebi ile amonyum, yakıt hücreleri için potansiyel bir enerji kaynağı olarak görülmüştür. Nitekim amonyumun tehlikeli ve yüksek toksik özelliklere sahip olması, hidrojen enerji taşıyıcısı olarak amin boranların araştırılmaya başlanmasına neden olmuştur **[Fakiroğlu vd., 2004]**.

3. AMİN BORAN BİLEŞİKLERİ

Amin boran bileşikleri, nem ve oksijen bakımından inert olan havada alkil aminler kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu maddeler genellikle süresiz olarak ve oda sıcaklığında depolanabilmektedir. Amin boranlar uygun koşullar altında aktif hidrojen içeren bileşikler ile tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır [İmamoğlu, 2013].

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile amin boranlar hidrojen depolama malzemeleri arasında büyük dikkat çekmektedir. Katı hidrojen depolama malzemesi olarak en çok amonyak boran ve metilamin boran gibi amin boranlar tercih edilmektedir. Amonyak boran ağırlıkça %19,6; metilamin boran ise ağırlıkça %11,1 hidrojen içeriğine sahiptir. Amin boranlardan termoliz, solvoliz, metanoliz ve hidroliz yöntemleri ile hidrojen elde edilebilmektedir. Ancak amin boran bileşiklerinden yüksek verimle hidrojen elde edilebilmesi için uygun bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır [Demir, 2013].



Şekil 3.1: Katı hidrojen depolama malzemeleri.

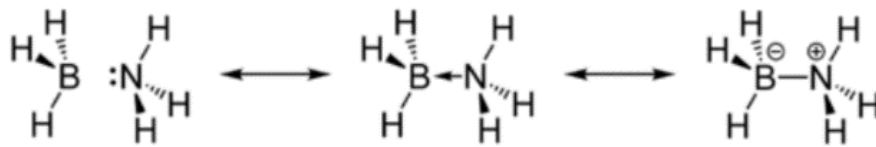
3.1. Amonyak Boran ve Genel Özellikleri

Hidrojenin özellikle taşıtlarda depolanması konusunda gelişmelere ihtiyaç duyulduğu açıkça ortadadır. Kimyasal hidrojen depolama uygulamaları için amonyak boran ilgi çekici bir bileşik olarak karşımıza çıkmaktadır [Stephens vd., 2007]. Amonyak boran, içerdiği N-H protik ve B-H hidritik bağları, üç hidrojen atomu, düşük molekül ağırlığı ve volümetrik/gravimetrik depolama kapasitesi ile hidrojen taşıma uygulamalarında umut verici bir potansiyele sahiptir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda amonyak boranın düşük molekül ağırlığı ve yüksek hidrojen taşıma kapasitesi büyük ilgi çekmiştir. Buna ek olarak, hidrojeni alınmış BNH_x maddesinden yeniden amonyak boran üretmek için enerji-verimli bir kimyasal süreç tasarlamak sürdürülebilir bir ulaşım yakıtı sağlanması açısından önemli bir adım olmuştur [İmamoğlu,2013].

DOE 2015 hedefine göre ağırlıkça en az %9 oranında hidrojen içeren bir depolama sisteminin geliştirilmesi ve uygulanması amaçlanmıştır. Bu hedefe ulaşmak için amin boran bileşiklerinin yeterli kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. Hidrojenin yakıt pili uygulamalarında ve otomobillerde hidrojen depolanmasında amonyak boranın potansiyel kullanımı ile ilgili teknik ve ekonomik konular DOE tarafından destekli raporlarda değerlendirilmiş ve bilimsel basına yansımıştır [Glasure vd., 2002 ve Riis vd., 2006]. Amonyak boranın aynı zamanda taşınabilir yakıt pili araçları için bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılması araştırılmıştır [Schlapbach vd., 2004 ve Aceves vd., 2006].

3.1.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor-azot yapıları bileşikler içerisinde yüksek hidrojen içeriği ile önemli olan gruplardan biri amonyak boranlardır. Şekil 3.2’de amonyak boranın katı haldeki kimyasal yapısı gösterilmektedir [İmamoğlu,2013].



Şekil 3.2: Amonyak boranın katı haldeki kimyasal yapısı.

Amonyak boranlar doğal yapısı sebebi ile yüksek bir polarlık özelliğine sahiptir. Kimyasal yapısının basit olmasına karşılık özellikleri oldukça ilginç olan bir moleküldür ve Lewis asit-baz kompleks yapısı birçok kez araştırma konusu olmuştur [Klooster vd., 1999].

Amonyak boranın bazı özellikleri **Tablo 3.1**'de gösterilmiştir [Denton vd., 1975].

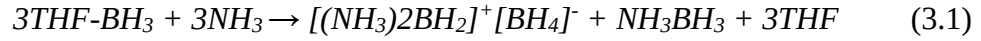
Tablo 3.1: Amonyak boranın bazı özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül formülü	NH_3BH_3 (BNH_6)
Molekül ağırlığı	30,865 kg/kmol
Görünümü	Renksiz kristal
Yoğunluğu	780 mg/ml
Erime noktası	111-125 °C
Kristal yapısı	I4mm, tetragonal
Koordinasyon geometrisi	B ve N tetragonal
Molekül şekli	B ve N tetrahedral
Dipol momenti	5,2 D

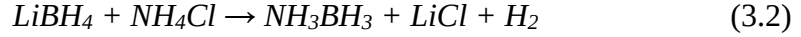
Amonyak boranlar endüstriyel uygulamalarda da kullanılan önemli bileşiklerdendir. Borazan türevleri farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde polimerleşebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bor nitrüre dönüşmekte ve bor nitrür başta roket yakıtı olmak üzere fiber optik, seramik ve ateş tuğlası yapımında kullanılmaktadır. Amonyak boranın diğer endüstriyel kullanım alanlarına baktığımızda: sodyum bor hidrür ve amonyak boran tuzları havacılık ve uzay sektöründe özellikle hidrojen üretiminde katı roket yakıtı olarak ve tersiyer amonyak boran katkıları epoksi kürleme maddesi olarak kullanılmaktadır. Suda çözünebilen amonyak boran ise altın kaplama sektöründe karşımıza çıkmaktadır [İmamoğlu, 2013].

3.1.2. Amonyak Boran Üretim Yöntemleri

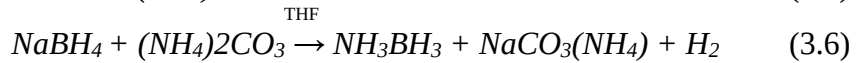
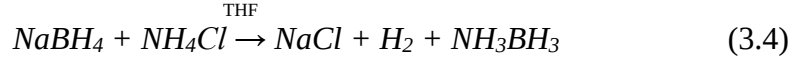
Amonyak boran genel olarak amonyağın tetrahidrofuran içeren boran çözeltisine eklenmesi ile elde edilmektedir. Bu kimyasal tepkime denklem (3.1)'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir:



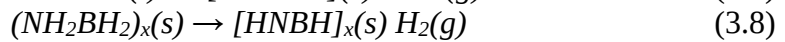
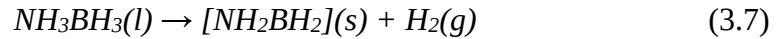
Ayrıca NH_4Cl ve $(NH_4)_2SO_4$ gibi amonyum tuzları ile lityum bor hidrürün tepkimelerinden de amonyak boran elde etmek mümkündür. Bu kimyasal tepkimeler denklem (3.2) ve (3.3)'te gösterildiği gibi gerçekleşmektedir:



Sodyum bor hidrür, lityum bor hidrürden daha ucuz olması sebebi ile amonyak boran eldesinde daha çok tercih edilmektedir. Amonyum tuzu olarak NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)_2CO_3$ kullanılabilir. Bu kimyasal tepkimeler denklem (3.4), (3.5) ve (3.6)'da gösterildiği gibi gerçekleşmektedir:



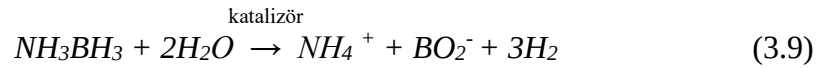
Amonyak boran üretimi sırasında yan ürün olarak hidrojen de elde edildiği için ortamının soğutulması ve tepkimenin iyi havalandırılmış bir ortamda gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Ayrıca tepkime kabının basıncı ve çıkışı mutlaka kontrol edilmiş olmalıdır. 1978 yılında amonyak boranın pirolizi ile ilgili çalışmalar yapılmış ve yüksek sıcaklıklarda (120 °C ve 150 °C'de) amonyak boranın denklem (3.7) ve (3.8)'de gösterildiği gibi iki aşamada ayrıştığı görülmüştür [İmamoğlu, 2013].



3.1.3. Amonyak Boran'ın Hidroliz Tepkimesi

Katı hidrojen depolama malzemeleri arasında yer alan en temel bor-azot bileşiği amonyak borandır. Amonyak boran, yakıt hücreleri için mükemmel bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra çevre dostu ve kararlı bir moleküldür ve kayıp vermeden hidrojeni güvenli bir şekilde taşıyabilir. Amonyak boran ağırlıkça %19,6 hidrojen içeriği ile bor-azot bileşikler içerisinde en yüksek hidrojen barındıran bileşiktir ve 70 °C üzeri

sıcaklıklarda yapısındaki hidrojeni serbest bırakabilir. Bunun yanı sıra hafif koşullar altında uygun bir katalizör eşliğinde hidroliz yolu ile de hidrojen açığa çıkarabilir. Hidroliz yöntemi şartların kolaylığı ve ekonomik olması sebebi ile en çok tercih edilen yöntemdir. Amonyak boranın hidroliz tepkimesi: amonyak boranın suda yüksek çözünürlüğe sahip olması (33,6 g/100 g su), sulu çözeltilerdeki yüksek stabilitesi, oda sıcaklığında yalnızca uygun bir katalizöre ihtiyaç duyarak yüksek verimle gerçekleşen tepkimesi ve 1 mol amonyak boran başına 3 mol hidrojen elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı gelecekteki hidrojen uygulamaları için oldukça umut vericidir. Denklem (3.9)'da gösterilen hidroliz tepkimesi ekzotermik olarak gerçekleşmektedir ve tepkime çeşitli katalizörler kullanılarak hızlandırılabilir. Hidroliz tepkimesini hızlandırmak için genel olarak soy metal (rodyum, platin, paladyum vb.) ve bazı soy olmayan metal (bakır, nikel, kobalt vb.) katalizörler kullanılabilir. Hidroliz tepkimelerinde kullanılacak olan katalizörler çöktürme ve kimyasal indirgeme yöntemleri ile hazırlanmaktadır [İmamoğlu, 2013].



Bu zamana dek yapılan çalışmalarda amonyak boranın hidrolizinde genellikle karbon ile desteklenen metal katalizörler tercih edilmiştir. Metal katalizörler, katalitik aktivite ve kararlılık özelliklerini arttırmak amacıyla farklı metaller ile desteklenerek kullanılmıştır. Kolloidal veya destekli katalizörlerin kullanımı sırasında tanecik boyutunun azaltılmasıyla katalitik aktivitenin artarak tepkimelerin hızlandığı görülmüştür. Küçülen partikül boyutuna bağlı olarak yüzey atomları artış göstermiştir. Bu sebeple geçiş metal nanopartikülleri amonyak boranın hidroliz tepkimesi için katalizör olarak kullanılmıştır. Rutenyum ve rodyum nanopartikülleri amonyak boranın hidrolizinde en aktif katalizörler olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.2. Metilamin Boran ve Genel Özellikleri

Hidrojen depolama malzemeleri arasında bulunan bir diğer malzeme ise amonyak boran türevi olan metilamin boranlardır. Metilamin boran ağırlıkça %11,1 gibi yüksek hidrojen içeriğine sahiptir ve bu özelliği sebebi ile hidrojen depolama malzemeleri arasında dikkat çekmektedir. Nitekim metilamin boran, amonyak borana kıyasla daha az literatüre konu olmuştur. Yapısındaki hidrojeni 120-210 °C arası sıcaklıklarda veya

THF içerisinde 20 °C sıcaklıkta uygun bir katalizör eşliğinde serbest bırakabilir [Geniş, 2019].

3.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

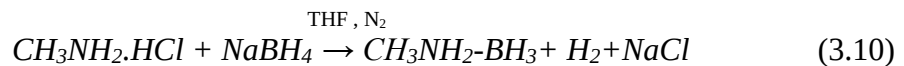
Metilamin CH_3NH_2 formülüne sahip en basit amin grubudur. Amonyaktaki bir hidrojenin yerini metil grubunun alması ile oluşur. Amonyak boranın en basit metil türevi metilamin borandır. Metilamin boranın bazı özellikleri **Tablo 3.2**'de gösterilmiştir [PubChem, 2023].

Tablo 3.2: Metilamin boranın bazı özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül formülü	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3$ (CH_5BN)
Molekül ağırlığı	41,87 kg/kmol
Görünümü	Renksiz kristal

3.2.2. Metilamin Boran Üretim Yöntemleri

Metilamin boran literatürde yer alan sodyum bor hidrürün tetrahidrofuran içerisinde bir süre karıştırılması ve ardından metilamin hidroklorid eklenmesi ile elde edilmektedir. Bu kimyasal tepkime denklem (3.10)'da gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. Çözelti azot altında 24 saat boyunca karıştırılmakta ve ardından karışım filtre ile süzülmemektedir. Kalan süzüntü içerisindeki THF buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır. THF tamamen uzaklaştırıldıktan sonra kuru eter ilave edilerek 0 °C sıcaklıkta karışım bir süre daha karıştırılmaktadır. Ardından katı tekrar süzülerek oda sıcaklığında eterin buharlaşması beklenmektedir. Eter tamamen buharlaştırıldıktan sonra metilamin boran kristalleri elde edilmektedir [Kanat vd., 2018].



3.2.3. Metilamin Boran'ın Hidroliz Tepkimesi

Yüksek hidrojen içeriğine sahip bir diğer amin boran grubu bileşiği metilamin boranlardır. Metilamin boranın amonyak boran kadar araştırılmaması ve buna karşın ağırlıkça %11,1 gibi yüksek hidrojen içeriğine sahip olması bu bileşiği son derece önemli kılmaktadır. Metilamin boranın yapısındaki hidrojen termoliz, hidroliz veya organik çözücüler kullanılarak katalitik dehidrojenasyon yöntemleri ile açığa çıkarılabilmektedir [Karataş vd., 2023]. Yapılan çalışmalar sonucunda bu yöntemler arasından en yüksek verimliliğin uygun bir katalizör eşliğinde hidroliz yönteminden elde edildiği görülmüştür [Prabu vd., 2022].

Metal katalizörler kullanılarak metilamin boranın hidrolizinden yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmektedir. Denklem (3.11)'de gösterildiği gibi uygun bir katalizör eşliğinde 1 mol metilamin boran başına 3 mol hidrojen açığa çıkmaktadır [Karataş vd., 2023].



Özetleyecek olursak amin boranlar diğer hidrojen depolama malzemeleri ile kıyaslandığında oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda ve yüksek bir verimle hidrojen açığa çıkarmakta ve kendi bünyesinde depolayabilmektedir [Abay vd., 2020]. Bu özellikleri sebebi ile amonyak boran ve metilamin boran gibi amin boran grupları hidrojen enerji teknolojisi için umut vadeden bileşikler arasında görülmektedir. Nitekim yapılan çalışmalar hidroliz tepkimesinin istenilen verimlilikte ve hızda gerçekleşebilmesi için büyük oranda katalizör/destek sistemine ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir [Wen vd., 2020]. Bu süreçte verimli ve çevre dostu bir katalizör seçmek ve topaklaşma gibi katalizör ömrünü ve performansını etkileyebilecek sorunları ortadan kaldırmak amacıyla yüksek yüzey alanına sahip destek malzemeleri kullanmak son derece önemli bir durum haline gelmiştir [Karataş vd., 2023]. Karbon nanomalzemeler, geniş yüzey alanı, üstün elektrik iletkenliği, yüksek kimyasal ve termal stabiliteleri ile hidrojenasyon gibi sert tepkimeler için heterojen katalizörlerin sentezlenmesinde destek olarak sıklıkla tercih edilmektedir [Yang vd., 2022]. Son zamanlarda, nitrojen (N) katkılı karbon malzemeleri hazırlanmış ve katalizörler için destek olarak kullanılmaya başlanmıştır. Elektron açısından zengin olan N katkı maddesi katalitik aktiviteyi büyük oranda arttırmıştır [Wu vd., 2019].

Amin boranların dehidrojenasyon tepkimelerinde bugüne dek pek çok farklı çeşit katalizör kullanılmış olsa da küçük boyutlu ve yüksek yüzey alanlı olması sebebi ile en iyi katalitik aktivite nanokatalizörler kullanılarak elde edilmiştir **[Ott ve Finke, 2007]**.

4. KATALİZÖRLER

Katalizörler stokiyometrik denklemde görülmemekle birlikte kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisini düşürerek ya da farklı bir şekilde ilerleterek tepkimeyi hızlandıran ve tepkime boyunca tükenmeyen maddelerdir. Katalizörün meydana getirdiği işleve kataliz adı verilmektedir. Katalizörler aşağıda verildiği gibi temel olarak üç ana grup altında incelenmektedir [Özdemir, 2014].

4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörlerin heterojen, homojen ve biyolojik olmak üzere üç ana başlık altında sınıflandırılması **Tablo 4.1**'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Katalizörlerin sınıflandırılması.

Heterojen	Homojen	Biyolojik
Yığın Metal Destekli Metal Metal oksitler, sülfidler İnorganik metal bileşikler Organometalik bileşikler	Organometalik kompleksler	Enzimler

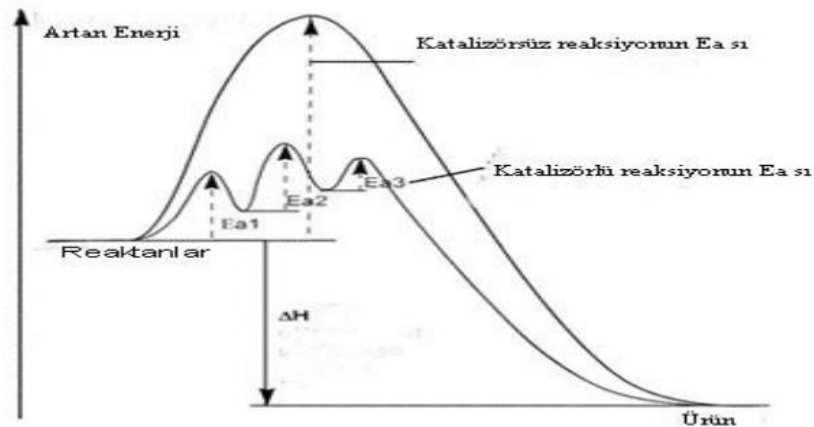
Katalizörler tepkimeye giren madde ile aynı fazda olup olmama durumuna göre homojen ve heterojen olacak şekilde sınıflandırılır. Homojen katalizör tepkimeye giren madde ile aynı faz içerisinde; heterojen katalizör ise farklı bir faz içerisinde hareket etmektedir. Bu özelliklerinden dolayı heterojen katalizörler ortamdan kolayca geri alınabilmekte ve tekrar kullanılabilir. Bir diğer katalizör sınıfı ise en karmaşık yapıya sahip olan biyolojik katalizörlerdir. Bu sınıf içerisinde enzimler yani biyokatalizörler yer almaktadır ve doğal yapıdaki biyokatalizörler tüm biyolojik süreçlerde işlev göstererek yaşamın devamlılığını sağlamaktadır [Anthonsen, 1994].

Heterojen katalizörler kimya teknolojisinde çok önemli bir yere sahiptir ve katalitik tepkimelerde heterojen haldeki katı katalizörlerin işlevi oldukça büyüktür.

Günümüzde endüstriyel süreçlerin büyük bir çoğunluğunda heterojen katalizörler kullanılmaktadır [Gates, 1992].

Heterojen katalizörler yüksek kararlılıkları, yeniden kullanılabilir ve ekonomik olmaları ve insan sağlığına zararsızlığı sebepleri ile diğer katalizörlere kıyasla daha çok tercih edilmektedir [Thomas, 1997]. Ayrıca heterojen katalizörler yüksek basınç ve sıcaklık gereksinimi olan homojen katalizörlere göre daha düşük bir seçicilik özelliğine sahiptir. Katalizörün performansını belirleyen özelliklerinden biri seçiciliğidir. Bir katalizörün seçicilik özelliği ne kadar yüksek olursa katalizör o kadar yan ürünleri minimum seviyede tutar ve istenilen ürün miktarını maksimum seviyeye çıkarır. Yüksek seçicilik tepkimeye giren maddenin daha etkin kullanılmasını sağlayarak tepkime verimliliğini artırır [Shriver ve Atkins, 1999].

Bilindiği üzere katalizörler genellikle tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandıran maddelerdir. Katalizörler bunu iki şekilde meydana getirmektedir. İlki, tepkimeye giren maddelerden bir veya daha çoğu ile bağ oluşturarak tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürmek ve tepkimenin daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktır. Diğeri ise reaktifler ile birbirini tutarak tepkimenin gerçekleşme olasılığını arttırmaktır. Katalizör molekülleri tuttuğunda bir sonraki tepkime için entropi daha az değişecek ve tepkimenin gerçekleşme olasılığı artacaktır. Böylelikle katalizör tepkimeyi hızlandırmış olacaktır. Katalizör tepkimede genel entropi değişimini etkilemez ancak ara adımlı tepkimelerde aktivasyon enerjisini düşürerek yeni bir tepkimeye yol açar. Şekil 4.1’de katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerin aktivasyon enerjileri gösterilmiştir [Özdemir, 2014].



Şekil 4.1: Katalitik bir döngüde aktivasyon enerjisinin şematik gösterimi.

Bir katalizörün etkinliği çevrim frekansı (TOF) değeri üzerinden ölçülmektedir. Çevrim frekansı bir katalizörün eşlik ettiği tepkimeyi birim zamanda ne kadar tekrar ettirdiğini göstermektedir. Katalizörün çevrim frekansı ne kadar yüksek olursa tepkime o kadar çok çevrime girer ve sonucunda yüksek bir verim elde edilir. Çevrim frekansı (TOF) denklem (4.1)'de gösterildiği gibi birim zamandaki ürünün mol miktarının katalizörün mol miktarına oranlanması ile elde edilmektedir [Alptekin, 2019].

$$TOF = \frac{\frac{\text{Ürünün mol miktarı}}{\text{Zaman}}}{\text{Katalizörün mol miktarı}} \quad (4.1)$$

Bir katalizörü seçerken ömrü, çevrim frekansı, seçiciliği, kararlılığı ve katalitik aktivitesi gibi pek çok özellik göz önünde bulundurulmalıdır. Katalizör ömrü, katalizörün verimliliğini ve ekonomik değerini belirleyen en önemli faktördür ve katalizörün tekrar kullanımından sonra varlığını sürdürebilmesi anlamına gelmektedir [Shriver ve Atkins, 1999]. Tüm bunlar dikkate alındığında yüksek verimliliği, ekonomik olması, geri elde edilebilir ve yeniden kullanılabilir olması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilebilecek en uygun katalizör tipi heterojen katalizörlerdir.

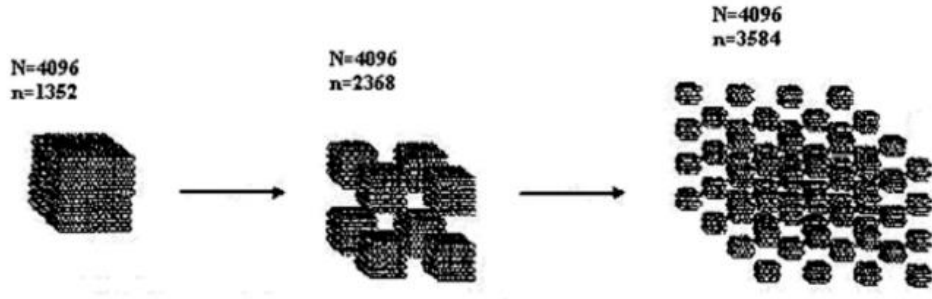
4.1.1. Geçiş Metal Nanopartikülleri

Heterojen katalizörler için en büyük problem katalizörün etkisini arttırmaktır. Bunun için katalizörün parçacık boyutunu küçülterek etki ettiği yüzey alanını arttırmak iyi bir seçenektir. Heterojen katalizörler arasında yer alan geçiş metal nanopartikülleri yüksek yüzey enerjisine sahiptir ve atomları iyi derecede aktif hale gelmektedir [Alptekin, 2019].

Geçiş metal nanopartiküllerinin en önemli özelliği boyutlarının 1-10 nm arasında olmasıdır [Aiken vd., 1996]. Ayrıca bu nanopartiküller sentezlenebilir, yeniden kullanılabilir, çözülebilir ve izole edilebilir olmaları ile eşsiz bir yapı oluşturmaktadır [Feldheim ve Foss 2002]. Tanecik boyutu ve şekil/yüzey morfolojisi bu malzemelerin özellikleri ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. Partikül boyutunun değişmesi ile malzemede fiziksel ve kimyasal birçok değişim meydana gelmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe etkileşime giren yüzey alanı, yüzey gerilimi ve parçacıklar arasındaki molekül sayısı artmaktadır. Malzemenin yapısındaki elektronlar hacim ve şekil

değişikliklerinden doğrudan etkilenmektedir. Bu da malzemenin yapısındaki kuantum elektromanyetik özellikleri etkin hale getirmektedir. Heterojen katalizörler, parçacık boyutunun küçülmesi ve etkileşime giren yüzey alanının artması ile daha aktif hale gelmektedir. Bu özellik sebebi ile geniş yüzey alanı katalizörde önemli bir etkiye sahiptir. Metal nanopartiküller yüzey morfolojik özellikleri ve daha reaktif yüzeyleri ile son zamanların büyük ilgi odağı olarak karşımıza çıkmaktadır [Özkar, 2009].

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi tanecik boyutu küçüldükçe yüzey atomlarının sayısı artış göstermekte ve malzemelerin yapısındaki elektronlar küçük boşluklara hapsolmektedir [Schmid, 1992 ve Schmid, 1999].



Şekil 4.2: Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutuna etkisi.

Metal bir parçacık nanometre boyutuna indirgendiği zaman fiziksel ve kimyasal birçok özelliğinde değişim meydana gelmektedir. Geçiş metal nanopartikülleri için boyutlarının ve özelliklerinin yanı sıra malzemelerin hazırlanış şekli ve yüzey bileşimleri de oldukça önemlidir. Ayrıca bu malzemeler yalnızca kinetik olarak kararlılık göstermekte; metal çözelti içerisinde kararlılık göstermemektedir. Bu nedenle topaklanmayı önlemek amacıyla ek önlemler alınmalı ya da bu tür malzemeler hazırlanırken çözelti içerisinde çökeltilmelidir [Aiken vd.,1996 ve Roucoux vd., 2002].

4.2. Katalizörler Hazırlama Yöntemleri

Geçiş metal nanopartikülleri fiziksel veya kimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanabilmektedir; ancak fiziksel yöntemle hazırlanan malzemelerde parçacık boyutu daha büyük ve zayıf dağılımlı nanopartiküller elde edilmekte ve bu nanopartiküller yeniden üretilmediği için tekrarlanabilir katalitik aktivite

sağlayamamaktadır. Bu nedenle kimyasal yöntemler kullanmak daha uygun olacaktır **[Willner ve Mandler, 1989]**. Nanopartikül eldesinde kullanılan kimyasal yöntemler aşağıda verilmiştir **[Özdemir, 2014]**.

- a) Geçiş metal komplekslerinin indirgenmesi
- b) Termal, fotokimyasal veya sonokimyasal ayrışma
- c) Organometalik ayrışma
- d) Metal buhar sentezi
- e) Elektrokimyasal indirgeme

Geçiş metal nanopartiküller genellikle en yaygın yöntem olan metal tuzların bir çözücü içerisinde indirgenmesi ile elde edilmektedir **[Bönneman ve Nagabhushana, 2008]**. Bu sentez esnasında en önemli aşama indirgeme tepkimesidir. Oksidasyon halindeki metal tuzları indirgenmelidir. Eğer tepkime sulu bir çözelti içerisinde meydana geliyor ise tepkimenin gerçekleştiği yerde indirgeme yapılmaktadır. Sulu çözelti içerisinde olmayan sentez tepkimelerinde ise indirgeyici reaktif malzeme hem çözücü hem de indirgeyici olarak kullanılmaktadır **[Schmid, 2010]**.

Günümüzde geçiş metal nanopartiküllerinin sentezlenmesi ve geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. Tanecik boyutu uygun, sentezi tekrarlanabilir, çözülebilir ve izole edilebilir iyi bir nanopartikül elde etmek son derece önemli bir konu haline gelmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında yüksek hidrojen içeriğine sahip amin boran bileşiklerinden metilamin boran kullanılarak en yaygın ve ekonomik yöntem olan hidroliz yöntemi ile hidrojen elde edilecek ve metilamin boran içerisinde yüksek bir verimle depolanacaktır. Hidroliz tepkimesinde kullanılmak üzere verimliliği ve tekrar kullanılabilirliği yüksek olan rodyum soy metali aktivitesini arttırmak amacıyla karbon siyahı ve yardımcı metal ile desteklenerek katalitik aktivitesi yüksek bir nanokatalizör geliştirilecek ve optimum çalışma şartları belirlenecektir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar sunulacaktır. Hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılan metilamin boranın, destek malzemesinin ve katalizörlerin sentezi ve karakterizasyon yöntemleri anlatılacak ve katalizörlerin katalitik aktivitesini ölçmek için kullanılan test düzeneği tanıtılacaktır.

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Tablo 5.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi.

Kimyasal	Marka	Saflık
Tetrahidrofuran (THF)	Sigma Aldrich	$\geq \% 99,9$
Sodyum borhidrür (NaBH_4)	Merck	%98
Metilamin hidroklorür ($\text{CH}_3\text{NH}_2.\text{HCl}$)	Sigma Aldrich	$\geq \%98$
Dietil Eter ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	ISO Lab	$\geq \%99,5$
Karbon siyahı	Vulcan XC-72	--/--
Sodyum heksaklororhodat(III) (Na_3RhCl_6)	Sigma Aldrich	$\geq \%90 - \leq \%100$
Nikel(II) klorür heksahidrat ($\text{Cl}_2\text{Ni}.6\text{H}_2\text{O}$)	Sigma Aldrich	$\leq \%100$
Bakır(II) klorür dihidrat ($\text{Cl}_2\text{Cu}.2\text{H}_2\text{O}$)	Sigma Aldrich	$\leq \%100$
Sodyum molibdat dihidrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O}$)	Merck	%99,5 – %103,0
Manganez(II)sülfat monohidrat($\text{MnSO}_4.\text{H}_2\text{O}$)	Merck	%98,0-%102,0
Krom(III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$)	Sigma Aldrich	%99,0
Kalay klorür dihidrat ($\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$)	Alfa Aesar	%99,95
Nitrik Asit (HNO_3)	J.T. Baker	%65
Toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	ISO Lab	$\geq \%99,9$
Etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)	Merck	$\geq \%99$

Deneysel çalışmalarda çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Tablo 5.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanların listesi.

Ekipman	Marka/Model
Hassas Terazı	Kern&Sohn
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	IKA
Santrifüj	NÜVE
Vakumlu Etüv	NÜVE
Vakum Pompası	KNF
Ultrasonik Banyo	U400S
Soğutucu Termostat	Lauda
Saf Su Sistemi	Sartorius Arium UV

Deneysel çalışmalar boyunca hammaddeleri tartmak için hassas terazı, çözeltileri hazırlamak için mikropipet, çözeltileri karıştırmak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, çözeltilerin dispersiyonu için ultrasonik banyo, katalizörleri çözeltiden ayırmak için santrifüj, katalizörleri kurutmak için vakumlu etüv ve vakum pompası, destek malzemesinin sentezi için çeker ocak, geri soğutuculu reaktör, filtrasyon düzeneği ve katalitik aktivite testlerinde sıcaklık ayarı için termostat düzeneği kullanılmıştır. Bu ekipmanlar haricinde beher, mezür, erlen, büret, balon joje, desikatör, pastör pipeti, santrifüj tüpü gibi pek çok sayıda cam ve plastik malzemeye ihtiyaç duyulmuştur.

5.3. Yöntem

5.3.1. Metilamin Boran Sentezi

Metilamin boran literatürde yer alan yöntemlere göre laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. 250 mL'lik bir erlene 200 mL THF alınmış ve içerisine sodyum bor hidrür (3,78 g; 0,1 mol) ve metilamin hidroklorür (6,75 g; 0,1 mol) eklenmiştir. Tüm malzemeler oda sıcaklığında kuvvetli bir şekilde karıştırılmış ve tepkime azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. 24 saat boyunca karışan çözelti filtrasyon düzeneği ile süzölmüş ve oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. Çözelti

tamamen buharlaştığında elde edilen kristaller dietil eter ile saflaştırılarak yeniden oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. Buharlaşma işlemi tamamlandığında metilamin boran kristalleri elde edilmiştir.

5.3.2. Destek Malzemesinin Oksidasyonu

2 g karbon siyahı (Vulcan XC-72) tartılmış ve üzerine 200 mL nitrik asit (%65'lik) ilave edilerek 5 saat boyunca 70 °C'de çeker ocak altında karıştırılmıştır. Ardından çözelti buz dolu bir beher içerisine eklenerek soğuması beklenmiştir. Çözelti soğuduktan sonra filtrasyon yöntemiyle katı kısım ile çözelti birbirinden ayrılmıştır. Kalan katı kısım 110 °C'de etüvde kurutulmuştur.

5.3.3. Destek Malzemesine Amin Fonksiyon Gruplarının Bağlanması

Elde edilen oksitlenmiş karbon siyahından 1,5 g tartılmış ve üzerine 20 mL toluen eklenmiştir. Karışım 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda dispers edilerek toluen içerisinde iyice dağıtılmıştır. Ardından üzerine 20 mL etilendiamin eklenmiş ve geri soğutucu altında 2 saat boyunca 140 °C'de karıştırılmıştır. 2 saat sonunda karışım toluen ile yıkanarak filtrasyon düzeneği ile süzölmüş ve katı kısım ile çözelti birbirinden ayrılmıştır. Kalan katı kısım 110 °C'de etüvde kurutulmuştur.

5.3.4. Rh/C-NH₂ Katalizörlerinin Sentezi

Rh/C-NH₂ katalizör sentezi için sodyum heksaklororhodat (III) (Na₃RhCl₆) kullanılarak 1 mg/mL'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. 10 mL saf su üzerine 1,544 mg (1,544 mL) Rh eklenerek 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından çözelti 20 mL'ye tamamlanmış ve üzerine destek malzemesi ilave edilmiştir (Toplam çözelti ağırlıkça %1,5 oranında rodyum yüklemesi içermektedir). Ardından çözelti 3 saat daha karıştırılmış ve 0,6 M NaBH₄ indirgeme çözeltisi kullanılarak indirgenmiştir. İndirgeme işleminden sonra saf su ile yıkanarak 9000 rpm hızda ve 10 dakika boyunca üç tur santrifüj işleminden geçirilmiş ve katalizör çözeltilerden tamamen ayrılmıştır. Ayrılan katalizör 24 saat boyunca 80 °C'de ve -0,07 MPa basınç altında vakumlu etüvde kurutulmuştur.

5.3.5. Rh-M/C-NH₂ Katalizörlerinin Sentezi

Rh-M/C-NH₂; (M= Ni, Cu, Mo, Mn, Sn, Cr) katalizörleri kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Katalizörlerin sentezi için çeşitli metal tuzları kullanılarak stok çözeltileri hazırlanmıştır. Gerekli miktardaki stok çözeltisi behere eklenmiş ve saf su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerine 1,544 mg (1,544 mL) Rh eklenerek 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından çözelti belirlenen miktara tamamlanmış ve üzerine destek malzemesi ilave edilmiştir (Toplam çözelti ağırlıkça %1,5 oranında rodyum yüklemesi içermektedir). Ardından çözelti 3 saat daha karıştırılmış ve 0,6 M NaBH₄ indirgeme çözeltisi kullanılarak indirgenmiştir. İndirgeme işleminden sonra saf su ile yıkanarak 9000 rpm hızda ve 10 dakika boyunca üç tur santrifüj işleminden geçirilmiş ve katalizör çözeltilerden tamamen ayrılmıştır. Ayrılan katalizör 24 saat boyunca 80 °C'de ve -0,07 MPa basınç altında vakumlu etüvde kurutulmuştur.

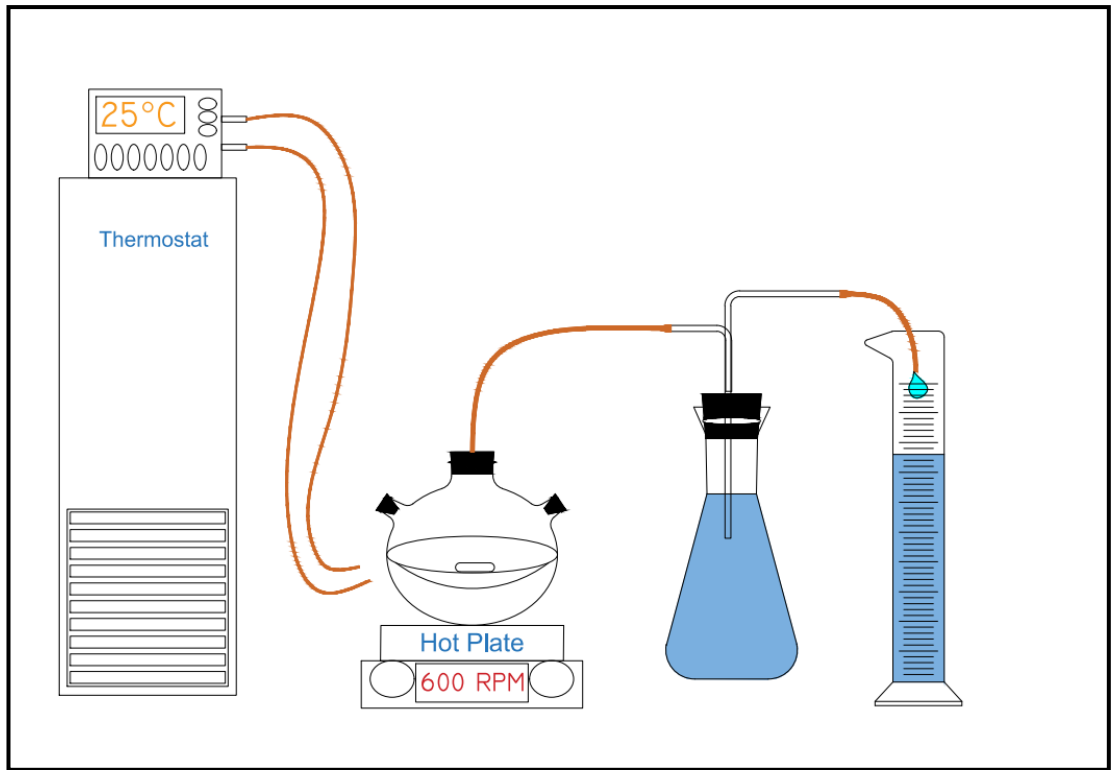
5.4. Karakterizasyon

Sentezlenen katalizör ve destek malzemesi yüzeylerinin dokusal ve elementel analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Philips XL30 SFEG), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS, Bruker) ve Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, Hitachi HT-7700) ile karakterize edilmiştir. Katalizörün kristal yapısını incelemek için $2\theta = 5^{\circ}$ - 90° aralığında ve $3^{\circ}/dk$ tarama hızında X-ışını Kristalografisi (XRD, Rigaku D/Max - 2200/PC) kullanılmıştır. Destek malzemesinin yapısındaki fonksiyonel grupları ve bağları belirleyebilmek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi'nden (FTIR, Perkin Elmer Spectrum 100) yararlanılmıştır. Katalizörün spesifik yüzey alanını değerlendirmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET- Micromeritics, Gemini VII) tekniğine başvurulmuştur.

5.5. Test Düzenegi

Sentezlenen katalizörlerin metilamin boranın hidroliz tepkimesindeki katalitik aktivitelerini test etmek amacıyla kullanılan deney düzenegi **Şekil 5.1**'de verilmiştir. Bu deney düzeneginde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde bir ceketli reaktör kullanılmıştır. Hidroliz tepkimesinin doğası gereği tepkime boyunca sıcaklık sürekli artacağından sıcaklığın sabit kalmasını sağlamak amacıyla reaktör bir termostata

bağlanmıştır. Reaktörde saf su ve metilamin borandan oluşan yakıt çözeltisi üzerine katalizör ilave edilmesiyle tepkime başlatılmış ve hidrojen gazı açığa çıkarılmıştır. Tepkime sonucu üretilen hidrojen, ceketli reaktöre bağlı su dolu bir bürete iletilmiş ve hidrojen gazının birikmesi ile su dolu bütetin hortumundan dışarıya su akmaya başlamıştır. Akan su bir mezür içerisinde toplanmış ve dakikada elde edilen mL hidrojen miktarı ile hidrojen üretim oranı hesaplanmıştır. Dakikada mmol Rh başına elde edilen mmol hidrojen miktarı çevrim frekansı (TOF) değerini vermektedir. Reaktör çözeltisinin karışma hızı 600 rpm, yakıt çözeltisi 5 mL ve testte kullanılması gereken katalizör miktarı 34,3 mg tüm deneylerde sabit tutulmuştur.



Şekil 5.1: Katalitik aktivite test düzeneği.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen karbon destekli bimetalik rodyum katalizörünün optimum koşullar altındaki katalitik aktivitesinin belirlenmesi amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Farklı metaller eklenerek sentezlenen bimetalik nanokatalizörler metilamin boranın hidroliz tepkimelerinde kullanmış ve en aktif katalizör belirlenmiştir. Aktif katalizörün belirlenmesinin ardından sentez ve hidroliz reaksiyon parametreleri için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda çevrim frekansı (TOF) değerleri ile Arrhenius denkleminde katalizörlü tepkimenin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Sentezlenen katalizörün beş kullanımı için tekrar kullanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiş ve katalizörün kullanım ömrü hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar geliştirilen destek malzemesinin (C-NH₂) katalitik aktiviteyi arttırdığının doğrulanması ile son bulmuştur.

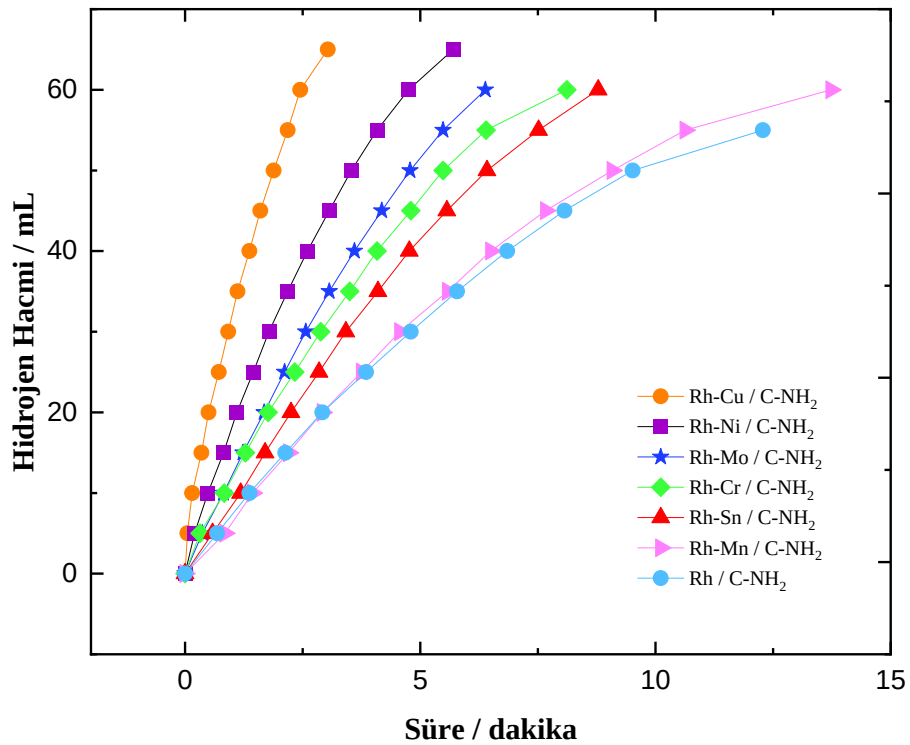
6.1. Katalitik Aktivite Testleri

6.1.1. Metilamin Boran Hidrolizi İçin Rh/C-NH₂ ve Rh-M/C-NH₂ Katalizörlerinin Aktivite Testleri

Rh/C-NH₂ ve Rh-M/C-NH₂ katalizörlerinin metilamin boran hidrolizindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amacıyla Rh/C-NH₂, Rh-Ni/C-NH₂, Rh-Cu/C-NH₂, Rh-Mo/C-NH₂, Rh-Mn/C-NH₂, Rh-Cr/C-NH₂ ve Rh-Sn/C-NH₂ katalizörleri sentezlenmiştir. Sentez parametreleri 0,005 mmol Rh ve 0,005 mmol katkı metali olacak şekilde belirlenmiştir. Katalizör içerisindeki Rh yüklemesi kütleye %1,5 oranında seçilmiştir. Reaksiyon parametreleri 1 mmol MeAB içeren 5 mL yakıt çözeltisi ve 25 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin metilamin boran hidrolizindeki hidrojen üretim hızları **Şekil 6.1**'de gösterilmiş ve katalizörlerin TOF değeri cinsinden katalitik aktiviteleri **Tablo 6.1**'de verilmiştir. Metal ilavesi yapılmayan rodyum katalizör (Rh/C-NH₂) 58,30 dk⁻¹ TOF değeri ile en düşük katalitik aktiviteye sahip katalizör olarak belirlenmiş ve yardımcı bir geçiş metali ile desteklenen tüm katalizörler Rh/C-NH₂ katalizörüne kıyasla daha yüksek hacimlerde hidrojen gazı açığa çıkararak daha yüksek bir katalitik aktivite sergilemiştir. Literatürde Rh katalizörüne yardımcı bir geçiş metali ilavesinin metilamin boran hidrolizinde katalitik aktiviteyi önemli derecede arttırdığına yönelik

yapılan benzer çalışmalar yer almaktadır [Taçyıldız vd., 2019; Shen vd., 2014; Tunç vd., 2020]. Bu durum, katalizör sentezinde yardımcı geçiş metallerinin yapıya eklenmesiyle bu metallerin rodyum atomları arasındaki boşluklara bağlanması ve atomik difüzyon bariyeri görevi görerek katalizörün aktif bölgelerinin azalmasına sebep olan rodyum aglomerasyon problemini önlemesi ile açıklanmaktadır. Metal alaşımının meydana getirdiği bu sinerjik etki katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri ve katalitik aktiviteyi arttırmaktadır [Öner, 2023]. Dolayısıyla rodyum katalizörünün yardımcı bir geçiş metali ile desteklenmesi katalitik aktivitesini önemli derecede etkilemektedir. Rh-Cu/C-NH₂ katalizörü 318,25 dk⁻¹ TOF değeri ile en aktif katalizör olarak tespit edilmiştir. Buradan rodyum soy metalinin bakır yardımcı metali ile desteklendiğinde katalitik performansının yaklaşık 5,5 kat arttığı görülmektedir. Literatürde Rh yüzeyi üzerinde Cu atomları varlığının tek kristal yüzeyin değerine kıyasla enerji bariyerini azaltarak teşvik edici bir etki yarattığı ve az miktarlarda eklenen Cu atomunun dahi Rh yüzeyinin katalitik özelliklerini önemli derecede arttırdığı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [González vd., 2006].



Şekil 6.1: Rh-M/C-NH₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

Tablo 6.1: Rh-M/C-NH₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

Katalizör	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	TOF
Rh-Cu/C-NH ₂	65	3,03	318,25
Rh-Ni/C-NH ₂	65	5,70	155,97
Rh-Mo/C-NH ₂	62	7,50	105,72
Rh-Cr/C-NH ₂	60	8,12	96,76
Rh-Sn/C-NH ₂	61	9,65	78,43
Rh-Mn/C-NH ₂	60	13,73	59,60
Rh/C-NH ₂	54	12,28	58,30

6.1.2. Aktif Katalizörün Stokiyometri Testleri

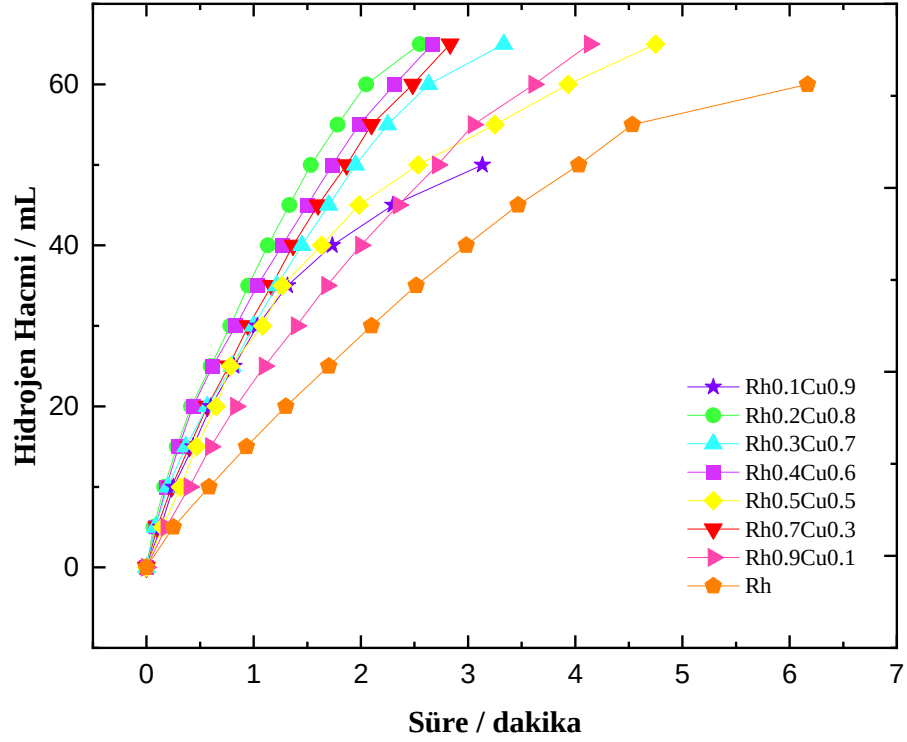
Rh-Cu/C-NH₂ katalizörünün aktif olarak belirlenmesinin ardından Rh:Cu mol oranı değişiklik gösteren 7 farklı katalizör sentezlenmiş ve test edilmiştir. Sentez parametreleri **Tablo 6.2**'de verilmiştir. Sentez sırasında rodyum miktarı sabit tutularak bakır miktarları değiştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri 1 mmol MeAB içeren 5 mL yakıt çözeltisi ve 25 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

RCu₁, RCu₂, RCu₃, RCu₄, RCu₅, RCu₆, RCu₇ ve Rh katalizörlerinin metilamin boran hidrolizindeki katalitik aktivite testi sonucuna göre 1:4 oranında sentezlenen RCu₅ (Rh_{0,2}Cu_{0,8}) katalizörü 376,30 dk⁻¹ TOF değeri ile en aktif katalizör olarak tespit edilmiştir. Hidrojen üretim hızları **Şekil 6.2**'de gösterilmiş ve katalizörlerin TOF değerleri **Tablo 6.3**'te verilmiştir.

Benzer şekilde Liu ve arkadaşları CoO_x üzerinde RhCu nanopartiküllerini geliştirmiş ve amonyak boranın katalitik dehidrojenasyonu için optimum katalizör içeriğini araştırmışlardır. 1:2 oranında sentezlenen Rh₁Cu₂/CoO_x katalizörünün en yüksek katalitik aktivite sergilediği görülmüş ve bu durumu bimetalik katalizörde elektron eksikliği olan Cu ve elektron bakımından zengin Rh atomları arasındaki yük polarizasyonu ile ilişkilendirmişlerdir. Rh:Cu oranının bimetalik nanokatalizörlerde sinerjik etkide önemli bir rol oynadığını ortaya koymuşlardır [**Liu vd., 2021**].

Tablo 6.2: Stokiyometri testleri için sentez parametreleri.

Kodu	Katalizör	Rh (mg)	Cu (mg)	Destek (mg)
RCu1	Rh _{0.5} Cu _{0.5} /C-NH ₂	1,545	0,96	100,5
RCu2	Rh _{0.9} Cu _{0.1} /C-NH ₂	1,545	0,18	101,3
RCu3	Rh _{0.7} Cu _{0.3} /C-NH ₂	1,545	0,57	100,9
RCu4	Rh _{0.3} Cu _{0.7} /C-NH ₂	1,545	1,35	100,1
RCu5	Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂	1,545	1,55	99,9
RCu6	Rh _{0.1} Cu _{0.9} /C-NH ₂	1,545	1,74	99,8
RCu7	Rh _{0.4} Cu _{0.6} /C-NH ₂	1,545	1,16	100,4
R1	Rh/C-NH ₂	1,545	0	101,5

**Şekil 6.2:** Farklı stokiyometrilere sahip katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları.

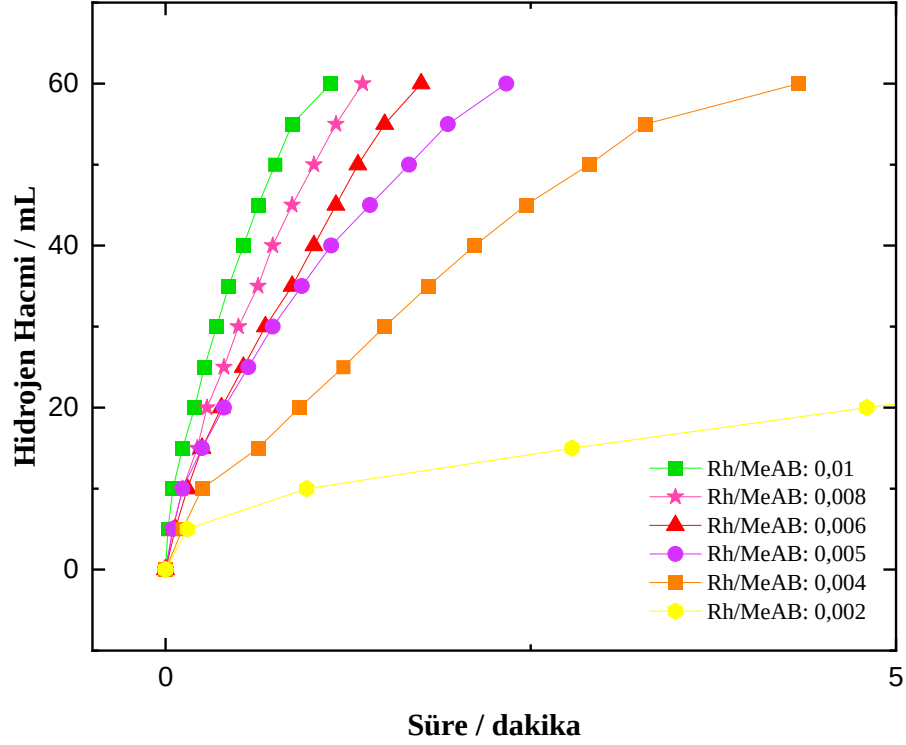
Tablo 6.3: Farklı stokiyometrilere katalitik aktivite test sonuçları.

Katalizör	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	TOF
Rh _{0.2} Cu _{0.8} /C-NH ₂	65	2,55	376,30
Rh _{0.4} Cu _{0.6} /C-NH ₂	65	2,67	357,91
Rh _{0.7} Cu _{0.3} /C-NH ₂	65	2,83	285,67
Rh _{0.3} Cu _{0.7} /C-NH ₂	64	3,33	275,66
Rh _{0.1} Cu _{0.9} /C-NH ₂	50	3,13	259,78
Rh _{0.5} Cu _{0.5} /C-NH ₂	65	4,75	258,64
Rh _{0.9} Cu _{0.1} /C-NH ₂	65	4,13	195,80
Rh/C-NH ₂	58	6,17	129,49

6.1.3. Rh: MeAB Molar Oranının Optimizasyonu

İdeal katalizör içeriğinin belirlenmesinin ardından hidroliz tepkimesinin optimizasyonu için ilk adımda tepkimede kullanılan katalizör miktarı değiştirilerek deneme çalışmaları yapılmıştır. Rh:MeAB oranları molce 0,01; 0,008; 0,006; 0,005; 0,004 ve 0,002 olarak test edilmiştir. Reaksiyon parametreleri 1 mmol MeAB içeren 5 mL yakıt çözeltisi ve 25 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Farklı miktarlarda kullanılan bimetalik rodyum katalizörlerin (Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂) hidrojen üretim hızları **Şekil 6.3**'te gösterilmiştir. Katalizörlerin yapısı aynı kalsa da aynı koşullar altında MeAB hidrolizinde kullanılan miktarı arttıkça hidrojen üretim hızı da artış göstermiştir. Bu durum katalizör miktarının artmasıyla toplam aktif bölgelerinin de artması; dolayısıyla MeAB'nin hidrolitik dehidrojenasyon hızının da kademeli olarak hızlanması ile açıklanır **[Liu vd., 2021]**. Hidroliz deneylerinde kullanılan katalizör miktarları ve TOF cinsinden katalitik aktiviteleri **Tablo 6.4**'te verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere en yüksek katalitik aktivite 393,93 dk⁻¹ TOF değeri ile Rh/MeAB: 0,01 oranında elde edilse de rodyum metalinin yüksek maliyeti göz önüne alındığında yarı yarıya rodyum içeren Rh/MeAB: 0,005 oranı 371,97 dk⁻¹ TOF değeri ile optimum oran olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.3: Farklı Rh:MeAB oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.

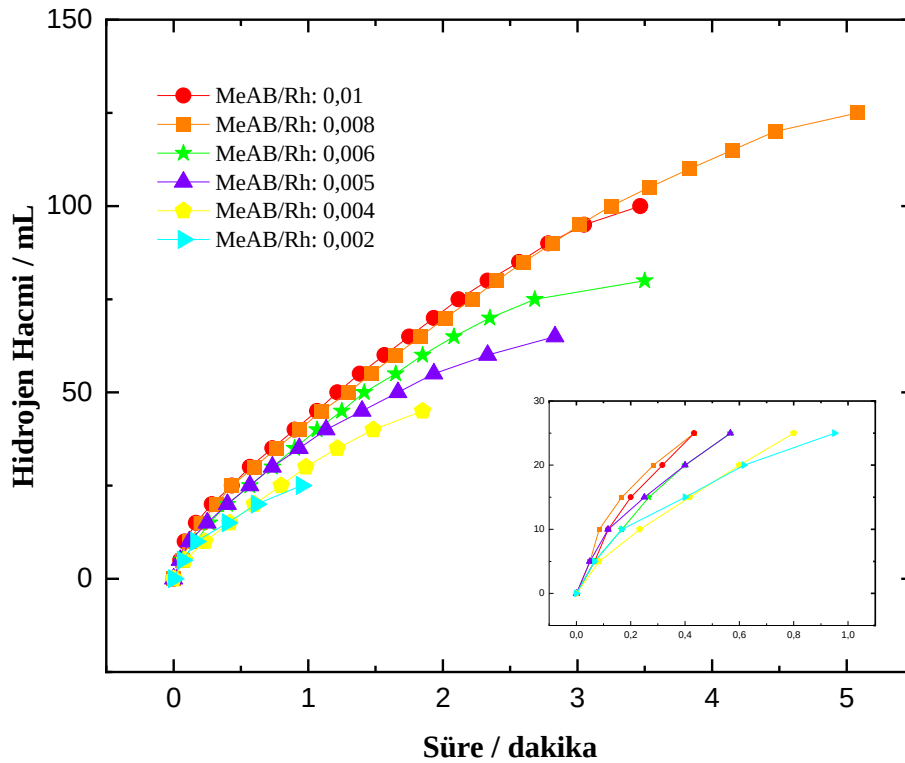
Tablo 6.4: Farklı Rh:MeAB oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.

Katalizör	Testte Kullanılan Kat. Miktarı	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	TOF
Rh/MeAB: 0,01	68,6 mg	60	1,33	393,93
Rh/MeAB: 0,008	54,9 mg	60	1,35	336,16
Rh/MeAB: 0,006	41,2 mg	60	1,75	331,24
Rh/MeAB: 0,005	34,3 mg	60	2,33	371,97
Rh/MeAB: 0,004	27,4 mg	60	4,33	235,09
Rh/MeAB: 0,002	13,7 mg	60	24,72	84,22

6.1.4. MeAB: Rh Molar Oranının Optimizasyonu

Hidroliz tepkimesinin optimizasyonu için ikinci adımda tepkimede kullanılan yakıt miktarı değiştirilerek deneme çalışmaları yapılmıştır. MeAB:Rh oranları molce 0,01; 0,008; 0,006; 0,005; 0,004 ve 0,002 olarak test edilmiştir. Reaksiyon parametreleri farklı mol oranlarında MeAB içeren 5 mL yakıt çözeltisi ve 25 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu serideki tüm testler Rh/MeAB: 0,005 oranı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Farklı konsantrasyonlardaki MeAB için $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörü ile hidrojen üretim hızları **Şekil 6.4**'te gösterilmiştir. Hidroliz tepkimesinde kullanılan MeAB'nin mol oranı değiştikçe katalizörün katalitik aktivitesi de değişiklik göstermiştir. **Tablo 6.5**'te hidroliz deneylerinde kullanılan yakıt (MeAB) miktarları ve $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörünün TOF cinsinden katalitik aktiviteleri verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere en yüksek katalitik aktivite $481,34 \text{ dk}^{-1}$ TOF değeri ile MeAB/Rh: 0,008 oranında elde edilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda MeAB konsantrasyonun artması ile sabit sıcaklık ve konsantrasyonda kullanılan katalizörün hidrojen üretim hızının da arttırdığı deneysel olarak kanıtlanmıştır [Taçyıldız vd., 2019; Gulcan vd., 2013]. Yapılan bu çalışmada ise MeAB konsantrasyonun artması bir noktaya kadar hidrojen üretim hızını arttırmış ancak bir noktadan sonra yavaşlatmıştır. Bu duruma tepkime ilerledikçe oluşan yan ürünün katalizörün aktif bölgelerinde birikerek zamanla katalizörü tıkamasının neden olduğu düşünülmektedir. Optimum oranın üzerinde MeAB kullanımı ile tepkime sırasında açığa çıkan $CH_3NH_3BO_2$ yan ürünü katalizörü aşındırarak zamanla katalitik aktivitesinin azalmasına yol açmıştır. Dolayısıyla $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörü için optimum MeAB konsantrasyonu MeAB/Rh: 0,008 olarak belirlenmiş ve sonraki deneylerde bu oran sabit tutulmuştur.



Şekil 6.4: Farklı MeAB:Rh oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.

Tablo 6.5: Farklı MeAB:Rh oranlarının katalitik aktivite test sonuçları.

Katalizör	Testte Kullanılan Yakıt Miktarı	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	TOF
MeAB/Rh: 0,01	90 mg	128	5,75	458,96
MeAB/Rh: 0,008	72 mg	102	4,67	481,34
MeAB/Rh: 0,006	54 mg	80	3,50	377,44
MeAB/Rh: 0,005	45 mg	66	3,20	371,97
MeAB/Rh: 0,004	36 mg	48	2,33	274,25
MeAB/Rh: 0,002	18 mg	28	1,42	266,89

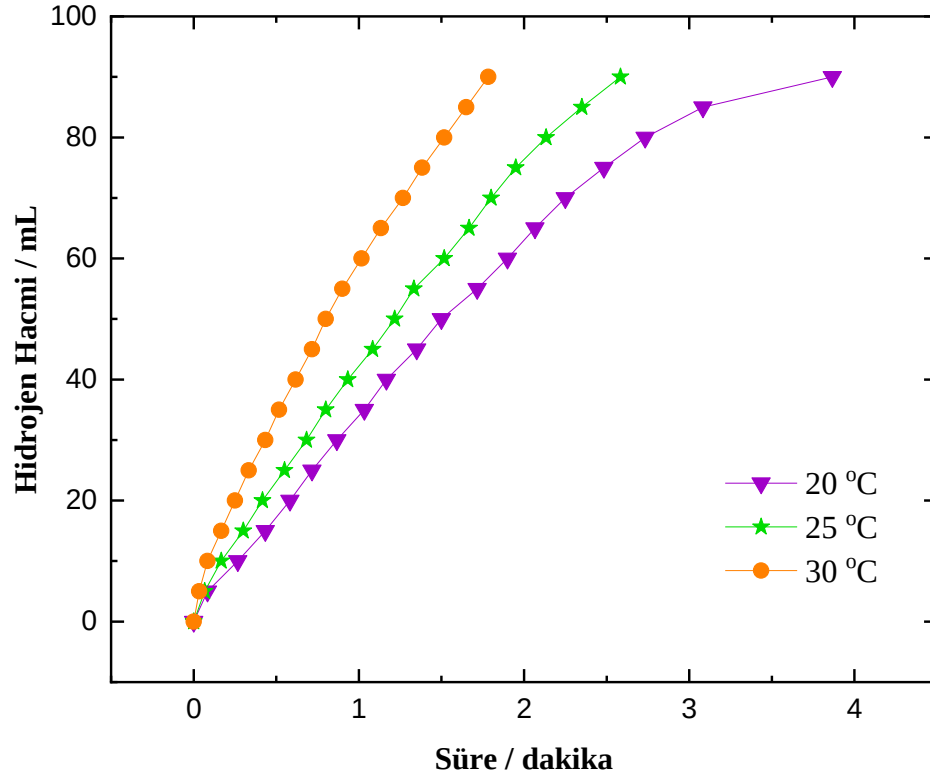
6.1.5. Sıcaklığın TOF Değeri Üzerindeki Etkisi

Bilindiği üzere sıcaklık arttığında tepkimeye giren taneciklerin titreşim hareketi artacağından tepkime hızı da buna bağlı olarak artış göstermektedir. Literatürde yer alan benzer çalışmalarda MeAB'nin hidroliz tepkimesinde sıcaklık artışı ile Rh katalizörünün hidrojen üretim hızının da arttığı ve tepkime aktivasyon enerjisinin düşürüldüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır [Taçyıldız vd., 2019; Shen vd., 2014; Tunç vd., 2020; Gulcan vd., 2013].

Tepkime hızı ve sıcaklık arasındaki ilişki denklem (6.1)'de gösterilen Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\ln k = \ln A - \left[\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \right] \quad (6.1)$$

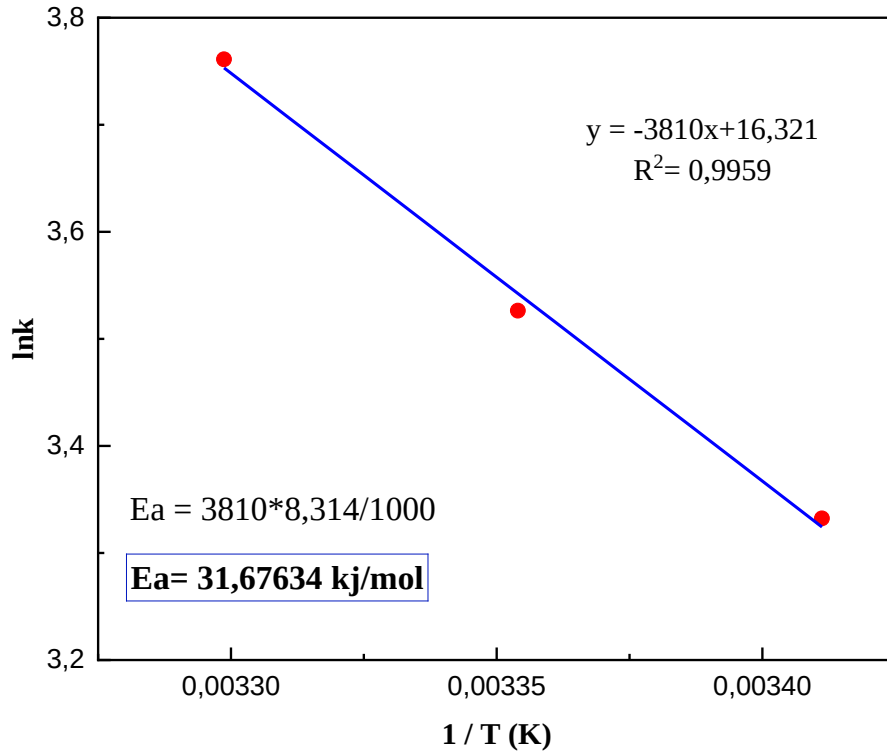
Denklemde “k” hız sabiti, “A” ön-eksponansiyel faktör, “E_a” aktivasyon enerjisi, “R” üniversal gaz sabiti ve “T” mutlak sıcaklık anlamına gelmektedir. Bu denkleme göre tepkime hız sabiti sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Tepkime hız sabiti, tepkimenin ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ifadesidir. Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörünün 20 °C, 25 °C ve 30 °C'de, optimum sentez ve tepkime koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. Test sonuçları Şekil 6.5'te verilmiş ve sıcaklık artışı ile hidrojen üretim hızının da arttığı görülmüştür. 30 °C sıcaklıkta 572,25 dk⁻¹ TOF değerine ulaşılmıştır. Üç farklı sıcaklık için TOF değerleri kullanılarak tepkimenin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 6.5: Farklı sıcaklıklarda katalitik aktivite test sonuçları.

6.1.6. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Aktivasyon enerjisi bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan enerjiyi ifade eder ve bilindiği üzere katalizörler aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandıran maddelerdir. Metilamin boranın hidroliz tepkimesine ait aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörünün 20 °C, 25 °C ve 30 °C'de, optimum sentez ve tepkime koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. İlgili sıcaklıklara karşılık gelen eğimler Arrhenius denkleminde yerine yerleştirilmiş ve Şekil 6.6'da gösterildiği gibi $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği çizilmiştir. Katalizörün aktivasyon enerjisi grafik eğiminin gaz sabiti ile çarpılmasıyla 31,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen katalizör ile aktivasyon enerjisi büyük oranda düşürülerek tepkime gözle görülür bir şekilde hızlandırılmıştır. Literatürde yer alan benzer çalışmalarda $RhCu$ alaşımı ile N-B bağının ayrışması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin monometalik Rh kullanılarak elde edilen değere kıyasla azaldığı kanıtlanmış ve enerji bariyerinde meydana gelen bu değişiklik negatif yüklü Rh atomları ile pozitif yüklü Cu atomlarının birbirine yakın oluşu ile açıklanmıştır [Masuda vd., 2020].

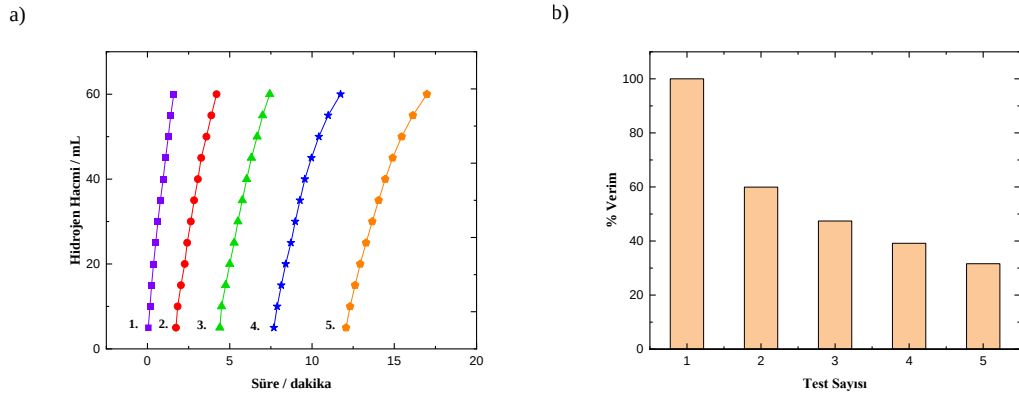


Şekil 6.6: Optimum katalizörün aktivasyon enerjisinin hesaplanması.

6.1.7. Tekrarlanabilirlik Testleri

Bilindiği üzere katalizörler tepkimeye girerek tepkimeyi hızlandırır ve bozulmadan tepkimeden çıkarlar. Tepkime ile farklı fazda bulunan katalizörlere heterojen katalizörler denilmektedir. Heterojen katalizörler bu özellikleri sebebi ile tekrar tekrar kullanılabilmekte ve yüksek bir verimlilik sağlamaktadırlar. Şekil 6.7’de $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörünün tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla yapılan deney sonuçları yer almaktadır. Deneylerde 25 °C’de optimum miktarda katalizör kullanılmış (34,3 mg) ve reaktöre düzenli aralıklarla 5 kez MeAB yakıt çözeltisi eklenmiştir. Deney sonuçlarında doğrusalılık elde etmek amacıyla her tepkime %80 oranında tamamlandığında yeni yakıt çözeltisi bir şırınga yardımıyla sızdırmaz tıpadan reaktöre verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörü beş deneme sonrası katalitik aktivitesinin %31,62’sini koruyarak en düşük TOF değeri olan 143,40 dk⁻¹ TOF değeri elde edilmiştir. Bu değer Rh/C-NH₂ katalizörünün tek kullanımında elde edilen 58,30 dk⁻¹ TOF değeri ile kıyaslandığında geliştirilen katalizörün beş kullanım sonrasında bile daha yüksek bir TOF değerine sahip olduğu

görülmektedir. Her deneme sonrası katalizöre ait TOF değerleri ve yüzde verimlilik oranları **Tablo 6.6**'da verilmiştir.



Şekil 6.7: Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörünün a) tekrar kullanılabilirlik testleri ve b) yüzde tekrar kullanılabilirlik verimi.

Tablo 6.6: Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik test sonuçları.

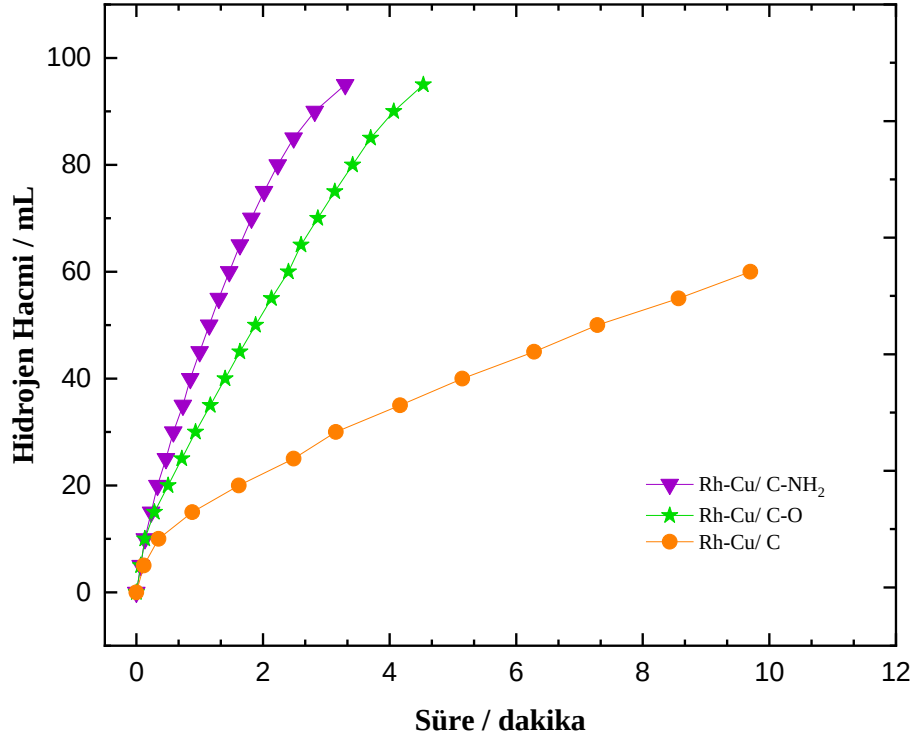
Test Sayısı	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	TOF	Verim (%)
1	60	1,60	453,47	100,00
2	60	2,60	271,84	59,95
3	60	3,23	215,03	47,42
4	60	4,30	177,65	39,18
5	60	5,25	143,40	31,62

6.1.8. Destek Malzemesinin Katalitik Aktiviteye Etkisi

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde desteklenen nanopartiküllerin birçok heterojen katalitik tepkimede yüksek katalitik aktivite sergilediği görülmektedir. Metal nanopartiküller yüksek yüzey enerjileri nedeniyle genellikle termodinamik olarak kararsızdır ve topaklanma eğilimindedir, bu da katalitik aktivite ve geri dönüştürülebilirlik gibi kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek yüzey alanına sahip destek malzemeleri ve metal nanopartiküller ile uygun etkileşim, metal nanopartiküllerin iyi bir şekilde dağılmasını sağlamak ve dolayısıyla katalitik performansı artırmak için çok önemlidir. Destek malzemeleri içerisinde iyi stabilitesi, yüksek yüzey alanı ve yük taşıyıcılarının gelişmiş hareketliliği gibi özelliklerinden dolayı karbon bazlı malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitekim bu

malzemelerde yüzeyin hidrofobik olması sulu çözeltide zayıf dağılıma neden olmaktadır ve yüzey fonksiyonel gruplarının bulunmaması desteklenen metal nanopartiküller ile etkileşimin dezavantajıdır [Wu vd., 2019].

Bu çalışmada hidrofobik yüzeye sahip olan karbon siyahı hidrofilik yüzeye çevrilmesi için okside edilmiş, ardından daha işlevsel hale getirmek ve adsorpsiyonu arttırmak amacıyla uçlarına amin fonksiyon grupları bağlanmıştır. Geliştirilen C-NH₂ destek malzemesinin katalitik aktiviteyi arttırdığını doğrulamak amacıyla Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C, Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-O ve Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörleri sentezlenmiş ve 25 °C’de belirlenen optimum reaksiyon koşullarında test edilmiştir. Farklı destek malzemeleri ile sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları **Şekil 6.8**’de gösterilmiş ve katalizörlerin TOF değerleri **Tablo 6.7**’de verilmiştir. Katalizörlerin aktivite testi sonucuna göre Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörünün 463,80 dk⁻¹ TOF değeri ile en aktif katalizör olduğu görülmüştür. Destek malzemesini okside etmek katalitik performansı yaklaşık 3,5 katına; destek malzemesini amin fonksiyon grupları ile işlevselleştirmek katalitik performansı yaklaşık 5,5 katına çıkarmıştır. Böylelikle deneysel çalışmalar sonucunda geliştirilen destek malzemesinin katalitik aktiviteyi arttırdığı doğrulanmıştır. Aynı zamanda katalizörün aktif bileşenleri yüksek yüzey alanına sahip bir destek malzemesi üzerine adsorbe edilmiş ve aktif metallerin birbirine bağlanarak topaklaşması önlenmiştir [Öner, 2023].



Şekil 6.8: Farklı destek malzemelerinin katalitik aktivite testleri.

Tablo 6.7: Farklı destek malzemelerinin katalitik aktivite test sonuçları.

Katalizör	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	TOF
Rh-Cu/ C-NH ₂	95	3,30	463,80
Rh-Cu/ C-O	95	4,53	295,90
Rh-Cu/ C	60	9,70	85,02

6.2. Karakterizasyon

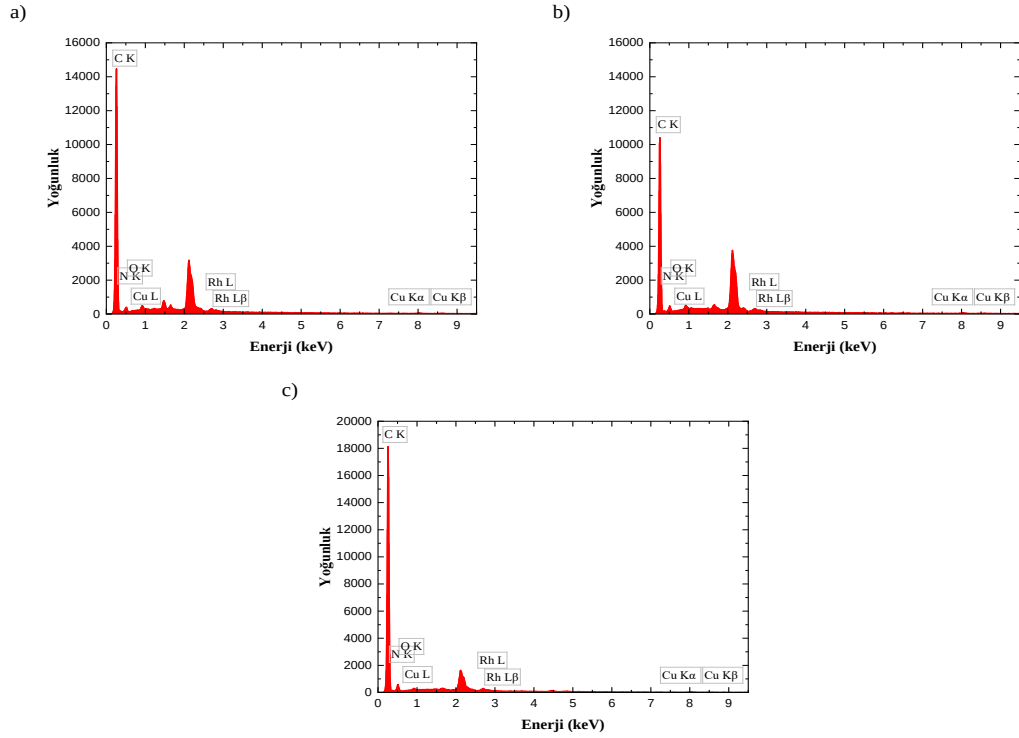
Sentezlenen katalizör ve destek malzemesi yüzeylerinin dokusal ve elementel analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ve Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Katalizörün kristal yapısını incelemek için X-ışını Kristalografisi (XRD) kullanılmıştır. Destek malzemesinin yapısındaki fonksiyonel grupları ve bağları belirleyebilmek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi'nden (FTIR) yararlanılmıştır. Katalizörün spesifik yüzey alanını değerlendirmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET- Micromeritics, Gemini VII) tekniğine başvurulmuştur.

Tezin bu bölümünde yapılan analiz sonuçları ve değerlendirmeleri yer almaktadır.

6.2.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri

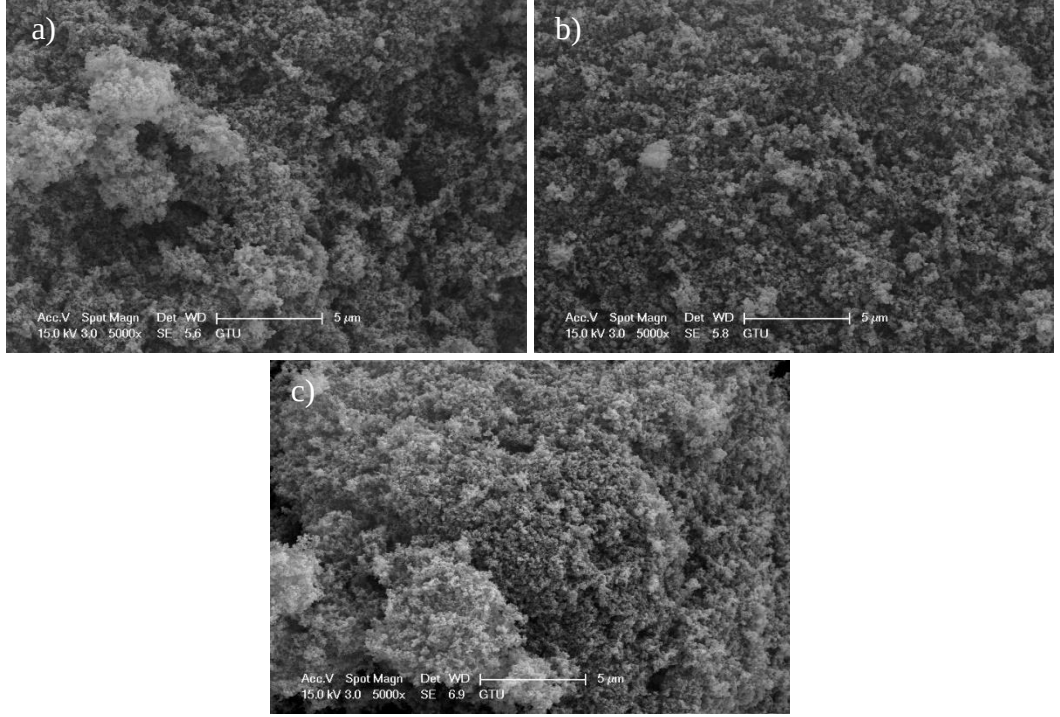
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörü metilamin boranın hidrolizinde diğer katalizörlere kıyasla en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Sentezlenen $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C$, $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-O$ ve $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörlerinin yüzey morfolojisi ve element bileşim analizleri için EDS destekli SEM analiz tekniği kullanılmıştır.

Şekil 6.9a'da $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C$ katalizörünün EDS spektrumu verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre katalizörün yapısında ağırlıkça %80,55 C, %7,09 N, %7,27 O, %1,8 Rh ve %3,29 Cu olduğu tespit edilmiştir. **Şekil 6.9b'** de $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-O$ katalizörünün EDS spektrumu verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre katalizörün yapısında ağırlıkça %76,21 C, %7,69 N, %10,48 O, %2,29 Rh ve %3,34 Cu olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörün yapısında bulunan oksijen atomundaki artış destek malzemesinin başarılı bir şekilde okside edildiğini göstermektedir. **Şekil 6.9c'**de ise $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörünün EDS spektrumu verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre katalizörün yapısında ağırlıkça %79,67 C, %8,1 N, %11,11 O, %0,74 Rh ve %0,38 Cu olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörün yapısında bulunan azot atomundaki artış destek malzemesine başarılı bir şekilde amin fonksiyon gruplarının bağlandığını göstermektedir.

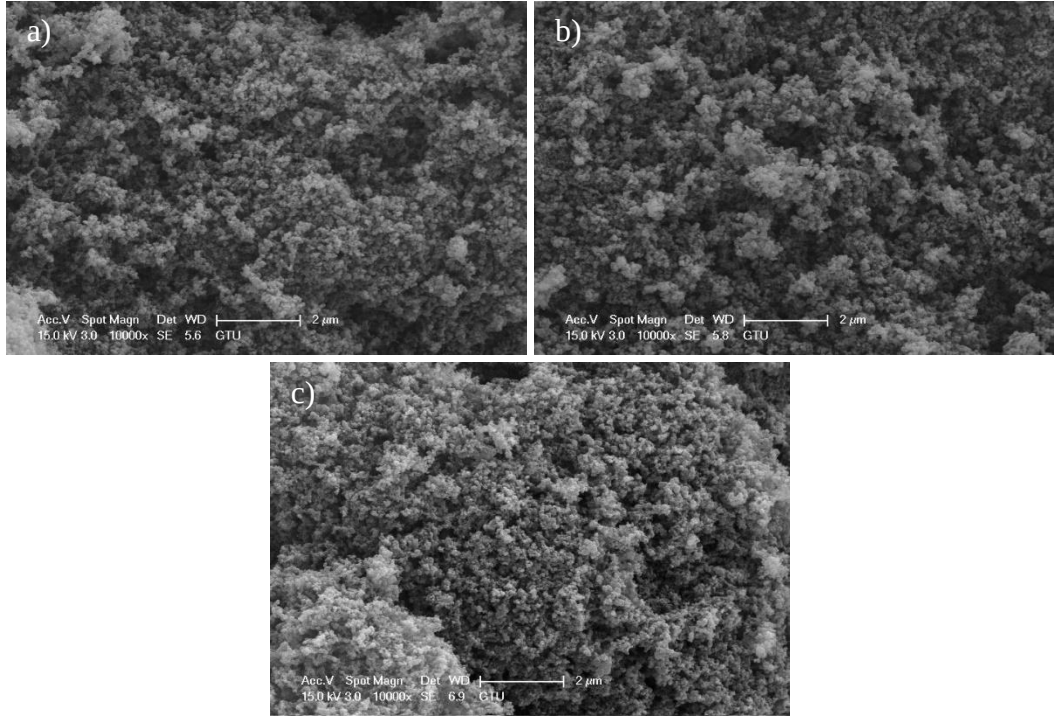


Şekil 6.9: a) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C}$, b) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-O}$, c) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-NH}_2$ katalizörüne ait EDS spektrumları.

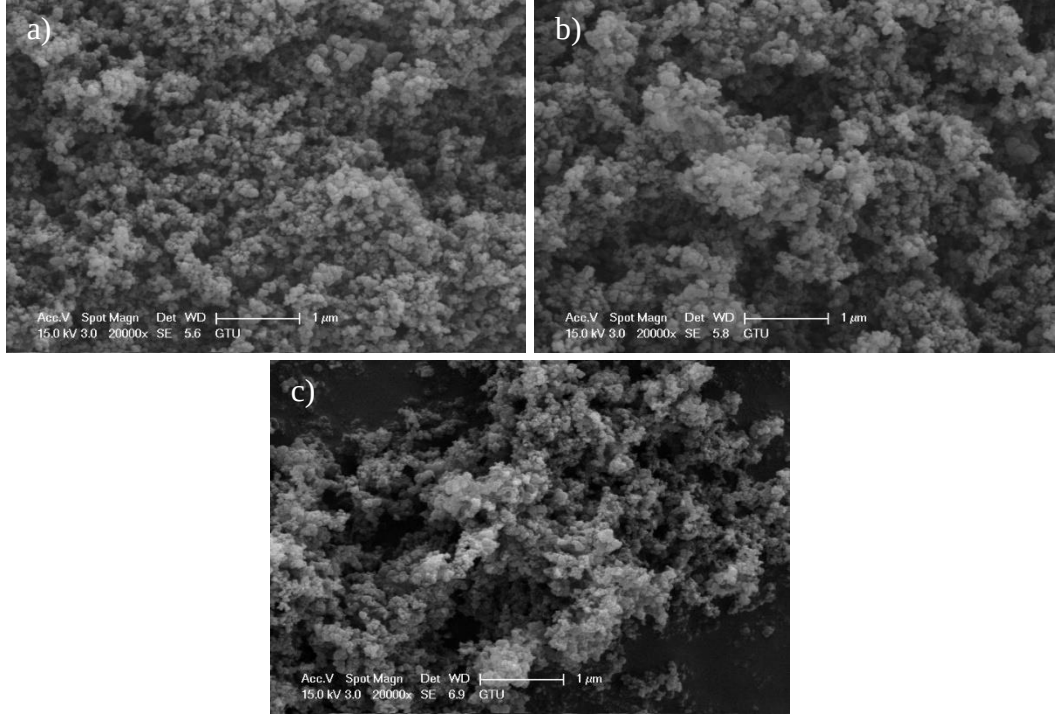
Sentezlenen $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C}$, $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-O}$ ve $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-NH}_2$ katalizörlerinin dört farklı ölçekte (5 μm , 2 μm , 1 μm ve 500 nm) SEM görüntüleri incelenmiştir. **Şekil 6.10**'de katalizörlerin 5 μm ölçek görüntüleri, **Şekil 6.11**'de katalizörlerin 2 μm ölçek görüntüleri, **Şekil 6.12**'de katalizörlerin 1 μm ölçek görüntüleri ve **Şekil 6.13**'de katalizörlerin 500 nm ölçek görüntüleri verilmiştir. Katalizörlerin SEM analiz sonuçlarına göre sentezlenen katalizörler destek malzemesi üzerine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Farklı destek malzemelerinin kullanımı katalizörün morfolojisini önemli ölçüde değiştirmemiştir çünkü okside edilmiş ve amin fonksiyon grupları ile işlevselleştirilmiş destek malzemeleriyle sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri orijinal malzeme ile elde edilen katalizörün SEM görüntüsü ile oldukça benzerdir. Öte yandan katalizörlerin yapısında bulunan karbon siyahının birincil parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşan küresel yapısı açıkça görülmektedir. Birincil parçacıklar küresel yapı oluşturacak şekilde düzensiz gruplandırılmış, düzlemler arası mesafesi 0.35-0.38 nm olan ve grafen benzeri bir katmandan oluşan küçük kristallerin birleşmesi ile meydana gelir. Birincil parçacıklar farklı boyut ve yapıya sahip agregatlar oluşturmak üzere birleşir. Parçacıkların toplanma derecesi, karbon siyahının yapısı olarak bilinmektedir [Lázaro vd., 2011].



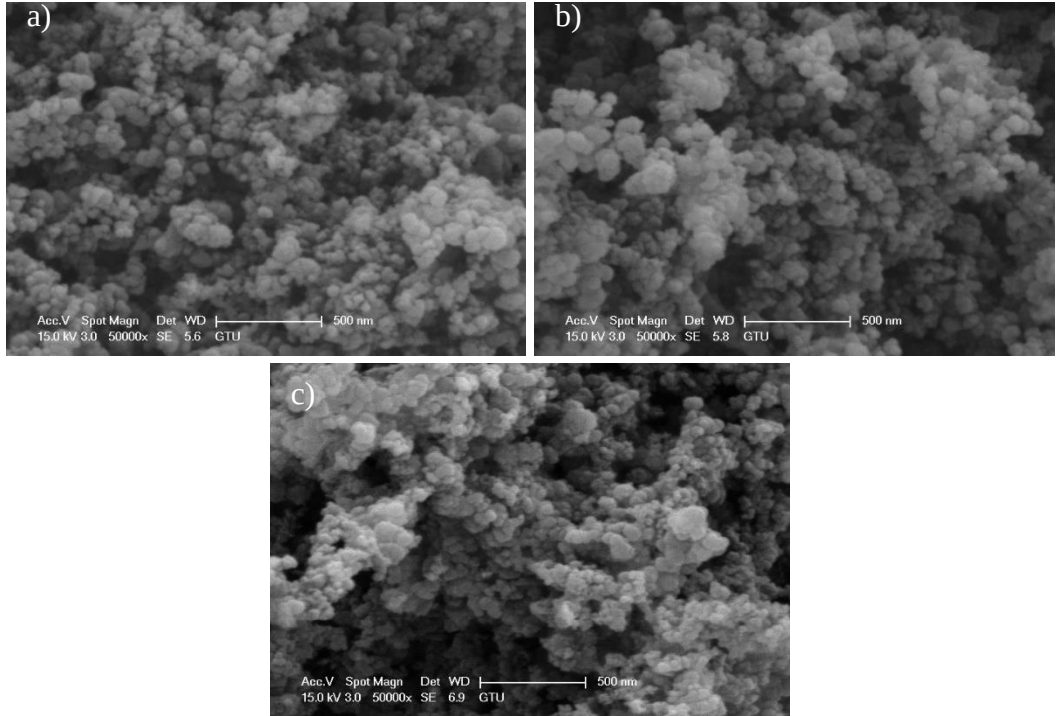
Şekil 6.10: a) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C}$, b) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-O}$, c) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-NH}_2$ katalizörlerinin SEM görüntüleri (5 μm).



Şekil 6.11: a) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C}$, b) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-O}$, c) $\text{Rh}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{C-NH}_2$ katalizörlerinin SEM görüntüleri (2 μm).



Şekil 6.12: a) Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C, b) Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-O, c) Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri (1 μm).



Şekil 6.13: a) Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C, b) Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-O, c) Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri (500 nm).

6.2.2. Aktif Katalizörün XRD Analizi

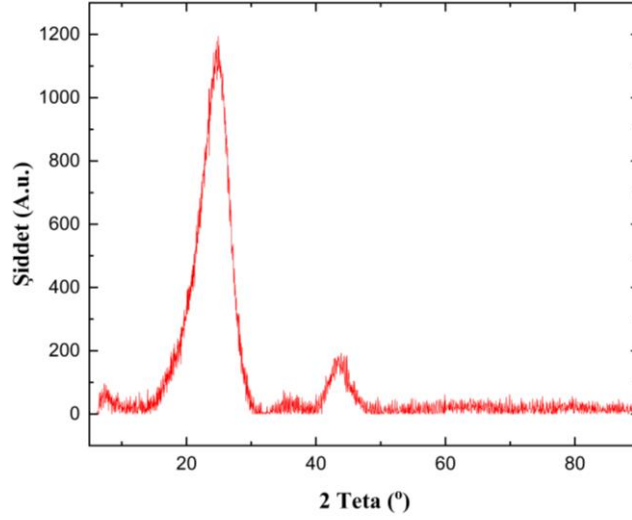
Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörüne ait **Şekil 6.14**'te verilen XRD kırınım deseni incelendiğinde iki ana kırınım pikinin $2\theta = 24,916^\circ$ ve $43,261^\circ$ 'de konumlandığı görülmektedir. Grafitin karakteristiği olan $2\theta = 24,916^\circ$ civarında bir tepe noktasının gözlemlenmesi kullanılan destek malzemesinin (Vulcan XC-72) turbostratik yapı olarak adlandırılan, amorf ve grafit arasında bir ara yapıya sahip olduğunu göstermektedir [Lázaro vd., 2011]. Katalizörün içerisinde bulunan metaller amorf özelliklerinden veya konsantrasyonlarının %3'ün altında olmasından dolayı belirgin bir pik vermemiştir. Katalizörün kristal boyutu denklem (6.1)'de verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak $24,916^\circ$ 'daki ana kırınım piki ile hesaplanmıştır.

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

Kristal düzlemleri arası uzaklığı (d-boşluk değerini) hesaplamak için denklem (6.2)'de yer alan Bragg yasası kullanılmıştır.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (6.2)$$

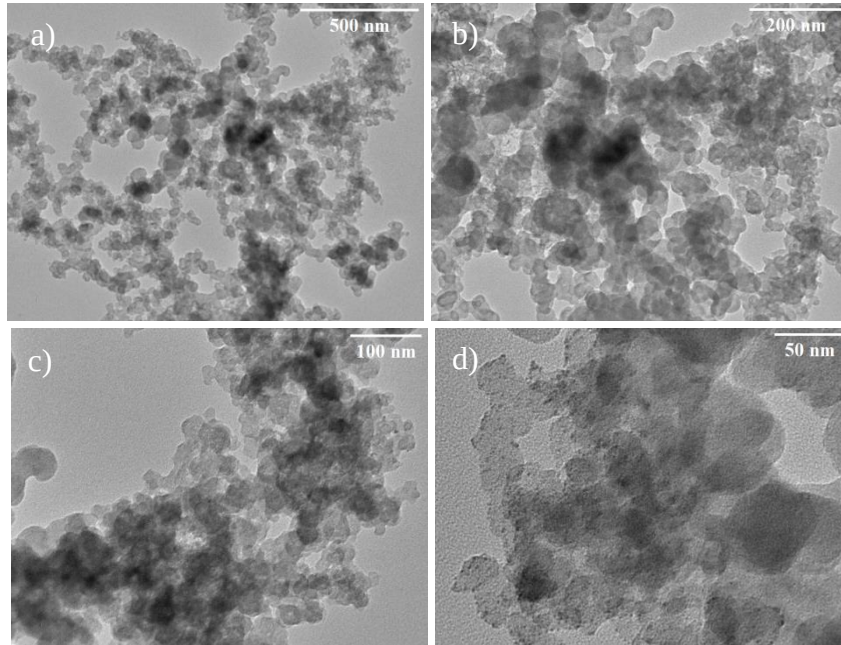
Burada L ortalama kristalit boyutu, K Scherrer sabiti, λ X-ışını dalga boyu, β maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği, d düzlemler arası boşluk, θ ise maksimum şiddetli pikin kırınım açısıdır. Hesaplamalarda Scherrer sabiti ve dalga boyu (λ) sırasıyla 0,9 ve 0,154178 nm olarak alınmıştır [Song vd., 2018; Shen vd., 2014]. Debye – Scherrer denklemine göre katalizörün kristalit boyutu 1,442 nm ve Bragg denklemine göre d boşluk değeri 0,732 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.14: Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörünün XRD kırınım deseni.

6.2.3. Aktif Katalizörün TEM Analizi

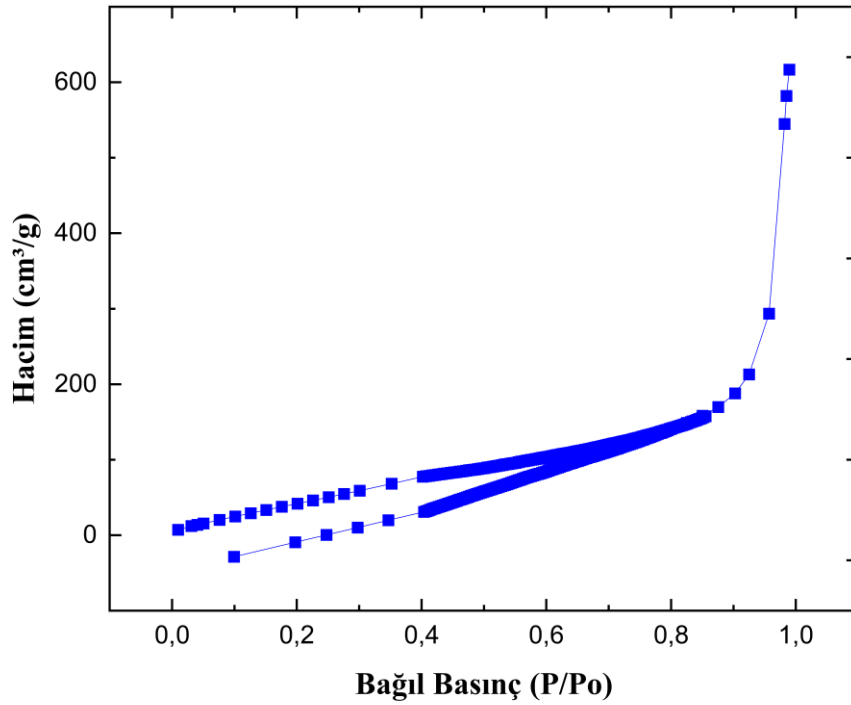
Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörünün yüzey özellikleri TEM analizi ile dört farklı ölçekte (a-500 nm, b-200 nm, c-100 nm ve d-50 nm) incelenmiş ve **Şekil 6.15**'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre C-NH₂ destek malzemesi üzerinde biriktirilen Rh-Cu nanoparçacıklarının boyutu 2,05 nm civarındadır. Parçacık boyutunun bu denli küçük olması katalizöre yüksek katalitik aktivite konusunda büyük bir başarı sağlamaktadır.



Şekil 6.15: Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH₂ katalizörünün TEM görüntüleri.

6.2.4. Aktif Katalizörün BET Analizi

Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğilimi **Şekil 6.16**'da verilmiştir. Katalizörün sorpsiyon eğrileri mezo gözenek yapı olarak adlandırılan ve gözenek boyutları 2-50 nm arasında olan H3 döngüsünün dördüncü tip yapıları ile uymaktadır. Sentezlenen katalizörün ortalama gözenek boyutu 32,4207 nm olarak ölçülmüş ve katalizörün mezo gözenek yapıda olduğu görülmüştür. BET yüzey alanı sonucu ise 185,0667 m²/g olarak bulunmuştur.



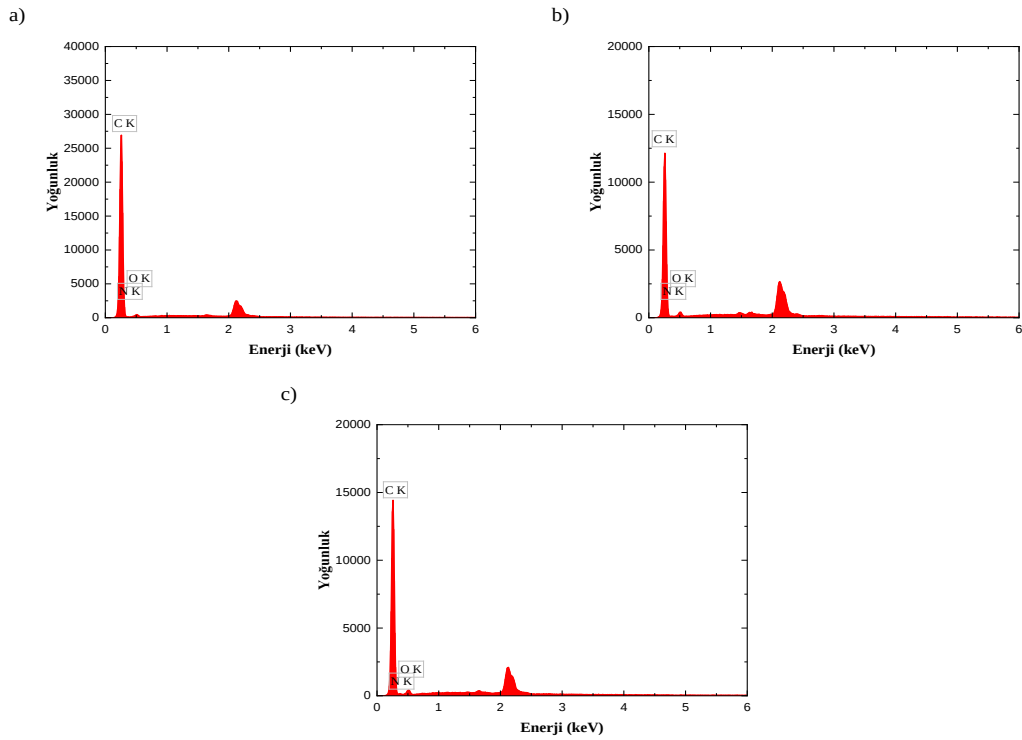
Şekil 6.16: Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi.

6.2.5. Destek Malzemelerinin SEM-EDS Analizleri

Karbon siyahı ve sentezlenen C-O ve C-NH₂ destek malzemelerinin yüzey morfolojisi ve element bileşim analizleri için EDS destekli SEM analiz tekniği kullanılmıştır.

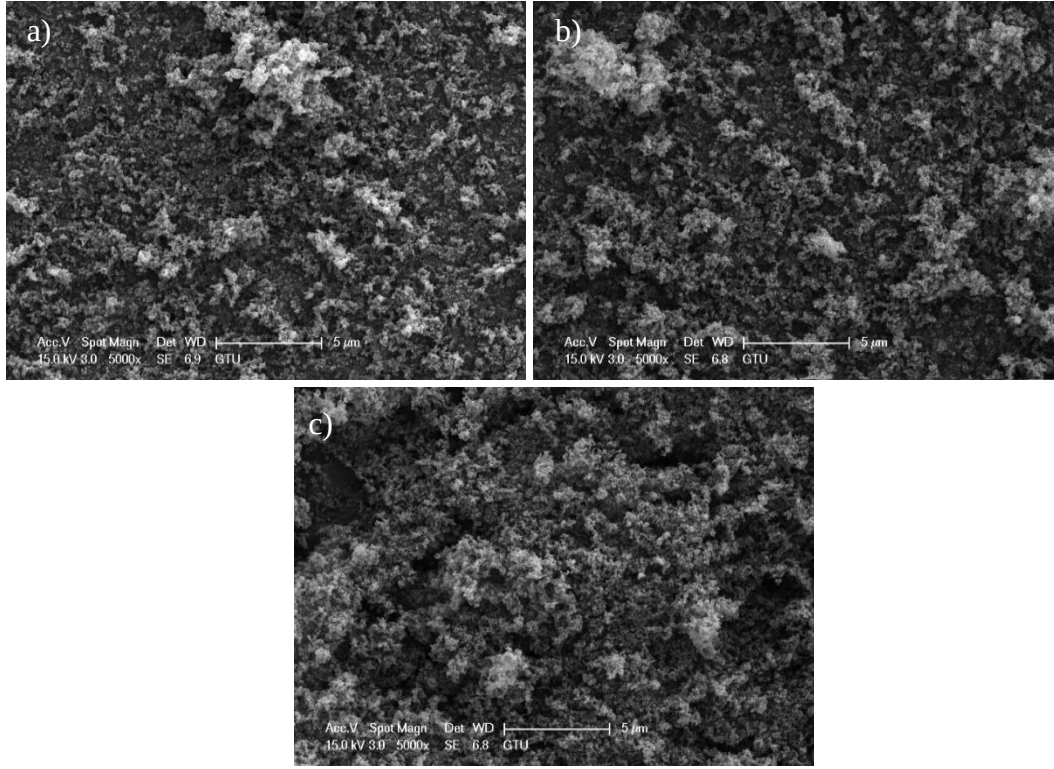
Şekil 6.17a'da karbon siyahının EDS spektrumu verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre karbon siyahının yapısında ağırlıkça %88,95 C, %4,87 N ve %6,18 O olduğu tespit edilmiştir. **Şekil 6.17b**'de C-O desteğinin EDS spektrumu verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre desteğin yapısında ağırlıkça %85,88 C, %4,9 N ve

%9,22 O olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen desteğin yapısında bulunan oksijen atomundaki artış destek malzemesinin başarılı bir şekilde okside edildiğini göstermektedir. **Şekil 6.17c**'de ise C-NH₂ desteğinin EDS spektrumu verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre desteğin yapısında ağırlıkça %85,34 C, %6,79 N ve %7,86 O olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen desteğin yapısında bulunan azot atomundaki artış destek malzemesine başarılı bir şekilde amin fonksiyon gruplarının bağlandığını göstermektedir.

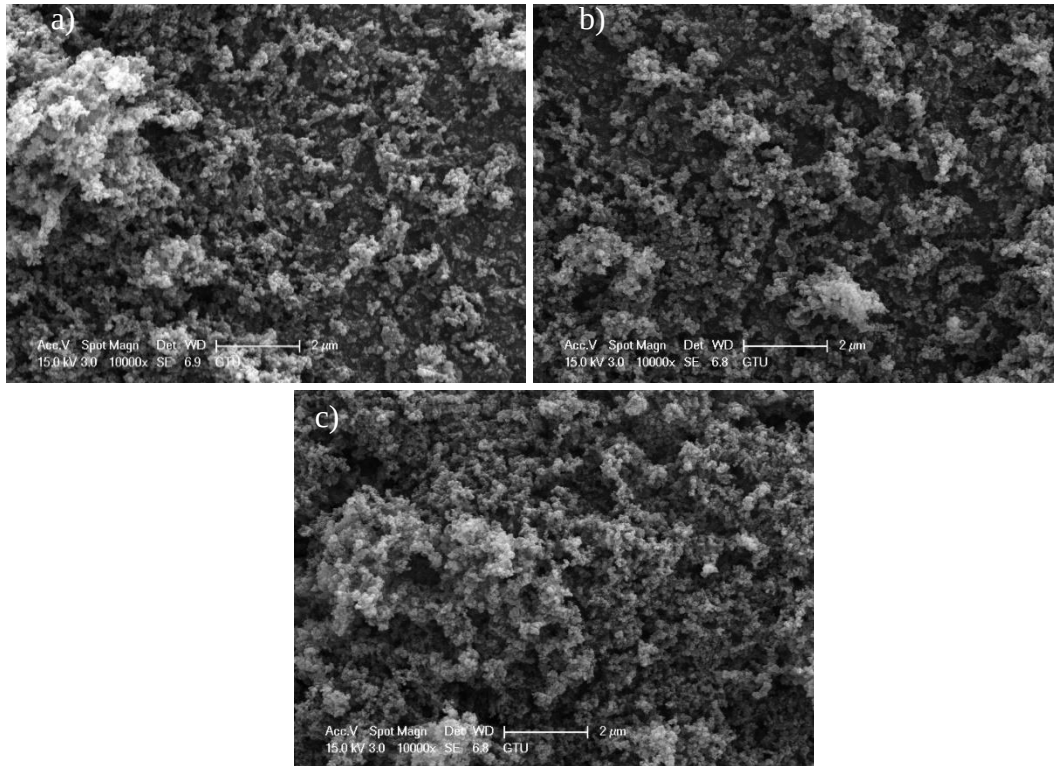


Şekil 6.17: a) Karbon siyahı b) C-O c) C-NH₂ destek malzemelerinin EDS spektrumları.

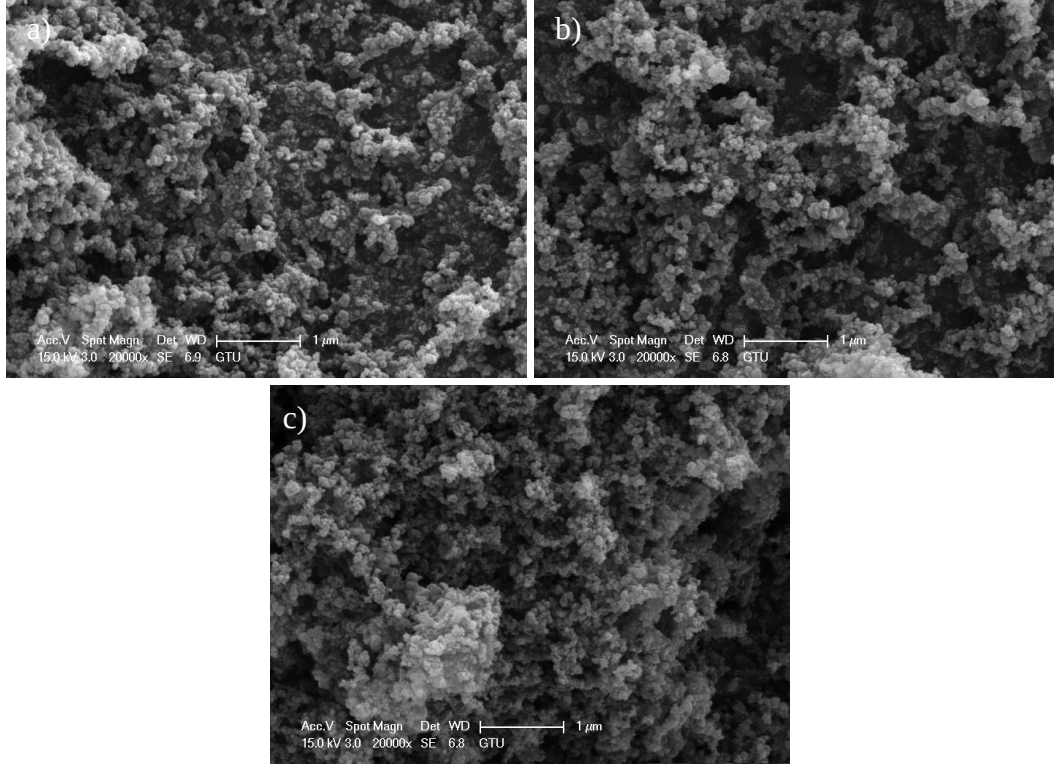
C, C-O ve C-NH₂ destek malzemelerinin dört farklı ölçekte (5 µm, 2 µm, 1 µm ve 500 nm) SEM görüntüleri incelenmiştir. **Şekil 6.18**'de malzemelerin 5 µm ölçek görüntüleri, **Şekil 6.19**'de malzemelerin 2 µm ölçek görüntüleri, **Şekil 6.20**'de malzemelerin 1 µm ölçek görüntüleri ve **Şekil 6.21**'de malzemelerin 500 nm ölçek görüntüleri verilmiştir. Karbon siyahının birincil parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşan küresel yapısı dikkat çekmektedir ancak SEM görüntüleri arasında belirgin bir fark bulunmadığından dolayı malzemeler EDS spektrumu üzerinden kıyaslanmıştır.



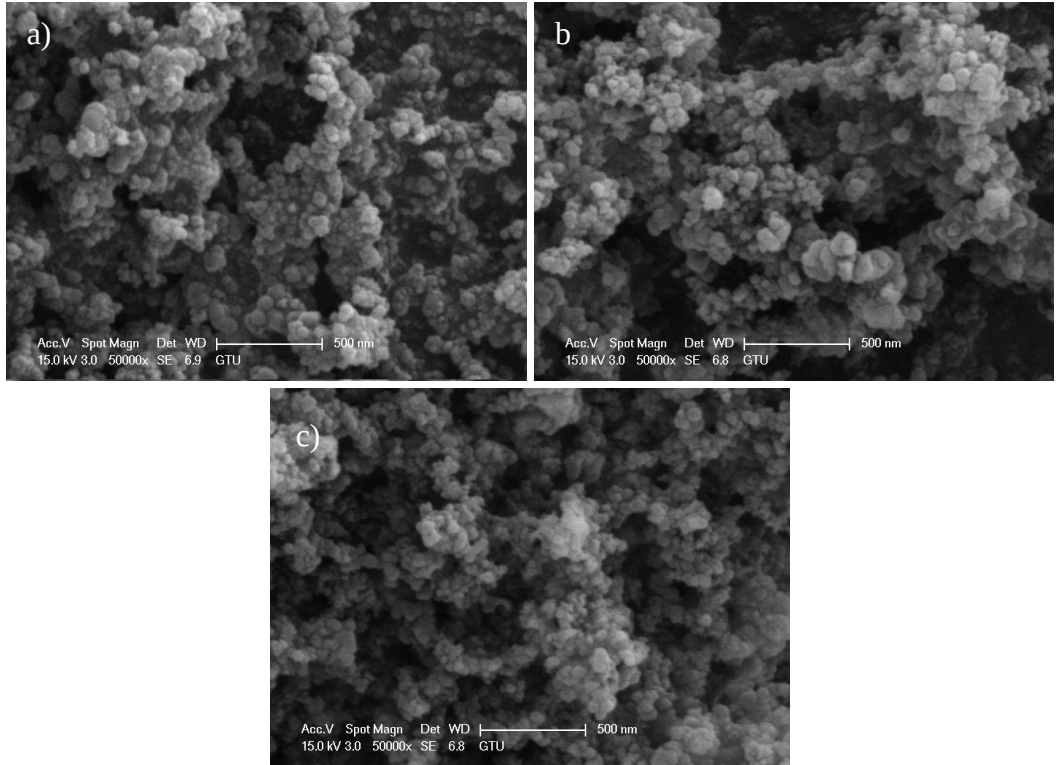
Şekil 6.18: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (5 μm).



Şekil 6.19: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (2 μm).



Şekil 6.20: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (1 μm).

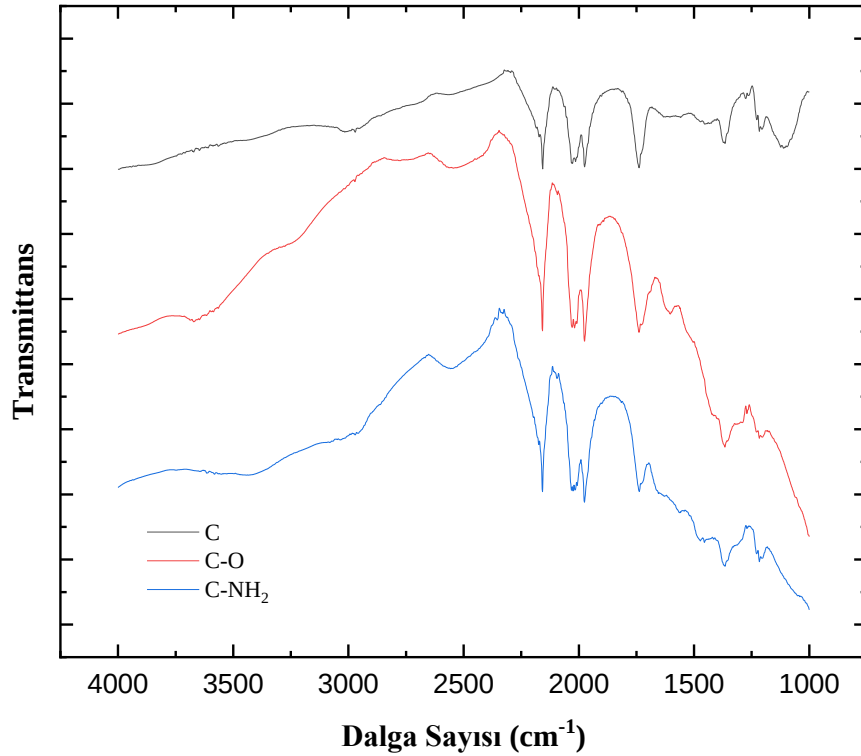


Şekil 6.21: a) Karbon siyahı, b) C-O, c) C-NH₂ destek malzemelerinin SEM görüntüleri (500 nm).

6.2.6. Destek Malzemelerinin FTIR Analizleri

Şekil 6.22’de katalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan C-NH₂ grubunun ilk hali olan karbon siyahı (C), karbon siyahının okside edilmiş hali (C-O) ve son hali olan okside edilmiş karbon siyahına amin fonksiyon gruplarının bağlanmış hali (C-NH₂) için 500-4500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FT- IR spektrumları verilmiştir. FT- IR analiz sonucuna göre destek malzemesinin kimyasal bağ yapısına yönelik karakteristik dalga sayısı bölgeleri tespit edilmiştir. Bu bölgeler;

- 2225-2250 cm⁻¹ bölgesinde C≡N gerilme bandı
- 2190-2260 cm⁻¹ bölgesinde C≡C gerilme bandı
- 1600-1800 cm⁻¹ bölgesinde C=O gerilme bandı
- 1600-1650 cm⁻¹ bölgesinde C=C gerilme bandı
- 1300-1400 cm⁻¹ bölgesinde C-H gerilme bandı
- 1200-1250 cm⁻¹ bölgesinde C-O gerilme bandı



Şekil 6.22: Destek malzemesinin FTIR sonuçları.

6.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Deneysel çalışmalarda kullanılan karbon destekli bimetalik rodyum katalizörünün literatürde yer alan ve metilamin boranın hidroliz tepkimelerinde kullanılan katalizörler ile karşılaştırılması **Tablo 6.8**'de verilmiştir. Karşılaştırmalar sonucunda Rh-Cu/C-NH₂ katalizörünün katalitik aktivitesinin ve hesaplanan aktivasyon enerjisinin literatürde oldukça önemli bir yere sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 6.8: Rh-Cu/C-NH₂ katalizörünün literatürdeki yeri.

Katalizör	Sentez yöntemi	Sıcaklık (°C)	TOF (dk ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	Ref.
Cu/nano-MIL-101	Kimyasal indirgeme	25	4,28	34,1	Baguc vd.,2018
Cu@CoNi/G	Kimyasal indirgeme	25-40	-/-	50,75	Meng vd., 2014
CoNi/G	Kimyasal indirgeme	25-40	-/-	26,78	Feng vd., 2014
Co/Al ₂ O ₃	Kimyasal indirgeme	25	4,95	44,23	Baguc vd.,2019
Ag@CoNiFe/G	Kimyasal indirgeme	25-40	-/-	35,33	Yang vd., 2014
Rh _{0.63} Co _{0.37} @CTAB	Kimyasal indirgeme	25	107,1	55,3	Tunç vd.,2020
Rh / G	Kimyasal indirgeme	40	146	16,4	Shen vd., 2014
Pt@PPy-MWCNT NPs	Polimerizasyon	25	170,57	34,27	Karatas vd., 2019
Rh @ PVP40	Alkol indirgeme	25	185,91	43,88	Gulcan vd., 2017
Ru-Rh @ PVP	Alkol indirgeme	25	206,2	43,5	Taşıyıldız vd., 2019
Ru/MCM-41	Emdirme indirgeme	25-40	-/-	47,60	Wen vd., 2015
Rh-Ni / G	Birlikte çöktürme	25-40	461	31,26	Shen vd., 2014
Ru @ CNF	Üzerinde büyütme	25	563	30,1	Khalily vd., 2018
Ru@Ni/G	Birlikte çöktürme	25-40	-/-	37,01	Cao vd., 2013
Rh-Cu/C-NH ₂	Kimyasal indirgeme	25	481,34	31,68	Bu çalışma

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında sentezlenen karbon destekli bimetalik rodyum katalizör, metilamin boranın hidrolizi için kullanılan katalizörlerden farklı, yeni ve yüksek katalitik aktiviteye sahip bir nano malzemedir. Yapılan ön çalışmalar ışığında karbon siyahı destek malzemesinin hidrofobik olduğu tespit edilmiş ve hidrofilik hale gelmesi için okside edilerek kullanılmıştır. Ardından daha işlevsel hale getirmek ve adsorpsiyonu arttırmak amacıyla uçlarına amin fonksiyon grupları bağlanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda rodyum katalizörüne amin fonksiyon grubu bağlanmış karbon siyahı ilavesinin katalitik aktiviteyi önemli derecede arttırdığı gözlemlenmiştir.

Amin bileşiklerinden metilamin boranın hidroliz tepkimesinin gerçekleştirildiği bu çalışmada karbon destekli bimetalik rodyum katalizörünün sentezi, hidroliz tepkimeleri ve karakterizasyonunu içeren aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Kimyasal indirgeme yöntemi ile eş zamanlı sentezlenen Rh-Ni/C-NH₂, Rh-Cu/C-NH₂, Rh-Mo/C-NH₂, Rh-Mn/C-NH₂, Rh-Cr/C-NH₂, Rh-Sn/C-NH₂ ve Rh/C-NH₂ katalizörleri içerisinde en aktif olanı 318,25 dk⁻¹ TOF değeri ile Rh-Cu/C-NH₂ katalizörü olarak belirlenmiş ve rodyum soy metalinin bakır yardımcı metali ile desteklendiğinde katalitik performansının yaklaşık 5,5 kat arttığı görülmüştür.

Aktif katalizörün belirlenmesinin ardından katalizörün ideal içeriğinin belirlenmesi amacıyla 7 farklı stokiometrik oranda Rh-Cu/C-NH₂ katalizörü sentezlenmiş ve en aktif olanı Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH₂ katalizörü olmuştur.

Hidroliz tepkimesinin optimizasyonu için Rh:MeAB oranı 6 farklı mol oranında test edilmiş ve en yüksek TOF değeri olan 393,93 dk⁻¹ değerine Rh/MeAB: 0,01 oranında ulaşılmıştır. Nitekim rodyum metalinin yüksek maliyeti göz önüne alındığında yarı yarıya rodyum içeren Rh/MeAB: 0,005 oranı 371,97 dk⁻¹ TOF değeri ile optimum oran olarak belirlenmiştir.

Hidroliz tepkimesinin optimizasyonu için bir diğer aşamada MeAB:Rh oranı 6 farklı mol oranında test edilmiş ve en yüksek TOF değeri olan 481,34 dk⁻¹ değerine MeAB/Rh: 0,008 oranında ulaşılmıştır. Bu TOF değeri literatürde yer alan diğer katalizörler ile kıyaslandığında geliştirilen katalizör oldukça üstün bir performans sergilemiştir.

Sıcaklığın TOF değeri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörünün 20 °C, 25 °C ve 30 °C'de, optimum sentez ve tepkime koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmış ve 30 °C sıcaklıkta 572,25 dk⁻¹ TOF değeri elde edilmiştir. Üç farklı sıcaklık için TOF değerleri kullanılarak tepkimenin aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi ile hesaplanmış ve $E_a = 31,67634$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Geliştirilen katalizör ile aktivasyon enerjisi büyük oranda düşürülerek tepkime gözle görülür bir şekilde hızlandırılmıştır.

Heterojen katalizör olan $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik oranını belirleyebilmek amacıyla art arda beş test yapılmış ve katalizör beş kullanım sonrası katalitik aktivitesinin %31,62'sini koruyarak en düşük TOF değeri olan 143,40 dk⁻¹ TOF değeri elde edilmiştir. Bu değer $Rh/C-NH_2$ katalizörünün tek kullanımında elde edilen 58,30 dk⁻¹ TOF değeri ile kıyaslandığında geliştirilen katalizörün beş kullanım sonrasında bile daha yüksek bir TOF değerine sahip olduğu görülmüştür.

Geliştirilen C-NH₂ destek malzemesinin katalitik aktiviteyi arttırdığını doğrulamak amacıyla $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C$, $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-O$ ve $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörleri sentezlenmiş ve optimum reaksiyon koşullarında test edilmiştir. $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörünün 463,80 dk⁻¹ TOF değeri ile en aktif katalizör olduğu görülmüş ve geliştirilen destek malzemesinin katalitik aktiviteyi arttırdığı doğrulanmıştır.

SEM destekli EDS analiz sonucuna göre $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C$ katalizörünün yapısında ağırlıkça %80,55 C, %7,09 N, %7,27 O, %1,8 Rh ve %3,29 Cu olduğu tespit edilmiştir. $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-O$ katalizörünün EDS analiz sonucuna göre katalizörün yapısında ağırlıkça %76,21 C, %7,69 N, %10,48 O, %2,29 Rh ve %3,34 Cu olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörün yapısında bulunan oksijen atomundaki artış destek malzemesinin başarılı bir şekilde okside edildiğini göstermiştir. $Rh_{0,2}Cu_{0,8}/C-NH_2$ katalizörünün EDS analiz sonucuna göre katalizörün yapısında ağırlıkça %79,67 C, %8,1 N, %11,11 O, %0,74 Rh ve %0,38 Cu olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörün yapısında bulunan azot atomundaki artış destek malzemesine başarılı bir şekilde amin fonksiyon gruplarının bağlandığını göstermiştir. Katalizörlerin SEM analiz sonuçlarına göre sentezlenen katalizörler destek malzemesi üzerine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Farklı destek malzemelerinin kullanımı katalizörün morfolojisini önemli ölçüde değiştirmemiştir çünkü okside edilmiş ve amin fonksiyon grupları ile işlevselleştirilmiş destek malzemeleriyle sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri orijinal malzeme ile elde edilen katalizörün SEM görüntüsü ile oldukça benzerdir. Öte

yandan katalizörlerin yapısında bulunan karbon siyahının birincil parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşan küresel yapı dikkat çekmiştir.

$Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörüne ait XRD kırınım deseni incelendiğinde iki ana kırınım pikinin $2\theta = 24,916^\circ$ ve $43,261^\circ$ 'de konumlandığı görülmüştür. Grafitin karakteristiği olan $2\theta = 24,916^\circ$ civarında bir tepe noktasının gözlemlenmiştir. Bu tepe noktası ile Debye-Scherrer denkleminde göre katalizörün kristalit boyutu 1,442 nm ve Bragg denkleminde göre d boşluk değeri 0,732 nm olarak hesaplanmıştır.

$Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörünün yüzey özellikleri TEM analizi ile incelenmiş ve analiz sonuçlarına göre $C-NH_2$ destek malzemesi üzerinde biriktirilen Rh-Cu nanoparçacıklarının boyutunun 2,05 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Parçacık boyutunun bu denli küçük olması katalizöre yüksek katalitik aktivite konusunda büyük bir başarı sağlamaktadır.

BET analizi tekniği ile $Rh_{0.2}Cu_{0.8}/C-NH_2$ katalizörünün ortalama gözenek boyutu 32,4207 nm olarak ölçülmüş ve katalizörün mezo gözenekli yapıda olduğu tespit edilmiştir. BET yüzey alanı sonucu ise 185,0667 m²/g olarak bulunmuştur.

SEM destekli EDS sonucuna göre karbon siyahının yapısında ağırlıkça %88,95 C, %4,87 N ve %6,18 O olduğu tespit edilmiştir. C-O desteğinin EDS analiz sonucuna göre desteğin yapısında ağırlıkça %85,88 C, %4,9 N ve %9,22 O olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen desteğin yapısında bulunan oksijen atomundaki artış destek malzemesinin başarılı bir şekilde okside edildiğini göstermiştir. $C-NH_2$ desteğinin EDS analiz sonucuna göre desteğin yapısında ağırlıkça %85,34 C, %6,79 N ve %7,86 O olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen desteğin yapısında bulunan azot atomundaki artış destek malzemesine başarılı bir şekilde amin fonksiyon gruplarının bağlandığını göstermiştir. Destek malzemelerinin SEM analiz sonuçlarına göre karbon siyahının birincil parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşan küresel yapısı dikkat çekmiştir ancak SEM görüntüleri arasında belirgin bir fark bulunmadığından dolayı malzemeler EDS spektrumu üzerinden kıyaslanmıştır.

Katalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan $C-NH_2$ grubunun ilk hali olan karbon siyahı (C), karbon siyahının okside edilmiş hali (C-O) ve son hali olan okside edilmiş karbon siyahına amin fonksiyon gruplarının bağlanmış hali ($C-NH_2$) için 500-4500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FT-IR analizi yapılmış ve kimyasal bağ yapısına yönelik karakteristik dalga sayısı bölgeleri tespit edilmiştir. 2225-2250 cm⁻¹

bölgesinde $C\equiv N$ gerilme bandı, 2190-2260 cm^{-1} bölgesinde $C\equiv C$ gerilme bandı, 1600-1800 cm^{-1} bölgesinde $C=O$ gerilme bandı, 1600-1650 cm^{-1} bölgesinde $C=C$ gerilme bandı, 1300-1400 cm^{-1} bölgesinde $C-H$ gerilme bandı ve 1200-1250 cm^{-1} bölgesinde $C-O$ gerilme bandı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak metilamin boranın hidroliz tepkimesi için yüksek hidrojen üretim hızını kararlı bir şekilde sağlayabilecek, aktivasyon enerjisini düşürecek ve dayanıklı bir katalizör geliştirilmesi amaçlanmış ve geliştirilen bu katalizör ile literatüre yeni ve aktif bir katalizör kazandırılmıştır. Ortam koşullarında ve ekonomik olarak gerçekleşen bu tepkime ile yüksek verimle hidrojen elde edilmiş ve depolanmıştır. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasının gelecek için alternatif bir çalışma olacağı ve benzer çalışmalara rehberlik edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abay B., Rakap M., (2020), “Eco-friendly synthesis of carboxymethyl cellulose-stabilized Ru_{0.57}Co_{0.43} nanoclusters as extremely efficient and durable catalysts for hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8 (43), 16197-16204.
- Aceves S. M., Berry G. D., Martinez-Frias J., Espinosa-Loza F., (2006), Int. J. Hydrogen Energy, 31, 2274–2283.
- Aiken III J. D., Lin Y., Finke R. G., (1996), “A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C₄H₉)₄N⁺ stabilized Ir(0)_{~300} nanocluster soluble heterogeneous catalysts”, J. Mol. Catal. A, 114, 29.
- Akkuş M. S., (2017), “Sodyum Borhidrür ve Sodyum Amidoborandan Hidrojen Üretimi Koşulları”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
- Alptekin Ö., (2019), “Yeni Nesil Temiz Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Üretiminde Nanomalzemelerin Sentezi ve Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi.
- Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua Saleem M., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J., (2000), “A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst”, Int. J. Hydrogen Energy, 25(10), 969-975.
- Anthonsen T., (1994), “Reactions catalyzed by enzymes in applied biocatalysis”, Harwood Academic Publishers, 44.
- Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S., (2018), “Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. comparison between methane and natural gas steam reforming reactions”, Journal of Membrane Science, 568(15), 113-120.
- Baguc I. B., Ertas I. E., Yurderi M., Bulut A., Zahmakiran M., Kaya M., (2018), “Nanocrystalline metal organic framework (MIL-101) stabilized copper nanoparticles: highly efficient nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane”, Inorganica Chimica Acta, 483, 431-439.
- Baguc I. B., Ertas I. E., Yurderi M., Bulut A., Celebi M., Kanberoglu G. S., Zahmakiran M., Kaya M., Aydemir M., Durap F., Baysal A., (2019), “Cobalt nanoparticles supported on alumina nanofibers (Co/Al₂O₃): cost effective catalytic system for the hydrolysis of methylamine borane”, Inorganica Chimica Acta, 44, 28441-28450.
- Baydaroğlu F. O., (2013), “Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Eldesi İçin Etkin Katalizörlerin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- Bönnemann H., Nagabhushanam K. S., (2008), “Metal nanoclusters: synthesis and strategies for their size control”, Elsevier, 21-42.
- Byrd A. J., (2011), “Hydrogen Production in Supercritical Water,” Doctor of Philosophy Thesis. Auburn University.

Cao N., Su J., Luo W., Cheng G., (2013), "Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core-shell nanoparticles", *Int. J. Hydrog. Energy*, 39, 426–435.

Carrasco-Jaima O. A., Hernandez J. M. M., Torres-Martínez L. M. T., Moctezuma E., (2019), "A comparative study on the photocatalytic hydrogen production of ATiO_3 (A = Zn, Cd and Pb) perovskites and their photoelectrochemical properties", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 98-108.

Chen J., Xa W., Zuo H., Wu X.E.J., Wang T., Zhang F., Lu N., (2019), "System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach", *Energy Conversion and Management*, 184, 60- 73.

Darkrim F. L., Malbrunot P., Tartaglia G. P., (2002), "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes", *Int. J Hydrogen Energy*, 27,193-202.

Demir H., (2013), "Hidrojen Depolanmasında Dimetilamin-Boranın Dehidrojenlenmesini Katalizleyecek Nikel Nanopartiküllerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Aktivitesinin Sınanması", Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi.

Denton D. L., Johnson II A. D., Hickam Jr. C. W., Bunting R. K., Shore S. G., (1975), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1037-1038.

Fakiroğlu E., Yürüm Y., Veziroğlu T. N., (2004), "A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(13), 1371-1376.

Feldheim D. R., Foss JR C. A., (2002), "Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications", Marcel Dekker Inc., 350.

Feng W., Yang L., Cao N., Du C., Dai H., Luo W., Cheng G., (2014), "In situ facile synthesis of bimetallic cone catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane", *Int. J. Hydrog. Energy*, 39, 3371–3380.

Gates B. C., (1992), *Catalytic Chemistry*; Academic Press, 458.

Genç N., (2009), "Biyolojik Hidrojen Üretim Prosesleri", *BAÜ FBE Dergisi*, 11(2), 17-36.

Geniş D., (2019), "Amonyum Boran ve Metilamin Boranın Hidroliz Reaksiyonu için Kobalt-Rutenyum/Polivinil Alkol Hibrit Katalizörünün Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Glasure Y. U, Lee A. R., (2002), *Int. Adv. Econ. Res.*, 8, 148–154.

González S., Sousa C., Illas F., (2006), "Promoter and poisoning effects on NO-catalyzed dissociation on bimetallic RhCu(111) surfaces", *Journal of Catalysis*, 239, 431–440.

Gulcan M., Karataş Y., (2013), "The development of the polyvidone-stabilized Rh(0) nanoparticles catalyzed the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane in room conditions", *The Royal Society of Chemistry, J. Name.*, 00, 1-3.

Gulcan M., Karatas Y., (2017), "Synthesized polyvidone-stabilized Rh(0) nanoparticles catalyzed the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane in ambient conditions", *New Journal of Chemistry*, 41 (20), 11839-11845.

Huber G. W., Cortright R. D., Dumesic J. A., (2004), “Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1549 – 1551.

İmamoğlu V., (2013), “Amonyum Boran Üretimi ve Optimum Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Kamiloğlu B., (2011), “Karbon Nanotüp: Daha Küçük”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Ocak, 20-23.

Kanat M., Karataş Y., Gülcan M., Anıl B., (2018), “Preparation and detailed characterization of zirconia nanopowder supported Rhodium (0) nanoparticles for hydrogen production from the methanolysis of methylamine-borane in room conditions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 22548-22556.

Karatas Y., Kuyuldar E., Acidereli H., Gulcan M., Sen F., (2019), “Polypyrrole-multi walled carbon nanotube hybrid material supported Pt Nps for hydrogen evolution from the hydrolysis of MeAB at mild conditions”, *Scientific Reports*, 9:18553.

Karataş Y., Rüzgar A., (2023), “Poli(N-vinil-2-pirolidon) ile kararlaştırılmış Ru-Fe nanokümelerinin sentezlenmesi, tanımlanması ve metilamin-boran’ın hidroliz tepkimesinde katalitik etkinliğinin araştırılması”, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(2), 1142-1154.

Khalily M. A., Yurderi M., Haider A., Bulut A., Patil B., Zahmakiran M., Uyar T., (2018), “Atomic layer deposition of ruthenium nanoparticles on electrospun carbon nanofibers: a highly efficient nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(31), 26162-26169.

Kıncay O., Ağustos H., Akbulut U., (2008), “Doğalgazdan hidrojen üretiminde ısı yöntemleri”, *J. Eng. Nat. Sci.*, 26(1), 1–17.

Klooster W. T., Koetzle T. F., Siegbahn P. E. M., Richardson T. B., Crabtree R. H., (1999), “Study of the N-H-B dihydrogen bond including the crystal structure of BH_3NH_3 by neutron diffraction”, *ACS*, 121:27.

Lázaro M. J., Calvillo L., Celorio V., Pardo J. I., Perathoner S., Moliner R., (2011), “Study and application of carbon black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells”, *Nova Science Publishers, Inc.*, 1-28.

Lee G. J., Chen H. C., Wu J. J., (2019), “(In, Cu) Co-doped ZnS nanoparticles for photoelectrochemical hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 110-117.

Liu L. C., Zhu H. L., Guo Y. J., Shui M., Zheng Y. Q., (2021), “CoOx-supported RhCu alloy nano-materials as a highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 26415, 26425.

Maraş D., (2005), “Hidrojenin Elektroliz ve Gasifikasyon Yöntemiyle Üretiminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.

Masuda S., Shun K., Mori K., Kuwahara Y., Yamashita H., (2020), “Synthesis of a binary alloy nanoparticle catalyst with an immiscible combination of Rh and Cu assisted by hydrogen spillover on a TiO_2 support”, *Royal Society of Chemistry, Chem. Sci.*, 11, 4194.

Meng X., Yang L., Cao N., Du C., Hu K., Su J., Luo W., Cheng G., (2014), "Graphene-supported trimetallic core-shell Cu@CoNi nanoparticles for catalytic hydrolysis of amine borane", *ChemPlusChem*, 79, 325–332.

Momirlan M., Veziroğlu T. N., (2005), "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in suitable energy system for cleaner planet", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 795-802.

Moore T. A., Pearce S., (2006), "Hydrogen from coal", *international journal of coal geology*, 65(3-4), 171-172.

Taşıyıldız S., Demirkan B., Karataş Y., Gulcan M., Sen F., (2019), "Monodisperse single bond Rh bimetallic nanocatalyst as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane", *Journal of Molecular Liquids*, 285(1), 1-8.

The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R & D Needs, (2004), M. P. Ramage The National Academies Press, Washington.

Ott L. S., Finke R. G., (2007), "Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers", *Coordination Chemistry Reviews*, 251(9-10), 1075–1100.

Öner H., (2023), "Metal Oksit Destekli Bimetalik Kobalt Katalizörleri ile Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

Özdemir A., (2014), "Hidrojen Depolanmasında Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesini Katalizleyecek Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Aktivitesinin Sınanması", Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi.

Özdemir Z. Ö., Mutlubaş H., (2019), "Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri", *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 2(1), 16-34.

Özkar S., (2009), "Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis", *Applied Surface Science*, 256 (5), 1272-1277.

Pişkin S., Kantürk A., (2009), "Investigation of sodium borohydride production process: "ulexite mineral as a boron source"", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4773-4779.

Prabu S., Vinu M., Chiang K., Y., (2022), "Ultrafine Ru nanoparticles in shape control hollow octahedron MOF derived Cobalt Oxide@Carbon as high-efficiency catalysts for hydrolysis of ammonia borane", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 139, 104511.

Riis T., Hagen E. F., Sandrock G., Vie P. J. S., Ulleberg O., (2006), "Hydrogen Production and Storage", International Energy Agency, Paris.

Roseno C., Schmal M., Brackmann R., Alves R. M. B., Giudici R., (2019), "Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanum chromate based perovskites for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8166-8177.

- Roucoux A., Schulz J., Patin H., (2002), "Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts", *Chem Rev.*, 102, 10, 3757-3778.
- Schlapbach L., Züttel A., (2004), *Nature*, 414, 353–358.
- Schmid G., (1992), "Large clusters and colloids. metals in the embryonic state", *Chem. Rev.*, 92, 1709-1727.
- Schmid G., Baumle M., Geerkens M., Heim I., Osemann C., Sawitowski T. T., (1999), "Current and future applications of nanoclusters", *Chem. Soc. Rev.*, 128, 79.
- Schmid G., (2010), "Synthesis and characterizations nanoparticles from theory to application", Wiley-VCH Publishers, 444.
- Seçer A., (2019), "Kömür ve Kömür-Biyokütle Karışımlarından Hidrojen Eldesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- Spath P. L., Mann M. K., (2001), "Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming", NREL, Golden, Colorado.
- Şenaktaş B., (2005), "Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.
- Shen J., Cao N., Liu Y., He M., Hu K., Luo W., Cheng G., (2014), "Hydrolytic dehydrogenation of amine-boranes catalyzed by graphene supported rhodium–nickel nanoparticles", *Catalysis Communications*, 59, 14-20.
- Shen J., Liu Y., Hu K., Luo W., Cheng G., (2014), "Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 1062-1070.
- Shriver D. F., Atkins P. W., (1999), "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, 824.
- Song C., Yang A., Sakata O., Kumara L. S. R., Hiroi S., Cui Y., Kusada K., Kobayashi H., Kitagawa H., (2018), "Size effects on rhodium nanoparticles related to hydrogen-storage capability", *Royal Society of Chemistry*, 20, 15183-15191.
- Stephens F. H., Pons V., Baker R. T., (2007), "Ammonia–Borane: The Hydrogen Source Par Excellence?", *Journal of Dalton Transactions*, 25(25), 2613-26.
- Thomas J. M., Thomas W. J., (1997), "Principles and practice of heterogeneous catalysis", VCH, 119-47, 11560.
- Tunç N., Rakap M., (2020), "Surfactant-aided synthesis of RhCo nanoclusters as highly effective and recyclable catalysts for the hydrolysis of methylamine borane and dimethylamine borane", *Catalysis Science & Technology*, 10, 7865-7874.
- Umegaki T., Yan J. M., Zhang X. B., Shioyama H., Kuriyama N., Xu Q., (2009), "Boron and nitrogen based chemical hydrogen storage materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (5), 2303-2311.
- Veziroğlu T. N., Barbir F., (1998), "Hydrogen Energy Technologies", UNIDO, A 1400 Vienne, Austria.

Wen L., Zheng Z., Luo W., Cai P., Cheng G. Z., (2015), “Ruthenium deposited on MCM-41 as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane”, Chinese Chemical Letters, 26(11), 1345-1350.

Willner I., Mandler D., (1989), “Characterization of Pd-cyclodextrin colloids as catalysts in the photosensitized reduction of bicarbonate to formate”, J. Am. Chem. Soc., 111, 1330.

Wu L., Ni B., Chen R., Shi C., Sun P., Chen T., (2019), “Ultrafine PdAu nanoparticles immobilized on amine functionalized carbon black toward fast dehydrogenation of formic acid at room temperature”, Royal Society of Chemistry, Nanoscale Adv., 1, 4415.

Yang F., Yu H., Wu C., Wang S., Li T., Yin H., (2022), “RhCu bimetallic nanoparticles in hollow carbon spheres for catalytic halonitrobenzene chemoselective hydrogenation”, ACS Appl. Nano Mater, 5, 11627–11635.

Yang L., Su J., Luo W., Cheng G., (2014), “Size-controlled synthesis of tetrametallic ag@conife core-shell nanoparticles supported on graphene: a highly efficient catalyst for the hydrolytic dehydrorogeneration of amine-boranes”, ChemCatChem, 6, 1617–1625.

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

Yurtkuran S., (2021), “Enerji Tüketimi, Ekonomik Büyüme ve Lojistik Arasındaki İlişki: Türkiye Örneği”, Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 31, 3(1245-1260).

İnternet Kaynakları:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylamine-borane>, Erişim Tarihi: 12/11/2023

ÖZGEÇMİŞ

Neslihan KARGIN, 2015 yılında başladığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü 2019 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği anabilim dalında başladı. 2021 yılından bu yana Tebosan Otomotiv Yan San.ve İnş. Tic. A.Ş. şirketinde kalite sistem mühendisi olarak çalışmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Kargın N., Özdemir E., (2022), “Amine-Borane Dehydrogenation Catalyzed by Carbon Supported Rhodium Based Bimetallic Nanoparticles”, GTÜ 6. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu.