

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

**HİDROJEN DEPOLAMA ORTAMI OLARAK B-N BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZLENMESİ VE HİDROJEN ÜRETİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BİLGE COŞKUNER FİLİZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN DEPOLAMA ORTAMI OLARAK B-N BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZLENMESİ VE HİDROJEN ÜRETİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bilge COŞKUNER FİLİZ tarafından hazırlanan tez çalışması 01.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet Kevser ÖZGÜMÜŞ PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
TÜBİTAK-MAM

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

SPişkey
Kep
G/Baker
Kantürk
Gay



Bu alışma, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü-BOREN'nin 2012.0324 ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2015-07-01-DOP01 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek öğrenim hayatım boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren ve sağlamış olduğu imkanlar için danışmanım sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e teşekkürlerimi sunarım. Değerli fikir ve paylaşımları ile yanımda olan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Saadet Kevser ÖZGÜMÜŞ PABUCCUOĞLU ve Prof. Dr. Ülker BEKER'e teşekkürlerimi sunarım. Akademik ve özel hayatımda her türlü desteği, ilgisi ve paylaşımı ile yanımda olan sevgili hocam Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Avrupa Birliği Eğitim ve Gençlik Programları, Hayat Boyu Öğrenme Programı kapsamında gruplarında çalışma imkanı bulduğum, University of Amsterdam, von't Hoff Institute of Molecular Sciences, Heterogeneous Catalysis and Sustainable Chemistry grup başkanı Prof. Dr. Gadi Rothenberg'e ve Doç. Dr. N. R. Shiju'ya değerli fikir paylaşımları ve sağlamış oldukları imkanlardan dolayı teşekkürlerimi ederim.

Akademik hayatımda TÜBİTAK-BİDEB Yurtiçi Doktora Burs programı ile maddi destek sunan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu-TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi iletirim. Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü-BOREN'e (Proje No: 2012.Ç0324) ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 12015-07-01-DOP01) maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmam kapsamında, ICP-OES analizlerindeki yardımları için Yük. Müh. Nevin KARAMAHMUT MERMER'e ve SEM/EDS analizlerimin bir kısmının gerçekleşmesindeki katkıları için Kale A.Ş. çalışanı Yıldız YILDIRIM'a teşekkür ederim. Manevi destekleri ile yanımda olan Yük. Müh. Cansu MOTOR, Müh. Görkem AKAYDIN, Müh. Didem AKDENİZ, Müh. Yeliz ÜNAL, Tayis SİVASLIOĞLU ve Demet ÖZLEK'e sevgilerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan sevgili babam Dr. Mustafa COŞKUNER, annem Gülsevrim COŞKUNER, kardeşim ve meslektaşım Özge COŞKUNER'e uzun eğitim hayatım süresince bana karşı göstermiş oldukları sınırsız tahammül ve sonsuz destekleri için teşekkürlerimi, sevgilerimi ve minnetlerimi sunarım. Hayatımın her aşamasında desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim ve meslektaşım Yük. Müh. Hasan FİLİZ'e çok teşekkür eder sevgilerimi sunarım.

Haziran, 2017

Bilge COŞKUNER FİLİZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
HİDROJEN ENERJİSİ VE B-N BİLEŞİKLERİ.....	5
2.1 B-N Bileşikleri ve Genel Özellikleri	6
2.2 Amonyum Boran ve Genel Özellikleri	7
2.3 Amonyum Boranın Sentezi	10
2.3.1 Metatez reaksiyonu ile sentez	12
2.3.2 Yer değiştirme reaksiyonu ile sentez	13
2.3.3 Diamonyum diboranın bozunması ile sentez	13
2.4 Amonyum Boranın Rejenerasyonu	14
2.5 Amonyum Boran ve Hidrojen Enerjisi.....	14
BÖLÜM 3	
AMONYUM BORANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ.....	17

3.1	Katı Hal Termal Bozunma ile Hidrojen Üretimi.....	18
3.2	Çözücü Ortamında Hidroliz ile Hidrojen Üretimi.....	19
BÖLÜM 4		
DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....		22
4.1	Amonyum Boran Sentezi	22
4.2	Amonyum Borandan Hidroliz Reaksiyonu ile Hidrojen Üretimi	27
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		32
5.1	Kimyasallar	32
5.2	Ekipmanlar	32
5.3	Karakterizasyon.....	33
5.4	Deneysel Yöntem	35
5.4.1	Amonyum Boranın Sentezlenmesi	35
5.4.2	Farklı Bileşimdeki Heterojen Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	37
5.4.3	Amonyum Borandan Hidrojen Üretiminin İncelenmesi.....	39
5.4.4	Hidrojen Üretim Kinetiğinin İncelenmesi	40
5.4.4.1	Güç modeli reaksiyon kinetik modelleri	40
5.4.4.2	Bimoleküler reaksiyon kinetik modeli.....	42
5.4.5	Katalizörlerin performanslarının değerlendirmesi	42
5.4.5.1	Tekrar kullanılabilirlik testleri	42
5.4.5.2	Kullanım ömrü testleri	43
5.4.5.3	Kullanılmış katalizörlerin kullanım ömrü testleri	43
5.4.6	Hidrojen üretimi için optimum koşulların belirlenmesi	43
5.4.6.1	Konsantrasyonun etkisi.....	43
5.4.6.2	Katalizör miktarının etkisi	43
BÖLÜM 6		
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA		44
6.1	Amonyum Boranın Sentezlenmesi.....	44
6.1.1	Referans amonyum boranın karakterizasyonu	44
6.1.2	Amonyum boran sentezi ve karakterizasyonu	47
6.1.3	Sıcaklık ve sürenin etkisi	47
6.1.4	SBH miktarının etkisi.....	52
6.1.5	THF miktarının etkisi.....	53
6.1.6	Kurutma koşullarının etkisi.....	54
6.2	Farklı İçerikli Heterojen Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	55
6.2.1	Monometal içerikli katalizörlerin karakterizasyonu.....	55
6.2.2	Bimetal içerikli katalizörlerin karakterizasyonu	59
6.2.3	Trimetal içerikli katalizörlerin karakterizasyonu	69
6.3	Amonyum Borandan Hidrojen Üretiminin İncelenmesi	74
6.3.1	Monometal içerikli katalizörler varlığında.....	74

6.3.2	Bimetal içerikli katalizörler varlığında	75
6.3.3	Trimetal içerikli katalizörler varlığında	78
6.4	Amonyum Borandan Hidrojen Üretimi Reaksiyon Kinetik İncelenmesi ...	80
6.4.1	Monometal içerikli katalizör varlığında	80
6.4.2	Bimetal içerikli katalizör varlığında.....	83
6.4.3	Trimetal içerikli katalizör varlığında	89
6.5	Heterojen Katalizörlerin Performanslarının Değerlendirmesi.....	92
6.5.1	Tekrar kullanılabilirlik testleri	93
6.5.2	Kullanım ömrü testleri	96
6.5.3	Kullanılmış katalizörlerin aktivitelerinin değerlendirilmesi	100
6.6	Hidrojen Üretimi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	104
6.6.1	Konsantrasyonun etkisi	104
6.6.2	Katalizör miktarının etkisi	105
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		107
KAYNAKLAR.....		111
EK-A		
EDS SONUÇLARI		124
A-1 Bimetal İçerikli Katalizörlerin Elementel Harita Görüntüsü		124
A-2 Trimetal İçerikli Katalizörlerin Elementel Harita Görüntüsü		129
EK-B		
HİDROJEN ÜRETİM SONUÇLARI		135
B-1 Güç Modeli Kinetik İncelemeleri		135
B-2 Tekrar Kullanılabilirlik Testleri		140
B-3 Kullanım Ömrü Testleri.....		147
B-4 Kullanılmış Katalizörlerin Kullanım Ömrü Testleri.....		154
ÖZGEÇMİŞ.....		161

SİMGE LİSTESİ

°C	Celcius derece
dk	Dakika
E _a	Aktivasyon enerjisi
H ₂	Hidrojen gazı
g	Gram
K	Kelvin derece
k ₀	Reaksiyon hız sabiti
kJ	Kilojoule
l	Litre
M	Molarite
mg	Miligram
R ²	Kolerasyon katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanı analiz cihazı
DOE	Department of Energy
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HH	Hidrojen üretim hızı
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
XRD	X-ışınları difraktometresi
XRF	X-ışınları flüoresans spektrometresi
% ağı.	Yüzde ağırlık

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Hidrojen depolamada kullanılan B-N bileşikleri	6
Şekil 2. 2	Amonyum boranın kristal yapıları.....	9
Şekil 2. 3	Amonyum boran sentezi esnasında ara ürün oluşumu	11
Şekil 3. 1	Amonyum boranın DOE 2017 hedeflerine uyumluluğu	17
Şekil 4. 1	Co, Cu ve CoCu katalizörler varlığında amonyum boranın hidrolizi	29
Şekil 5. 1	Ultra-ses destekli metatez reaksiyon sistemi	36
Şekil 5. 2	Ultra-ses destekli metatez yöntemi ile amonyum boran sentezlenmesi	36
Şekil 5. 3	Hidrojen üretim sistemi	39
Şekil 6. 1	Referans amonyum boranın XRD patterni.....	45
Şekil 6. 2	Referans AB'nin FT-IR spetrumu	46
Şekil 6. 3	Referans AB'nin Raman spektrumu	46
Şekil 6. 4	Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelerin XRD patterni.....	48
Şekil 6. 5	Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelerin FT-IR spektrumu....	50
Şekil 6. 6	Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelerin Raman spektrumu .	51
Şekil 6. 7	Farklı SBH oranlarında sentezlenmiş numunelerin XRD patterni	52
Şekil 6. 8	Farklı THF miktarlarında sentezlenmiş numunelerin XRD patterni	53
Şekil 6. 9	Farklı koşullarda kurutulmuş numunelerin XRD patternleri.....	54
Şekil 6. 10	Farklı koşulda kurutulmuş numunelerin FT-IR spektrumları	55
Şekil 6. 11	Monometal içerikli katalizörlerin XRD patterni.....	56
Şekil 6. 12	Monometal içerikli katalizörlerin SEM görüntüleri	57
Şekil 6. 13	Monometal içerikli katalizörler ve organik ligandın FT-IR spektrumu	58
Şekil 6. 14	Bimetal içerikli katalizörlerin XRD patterni.....	60
Şekil 6. 15	CoCu kodlu katalizörlerin SEM görüntüleri	65
Şekil 6. 16	CoNi kodlu katalizörlerin SEM görüntüleri	66
Şekil 6. 17	CuNi kodlu katalizörlerin SEM görüntüleri	67
Şekil 6. 18	Bimetal içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumları.....	68
Şekil 6. 19	Trimetal içerikli katalizörlerin XRD patterni	69
Şekil 6. 20	Trimetal içerikli katalizörlerin SEM görüntüleri.....	73
Şekil 6. 21	Trimetal içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumları	74
Şekil 6. 22	Monometal içerikli katalizör varlığında H ₂ üretimi.....	75
Şekil 6. 23	Bimetal içerikli katalizörler varlığında H ₂ üretimi	76
Şekil 6. 24	Mono ve bimetal içerikli katalizörler varlığında 60°C'de H ₂ üretim hızları ..	78
Şekil 6. 25	Bimetal içerikli katalizör varlığında H ₂ üretim profili.....	79

Şekil 6. 26 Trimetal içerikli katalizörler varlığında 60 °C’de H ₂ üretim hızları.....	80
Şekil 6. 27 Monometal içerikli katalizörler varlığında 0. derece model.....	81
Şekil 6. 28 Monometal içerikli katalizör varlığında H ₂ üretimi.....	81
Şekil 6. 29 Monometal içerikli katalizör için K katsayısının belirlenmesi.....	82
Şekil 6. 30 Monometal içerikli katalizör varlığında H ₂ üretimi için L-H kinetik modeli..	82
Şekil 6. 31 Monometal içerikli katalizörler varlığında H ₂ üretimi Arrhenius grafiği.....	83
Şekil 6. 32 CoCu kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi 0. derece kinetik modeli.....	85
Şekil 6. 33 Bimetal içerikli katalizörlerin güç modeli Arrhenius grafikleri	86
Şekil 6. 34 Bimetal içerikli katalizörlerin güç modeli Eyring grafikleri	87
Şekil 6. 35 CoCu-2 kodlu katalizör varlığında L-H kinetik grafikleri.....	88
Şekil 6. 36 Trimetal içerikli katalizörler varlığında H ₂ üretimi 0. derece model.....	90
Şekil 6. 37 Trimetal içerikli katalizör varlığında H ₂ üretimi 0. derece modelleri.....	91
Şekil 6. 38 CoCuRh kodlu katalizör varlığında L-H kinetik grafikleri.....	92
Şekil 6. 39 CoCu-2 kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları.....	94
Şekil 6. 40 CoCuNi kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları	94
Şekil 6. 41 CoCuAg kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları	95
Şekil 6. 42 CoCuRu kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları	95
Şekil 6. 43 CoCuPt kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları	95
Şekil 6. 44 CoCuPd kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları.....	96
Şekil 6. 45 CoCuRh kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları	96
Şekil 6. 46 CoCu kodlu katalizör kullanım ömür testleri	97
Şekil 6. 47 CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	98
Şekil 6. 48 CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	98
Şekil 6. 49 CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	98
Şekil 6. 50 CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	99
Şekil 6. 51 CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömür testleri	99
Şekil 6. 52 CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	99
Şekil 6. 53 Kullanılmış CoCu kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	101
Şekil 6. 54 Kullanılmış CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömür testleri	101
Şekil 6. 55 Kullanılmış CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömür testleri	101
Şekil 6. 56 Kullanılmış CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömür testleri	102
Şekil 6. 57 Kullanılmış CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömür testleri	102
Şekil 6. 58 Kullanılmış CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömür testleri.....	102
Şekil 6. 59 Kullanılmış CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömür testleri	103
Şekil 6. 60 Farklı konsantrasyonlardaki AB’den H ₂ üretimi.....	104
Şekil 6. 61 Farklı katalizör miktarlarında AB’den H ₂ üretimi.....	105
Şekil EKA. 1 CoCu-1 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	124
Şekil EKA. 2 CoCu-2 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	125
Şekil EKA. 3 CoCu-3 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	125
Şekil EKA. 4 CoNi-1 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	126
Şekil EKA. 5 CoNi-2 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü.....	126
Şekil EKA. 6 CoNi-3 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü.....	127
Şekil EKA. 7 CuNi-1 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü.....	127
Şekil EKA. 8 CuNi-2 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü.....	128
Şekil EKA. 9 CuNi-3 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü.....	128
Şekil EKA. 10 CoCuNi kodlu katalizör elementel harita görüntüsü.....	129

Şekil EKA. 11 CoCuAg kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	130
Şekil EKA. 12 CoCuRu kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	131
Şekil EKA. 13 CoCuPt kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	132
Şekil EKA. 14 CoCuPd kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	133
Şekil EKA. 15 CoCuRh kodlu katalizör elementel harita görüntüsü	134
Şekil EKB. 1 Co kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	135
Şekil EKB. 2 Cu kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	135
Şekil EKB. 3 CoCu-1 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	136
Şekil EKB. 4 CoCu-2 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	136
Şekil EKB. 5 CoCu-3 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	136
Şekil EKB. 6 CoNi-1 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	137
Şekil EKB. 7 CuNi-1 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	137
Şekil EKB. 8 CuNi-2 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	137
Şekil EKB. 9 CuNi-2 kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	138
Şekil EKB. 10 CoCuAg kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	138
Şekil EKB. 11 CoCuNi kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	138
Şekil EKB. 12 CoCuRu kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	139
Şekil EKB. 13 CoCuPt kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	139
Şekil EKB. 14 CoCuPd kodlu katalizör varlığında H ₂ üretimi kinetik incelemesi	139

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Hidrojen depolamada kullanılan B-N bileşikleri.....	7
Çizelge 2. 2	Amonyum boranın çözünürlük değerleri.....	8
Çizelge 2. 3	ABD DOE taşınabilir hidrojen depolama sistem hedefleri.....	15
Çizelge 4. 1	Literatürde mevcut amonyum boran sentez çalışmaları.....	25
Çizelge 4. 2	Literatürde mevcut amonyum boran hidroliz çalışmaları	31
Çizelge 5. 1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar	33
Çizelge 5. 2	Heterojen katalizörlerin hedef içerikleri ve kodlamaları	38
Çizelge 6. 1	Referans AB'nin kristal özellikleri.....	45
Çizelge 6. 2	Sentezlenmiş numunelerin kristal özellikleri ve verimleri.....	49
Çizelge 6. 3	Monometal içerikli katalizörlerin kristal özellikleri.....	56
Çizelge 6. 4	Monometal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri	57
Çizelge 6. 5	Bimetal içerikli katalizörlerin XRD analiz sonuçları	62
Çizelge 6. 6	Bimetal içerikli katalizörlerin elementel analiz sonuçları	63
Çizelge 6. 7	Bimetal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri.....	64
Çizelge 6. 8	Trimetal içerikli katalizörlerin elementel analiz sonuçları	71
Çizelge 6. 9	Trimetal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri.....	71
Çizelge 6. 10	Monometal içerikli katalizörlerin güç modeli R^2 değerleri	81
Çizelge 6. 11	Bimetal içerikli katalizörlerin güç modeli R^2 değerleri.....	84
Çizelge 6. 12	Bimetal içerikli katalizör varlığında 0. dereceden kinetiği sonuçları	88
Çizelge 6. 13	Trimetal içerikli katalizörlerin güç modeli kolerasyon katsayıları	89
Çizelge 6. 14	Trimetal içerikli katalizörler varlığında 0. derece model parametreleri..	91
Çizelge EKB. 1	CoCu-2 kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri.....	141
Çizelge EKB. 2	CoCuNi kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri	141
Çizelge EKB. 3	CoCuAg kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri	142
Çizelge EKB. 4	CoCuRu kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri	143
Çizelge EKB. 5	CoCuPt kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri	144
Çizelge EKB. 6	CoCuPd kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri	145
Çizelge EKB. 7	CoCuRh kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri	146
Çizelge EKB. 8	CoCu-2 kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	147
Çizelge EKB. 9	CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	148
Çizelge EKB. 10	CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	149
Çizelge EKB. 11	CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	150
Çizelge EKB. 12	CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	151

Çizelge EKB.13 CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	152
Çizelge EKB.14 CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri.....	153
Çizelge EKB.15 Kullanılmış CoCu-2 katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	154
Çizelge EKB.16 Kullanılmış CoCuNi katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	155
Çizelge EKB.17 Kullanılmış CoCuAg katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	156
Çizelge EKB.18 Kullanılmış CoCuRu katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	157
Çizelge EKB.19 Kullanılmış CoCuPt katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	158
Çizelge EKB.20 Kullanılmış CoCuPd katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	159
Çizelge EKB.21 Kullanılmış CoCuRh katalizör kullanım ömrü testleri R^2 değerleri	160



HİDROJEN DEPOLAMA ORTAMI OLARAK B-N BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ VE HİDROJEN ÜRETİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bilge COŞKUNER FİLİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

% 19.6 ağırlıkta H_2 ile en yüksek H_2 depolama kapasitesine sahip olan amonyum boranın (NH_3BH_3 , AB) ultra-ses destekli metatez reaksiyonu ile sentezi incelenmiş ve $40^\circ C$ -120 dk koşullarında stokiometrik girdi oranı ile % 96 verimi elde edilmiştir. AB yapısında depolanan H_2 'nin üretimi için hidroliz reaksiyonu tercih edilmiş ve bu amaçla farklı metal (Co, Ni, Cu vb.) kompozisyonuna sahip heterojen katalizörler sol-jel/nitrat yakma yöntemi ile hazırlanmıştır. XRD, BET, SEM/EDS, ICP-OES, XRF ve FT-IR cihazları ile karakterize edilen katalizörler AB hidroliz reaksiyonundaki aktiviteleri güç ve bimoleküler reaksiyon modelleri kullanılarak incelenmiştir. CoCuRh kodlu katalizör, H_2 üretimi için en yüksek aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiş ve H_2 üretim reaksiyonu kinetik parametreleri E_a 36.50 kJ.mol⁻¹ ve $\ln k_0$ 10.58 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: B-N Bileşikleri, Ultra-ses koşulları, Metatez reaksiyonu, Hidrojen, Depolama, Heterojen Katalizör, Sol-jel, Hidroliz reaksiyonu, Kinetik

ABSTRACT

SYNTHESIS OF B-N COMPOUNDS AS A HYDROGEN STORAGE MEDIUM AND INVESTIGATION OF HYDROGEN PRODUCTION PROPERTIES

Bilge COŞKUNER FİLİZ

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

19.6% net. Synthesis of ammonia borane (NH_3BH_3 , AB) with the highest H_2 storage capacity with H_2 was investigated by an ultra-sound assisted metathesis reaction and 96% yield was obtained with a stoichiometric input ratio at 40 °C-120 min. The hydrolysis reaction for the production of H_2 stored in the EU structure was preferred and for this purpose heterogeneous catalysts with different metal (Co, Ni, Cu etc.) composition were prepared by sol-gel /nitrate combustion method. Catalysts characterized by XRD, BET, SEM/EDS, ICP-OES, XRF and FT-IR devices were investigated using the power and bimolecular reaction models for the activities in the EU hydrolysis reaction. The CoCuRh-coded catalyst was quenched to have the highest activity for H_2 production and the H_2 production reaction kinetic parameters were calculated as E_a 36.50 kJ.mol^{-1} and $\ln k_0$ 10.58 min^{-1} .

Keywords: B-N Compounds, Ultra-wave conditions, Metathesis reaction, Hydrogen, Storage, Heterogeneous catalyst, Sol-gel, Hydrolysis reaction, Kinetic

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Gelişen teknoloji ve artan nüfus gibi etkin süreçler sebebiyle Dünya'nın enerjiye olan gereksinimi sürekli bir artış içindedir. Günümüzde, enerji taleplerinin % 80 gibi büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin kısıtlı olması ve yol açtığı çevresel problemler sebebiyle, evrende en fazla bulunan element olan hidrojen yenilenebilir enerji teknolojileri içinde ön plana çıkmaktadır. Hidrojen, birim kütle başına en fazla kimyasal enerji veren yakıt olmasına rağmen düşük yoğunluğu sebebiyle özellikle araçlarda depolanması büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle, hidrojenin geleneksel depolama yöntemlerinin geliştirilmesi ve alternatif teknikler ile değiştirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Pratik uygulamalardaki kullanımının yaygınlaştırılması için maliyet, verimlilik, ergonomik kullanım, taşıma ve depolama güvenliğiyle ilgili çalışmalar devam etmektedir.

Hidrojen, sıkıştırılmış gaz halde, kriyojenik sıvı olarak, katı halde kimyasal hidrürlerde, adsorpsiyon ile gözenekli malzemelerde gibi farklı tekniklerle depolanabilmektedir. Özellikle, düşük ağırlıklı kompleks hidrürler yüksek hacimsel ve kütleli depolama kapasiteleri, hızlı kinetik özellikleri, düşük hidroliz ve dehidrojenasyon sıcaklığı, düşük ağırlık ve kararlılık gibi özellikleri nedeniyle geleneksel hidrojen depolama ortamlarına ilgi çekici alternatif sistemlerdir. Kompleks hidrürler; hidrojenin ve 1, 2, 3 grubu hafif metallerin kombinasyonu olup bor hidrürler, amonyum boranlar, alanatlar, amitler ve alanlar olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

Hidrojen depolama ortamları içerisinde B-N bileşikler yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile yeni bir araştırma alanı olarak dikkat çekmektedirler. Özellikle taşınabilir güç üretim sistemleri olan yakıt hücreleri, askeri ve uzay uygulamalarında mükemmel bir kaynak olma potansiyeline sahiptirler. Başta Amerika, Rusya ve Japonya olmak üzere gelişmiş ülkelerin AB üzerinde gerçekleştirdikleri yüksek bütçeli projeler mevcuttur. Ancak bu ülkelerin bor rezervleri ülkemiz ile karşılaştırıldığında rekabet edilecek konumda olmadıkları bir gerçektir. Görünür dünya bor rezervlerinin %80'ine sahip olan ülkemiz, özellikle bor temelli hidrojen depolamada öncü olacak konumdadır. Bu sebeple, gelecekte enerji alanında öncü devletler arasında yer alabilmemiz için mevcut bor rezervlerimizi enerji uygulamaları için kullanmamız ve yeni uygulamalar geliştirmemiz önem kazanmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, B-N bileşikler arasında en yüksek H₂ depolama kapasitesine sahip AB'nin sentezlenmesi ve H₂ üretim özelliklerinin depolama ortamı olarak incelenmesidir. Bu doğrultuda tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar altı ana kısımdan oluşmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında, B-N bileşikler içerisinde yüksek H₂ depolama kapasitesine (% ağırlık 19.6 H₂) sahip AB'nin ultra-ses dalgaları altında bor kaynağı olarak sodyum bor hidrür (NaBH₄, SBH) ve amonyak kaynağı olarak amonyum sülfatın (NH₄)₂SO₄) metatez reaksiyonu ile sentezi incelenmiştir. En uygun sentez koşullarının belirlenmesi için farklı sıcaklık (20 °C, 40 °C ve 60 °C), süre (40 dk, 80 dk, 120 dk ve 160 dk), SBH oranlarında (%96, %100 ve %106) ve çözücü (THF) miktarında (100 ml, 200 ml ve 300 ml) sentezler gerçekleştirilmiştir. AB sentezi için en uygun koşullar belirlenerek, elde edilen bileşikler XRD, FT-IR ve Raman teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, AB'den H₂ üretim özelliklerinin incelenmesi için katalitik hidroliz reaksiyonunun gerçekleştirilmesine karar verilmiş ve bu amaçla farklı metal içerikli (Co, Cu, Ni vb.) mono, bi ve tri metal içerikli heterojen katalizörler sol-jel/nitrat yakma yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörler; XRD, BET, XRF, ICP-OES, SEM/EDS ve FT-IR cihazları ile yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kristal parçacık boyutları Scherrer-Debye denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, AB'den H₂ üretim özelliklerinin aydınlatılması için hazırlanan katalizörler varlığında hidroliz reaksiyonları farklı sıcaklıklarda (22 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) gerçekleştirilmiş ve H₂ üretim hızları hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek H₂ üretim kapasitesine sahip katalizör belirlenmiştir.

Çalışmanın dördüncü aşamasında, farklı içerikteki katalizörler varlığında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyon kinetik modeller kullanılarak, reaksiyonu etkileyen kinetik parametreleri aydınlatılmış.

Çalışmanın beşinci aşamasında, en yüksek aktiviteye sahip bimetal ve tüm trimetal içerikli katalizörlerin kısa ve uzun süreli kullanımlardaki performans değerlendirme testleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, en iyi performans sergileyen katalizörün AB hidrolizinde kullanımı için en uygun koşullar; AB konsantrasyonunun ve katalizör miktarının taranması ile belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması sonucunda, NaBH₄ ile (NH₄)₂SO₄ arasında gerçekleşen metatez reaksiyonu ile AB sentezlenmesinde ultra-ses destekli ortamda gerçekleşmesi ile stokiometrik reaktan oranlarında, 40 °C-120 dk'da %96 verimle AB sentezlenmiştir. Sentezlenen AB'lerin, metatez reaksiyon koşullarından bağımsız olarak tetragonal kristal sistemde olduğu tespit edilmiştir. AB'nin kurutma koşullarının yapıdaki THF'nin tamamen uzaklaştırılması için 70 °C'de gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

AB'den H₂ üretiminin gerçekleştirilmesi için monometal ve bimetal içerikli heterojen katalizörler sol-jel/nitrat yakma yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. Monometal içerikli katalizörlerin tek kristal fazda olduğu tespit edilmiştir. Co ve Cu kodlu katalizörler AB'nin hidrolizinde aktivite sergilerken, Ni kodlu katalizör varlığında hidroliz reaksiyonu ile H₂ üretimi gerçekleşmemiştir. Ni kodlu katalizörün AB'den hidroliz ile H₂ üretimi kullanımı önerilmemektedir.

Monometal içerikli heterojen katalizör hazırlamada kullanılan geçiş metalleri (Co, Cu ve Ni) baz alınarak üç farklı kompozisyona ve bileşimde olmak üzere 9 adet bimetal içerikli

katalizör hazırlanmıştır. Katalizörlerin kristal fazlarının içeriğe bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Metallerin ikili kompozisyonlarda kullanımı nano boyutlu ve gelişmiş özellikte katalizörlerin sentezlenmesini sağlamıştır.

60°C’de gerçekleştirilen AB hidroliz reaksiyon sonuçları karşılaştırıldığında, en yüksek aktivitenin 1:1= mol:mol içeriğinde sentezlenmiş CoCu-2 kodlu katalizörde olduğu görülmüştür. CoCu-2 ve CoCu-3 (3:1=mol:mol) kodlu katalizörler benzer aktivite sağladığından Co ve Cu bileşenlerin stokiometrik oranda kullanımının yeterli ve daha ekonomik olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca Ni mono metal içerikli katalizör tek başına aktivite sergilemezken Co ve Cu metalleri ile beraber kullanıldığında monometal katalizörlerden daha yüksek aktivite sağladığı görülmüştür.

Trimetal oksit katalizörlerin hazırlanmasında Co:Cu=1:1 mol:mol oranının temel alınmasına karar verilmiş ve eser miktarda (% 0.01 ağırlık) Ni, Ag, Ru, Pt, Pd ve Rh ile gerçekleştirilen katkılandırma sonucunda Rh metalinin kullanımının CoCu-2 kodlu katalizörün AB hidrolizi reaksiyonu için aktiviteyi geliştirildiği belirlenmiştir.

CoCu-2 ve trimetal içerikli katalizörlerin kullanım sonrası ve üç ay bekletme sonrası performans değerlendirmeleri gerçekleştirilerek en yüksek performansa sahip katalizörün aktivite sonuçları ile uygun olarak CoCuRh kodlu katalizör olduğu belirlenmiş ve hidroliz reaksiyon koşulları optimize edilmiştir.

HİDROJEN ENERJİSİ VE B-N BİLEŞİKLERİ

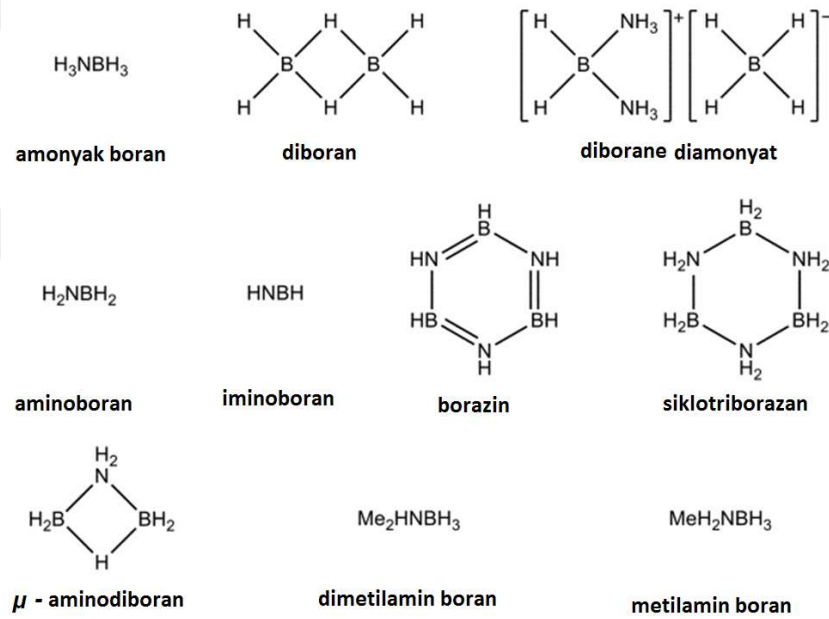
Hidrojen, sürekli ve kolay üretimi mümkün olmayan rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin etkin olarak depolanması ve transferinde oldukça etkili sentetik bir yakıttır. Çok yüksek kimyasal enerjiye sahip olan hidrojen, hemen hemen hiçbir çevre kirliliğine sebep olmadan yakıt hücresi kullanımı ile elektrik motorlarına enerji temin edebilir. Hidrojen temelli enerji sistemlerine geçilebilmesi için; sürdürülebilir ve yeşil hidrojen depolama teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Sabit ve taşınabilir hidrojen depolama teknolojileri; yüksek depolama kapasitesi, ılımlı kullanım şartları, kontrol edilebilir hidrojen salınım kinetiği, uzun kullanım ömrü, yüksek verimlilik, güvenli ve düşük maliyet gibi bir dizi özelliğe sahip olmalıdır.

Klasik hidrojen depolama yöntemleri olan gaz halde sıkıştırma ve sıvılaştırma uygulamaları, yüksek hacimsel ve kütleli kapasiteler sunmalarına rağmen, katı halde hidrojen depolama gün geçtikçe önem kazanan araştırma ve geliştirme çalışmaları arasına girmektedir. Yapılan yoğun araştırmalar neticesinde incelemeler B-N grubu bileşikler üzerine odaklanmıştır. Yeni enerji uygulamaları için B-N bileşiklerinin geliştirilmesi, hidrojen depolamada kullanımı, sentez ve hidrojen salınım mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla devlet kurumları, üniversiteler ve özel kuruluşlar tarafından çalışmalara devam etmektedir. B-N bileşikleri, 1950'li yıllar itibarıyla askeri uygulamalarda kullanılmaya başlamaları neticesinde bilim dünyasında dikkat çeken araştırma konularından biri olmuşlardır.

2.1 B-N Bileşikleri ve Genel Özellikleri

H₂ depolama amacıyla kullanılan B-N bileşikleri azot (N), bor (B) ve hidrojen (H) elementlerinden oluşmaktadır. N ve H elementleri doğada su, hava gibi kaynaklarda bolca bulunmaktadır. Dünya B rezervi toplamının 369 milyon olduğu varsayılmakta olup, bor oksit (B₂O₃) temelli düşünüldüğünde bu 807 milyon ton dolaylarında olduğu düşünülmektedir. Bu elementler rahatça bulunabilmelerine karşın B-N bileşikleri ilk defa 1950'li yıllarda sentezlenmiştir [1].

Hidrojen B-H ve protonik N-H bağları içeren pek çok farklı yapı bulunmaktadır (Şekil 2.1). Bileşiğin yapısında H₂ uzaklaşması sonrasında, kuvvetli B-N bağı sayesinde oluşan ürünler birbirine bağlı halde amonyak ve boran bileşikleridir [2]. Çizelge 2.2'de H₂ depolama amacıyla geliştirilen bazı B-N bileşikleri verilmektedir.



Şekil 2. 1 Hidrojen depolamada kullanılan B-N bileşikleri [2]

Diboran, oda sıcaklığında gaz halde bulunan renksiz, tatlı bir kokuya sahip ama solunduğunda zehirleyici etkiye sahip bir B-N bileşiği olması ve hava ile karıştığında patlayıcı özelliği göstermesi sebebiyle H₂ depolamada kullanımı tercih edilmemektedir. Fakat roket yakıtı gibi yüksek enerji gereksinimine gerekli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Benzen ile aynı yapıda olan borazin rensiz, aromatik kokuya sahiptir. Hidroliz olduğunda yapısında ki H_2 'yi borik asit ve amonyak oluşumu ile salmaktadır. Bu bileşiklerin çoğu indirme ajanı olarak kullanım bulmakla beraber, depolanmalarında belli kısıtlara uyulması gerekmektedir. Metalamidoboranlar, amonyum borandan daha düşük bozunma sıcaklıklarına sahip olmalarına rağmen, düşük H_2 içerikleri ve inert ortamda depolanmalarının gerekmesi sebebiyle enerji uygulamaları için tercih edilmemektedirler [2], [3].

Çizelge 2. 1 Hidrojen depolamada kullanılan B-N bileşikleri [3]

Bileşikler	Yoğunluk		Bozunma sıcaklığı, °C	Entalpi, kJ.mol ⁻¹
	% ağı. H_2	g H_2 . l ⁻¹		
NH_3BH_3	19.6	147	108	-23
$LiNH_2BH_3$	10.9	52	92	(-3)-(-5)
$NaNH_2BH_3$	7.6	43	89	(-3)-(-5)
$[(NH_3)_2BH_2][BH_4]$	19.4	151	85	-34
$NH_4B_3H_8$	20.5	160	120	-
$BH_3NH_2CH_2NH_2BH_3$	10	82	123	(-10)-(-4)
$(NH_3)_2BH_2B_3H_8$	18.2	-	100	-

2.2 Amonyum Boran ve Genel Özellikleri

B-N bileşikleri içerisinde AB, DOE tarafından belirlenen sabit ve taşınabilir H_2 depolama sistem kriterlerini sağlaması sebebiyle büyük ilgi görmektedir. AB, % 19.6 ağı. H_2 içeriği ($196 \text{ g } H_2.kg^{-1}$; 147 g.l^{-1}) ile ön plana çıkan renksiz bir katıdır. Oda sıcaklığında ve suda bozunmaz, ayrıca polar çözücülerde çözünebilir (Çizelge 2.3) [2]. Yüksek reaktifliği sebebiyle geleneksel indirgeyicilere çevre dostu bir alternatif olmaktadır [4], [5]. AB, poliaminoboranların, bor nitrürlerin başlangıç maddesi olması yanı sıra yüksek enerjili yakıt olarak da kullanım alanı bulmaktadır [6], [7].

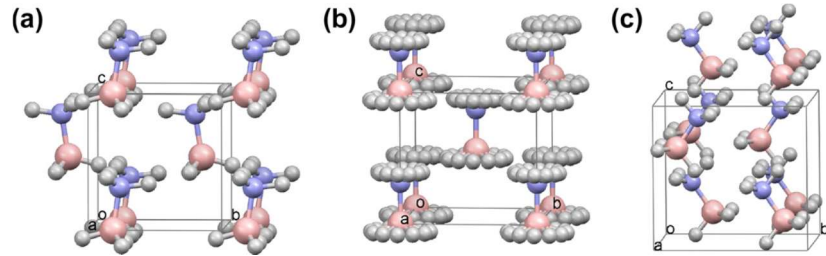
Çizelge 2. 2 Amonyum boranın çözünürlük değerleri [2]

Çözücü	Çözünürlük, g.(100 g çözücü) ⁻¹ , 25 °C
Amonyak	260.0
Su	33.6
Tetrahidrofuran (THF)	25.0
Dietil eter	0.74
Etanol	6.5
İzopropanol	4.0
İzobutan	1.0

İlk defa Shore ve Parry tarafından 1955 yılında sentezlenen AB'nin monomerik yapıda olduğu belirtilmiştir [8]. AB'nin kristal yapısının belirlenmesi ile ilgili ilk çalışma 1956 yılında Hughes tarafından gerçekleştirilmiştir [9]. Hughes ve Lipscomb oda sıcaklığında gerçekleştirmiş oldukları X-ışını çalışmalarında AB'nin hacim merkezli tetragonal yapıda olduğunu [9], Sorokin ise birim hücrenin yüzey merkezli ortorombik olduğunu öne sürmüştür. 1983 yılında Hoon ve Reynhard yapmış oldukları detaylı X-ışını çalışmasında bu tartışmalara noktayı koyarak, AB'nin oda sıcaklığında hacim merkezli tetragonal, düşük sıcaklıkta ise ortorombik $Pmn2_1$ ve 225 K'de tetragonal $I4mm$ fazına dönüştüğünü saptamışlardır. 200K'de gerçekleştirilen tek kristal X-ışını çalışmalarında AB'nin ilk ortorombik uzay grubuna rastlanmıştır [10].

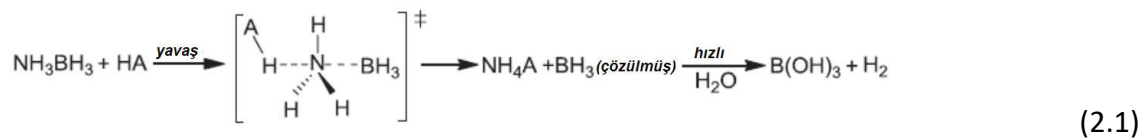
Lippert ve Lipscomb gerçekleştirmiş oldukları tek kristal nötron çalışması sonucunda, AB'nin 230 K ve düşük sıcaklıklarda düşük simetrik yapıda ve düşük sıcaklıklarda ise fazın ortorombik kristal yapıda olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.2) [11], [12]. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalarda kristal yapı tetragonal halde iken sıcaklıkla yapının doğal yapısındaki değişimler üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir [13]. Ayrıca Filinchuk vd. gerçekleştirmiş oldukları çalışmada da 1.1 GPa basınç altında AB'nin

kristal yapısı yüzey merkezli ortorombik yapıya dönüşmüştür [14]. Ayrıca 1973 yılında Mayer, yüksek saflıktaki katı AB'nin yüksek sıcaklıklarda (50°C, 13 gün) bozunmadan muhafaza edilebildiğini tespit etmiştir [15].

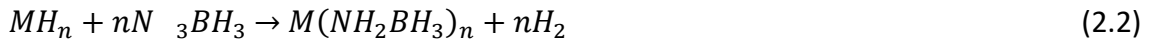


Şekil 2. 2 Amonyum boranın kristal yapıları: (a) Düşük sıcaklıkta (<225K) ortorombik faz [12], (b) oda sıcaklığında (>225 K) tetragonal faz [13], (c) yüksek basınçta oda sıcaklığında (293 K, 1.1 GPa) [14] [16]

AB'nin yapısındaki hidrojenler bor (hidridik B-H) ve azotun (protonik N-H) elektronegatifliklerinden dolayı farklı polaritede olup, bu farklılık AB'ye eşsiz yapısal özellikler sağlamaktadır. Katı AB yapısındaki, sabitleci $N-H^{\delta+} \dots ^{\delta-}H-B$ proton-hidrür (dihidrojen) etkileşimleri sebebiyle karmaşık üç boyutlu ağ yapıda olmasını sağlamaktadır. AB'nin içerisindeki $H^{\delta+} \dots ^{\delta-}H$ etkileşimleri bileşiğin pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğini etkilemektedir. AB ve etan izoelektronik bileşikler olmalarına rağmen, oda sıcaklığında AB kararlı kristal yapıda iken etan gaz fazdadır. AB, üç adet N-H ve üç adet B-H kovalent bağları ve $N \rightarrow B$ nokta bağları içermektedir. N-B nokta bağının kırılması, AB'nin yer değiştirme reaksiyonları çeşitli sentez ve enerji depolama uygulamaları için oldukça önemlidir. $N \rightarrow B$ nokta bağı kırıldığında Lewis baz grubu NH_3 ile Lewis asit grubu BH_3 ile yer değiştirmektedir. Örneğin AB'nin THF içindeki nükleofilik substitüsyonu denge prosesi verilebilir. AB, nötral ve bazik ortamlarda bozunmaz iken; asidik ortamlarda hızlıca hidrolize uğramaktadır. Asit varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu elektrofilik substitüsyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmada, amonyağın azotundaki proton boru substitüe eder, $N \rightarrow B$ nokta bağı kırılır, NH_4^+ ve BH_3 oluşur. Oluşan BH_3 hidrolize olarak H_2 üretilmektedir (Eş. 2.1) [10].



Protonik N-H bağıının kırılması yapıdaki değişikliklere sebep olmaktadır. AB yapısındaki protonik N-H bağı zayıf asidik karakterdedir. Örneğin; metal amido boranların sentezinde katı hal mekanik öğütme ya da yaş kimyasal sentez yöntemleri kullanılmaktadır. AB ve metal hidrürlerin arasında gerçekleşen reaksiyonu esnasında bu bağ yapıdan ayrılarak metal amidoboran oluşmaktadır (Eş. 2.2). Aşağıda bu reaksiyon verilmekte olup; M (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Y) metali ve n değerlilik elektron sayısını temsil etmektedir [10].



AB yapısındaki hidridik B-N bağı kırılması sonucunda yapıdan H₂'nin ayrılmaktadır. Örneğin; fotokimyasal/gamma radyoliziz reaksiyonu sonucunda bu bağ kırılarak amonyak-boril (H₃N-BH₂) radikali oluşmaktadır. AB, zayıf nükleofili kuvvetli Lewis ya da Brønsten asitleri ile muamele edildiğinde, boronyum katyonları ([BH₂(NH₃)(S)]⁺ (S: eter bazlı çözücü) oluşmaktadır. AB'nin nükleofilik substitüsyonu kuvvetli asitler ya da nükleofiller varlığında gerçekleşmektedir. Bu durumda, dihidrojen bağları transformasyona uğramaktadır.

AB-eter (Et₂O) çözeltisine kuru HCl damla damla eklendiğine, B-H bağı kırılarak amonyak monokloroboran (NH₃BH₂Cl) çökeltisi oluşmaktadır. NH₃BH₂Cl bor nitrür sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Karbonil bileşiğinin alkole indirgenmesinde, AB'nin B-H bağı kırılarak; hidrür karbona ve bor karbonil grubun oksijenine eklenmekte, ardı sıra oluşan kompleksin hidrolizi ile alkol elde edilmektedir.

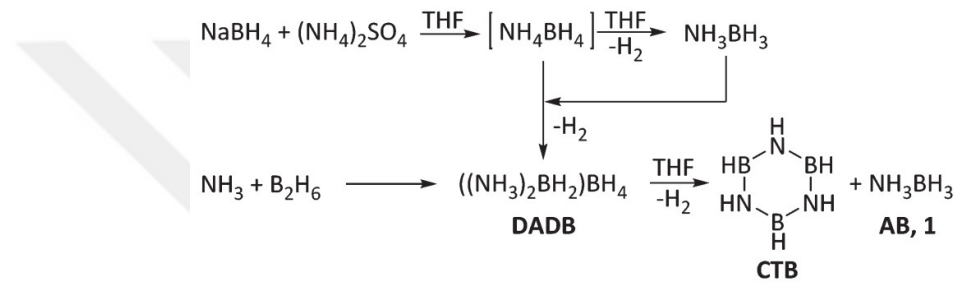
AB'nin kimyasal yapısı genel olarak değerlendirildiğinde, BH₃ grubu Lewis asidi ve NH₃ grubu ise Lewis bazı özelliği sergileyen tipik bir Lewis asit/baz bileşimidir. Örneğin; pozitif yüklenmiş N-H asidik grubu -NH₂BH₃ bazik grubu ile çiftleşmiştir. Yer değiştirme reaksiyonlarında protonik hidrojen metalik katyonla yer değiştirerek metal amidoboranları oluşturmaktadır. Aynı şekilde, negatif yüklenmiş B-H Lewis bazı gibi davranış sergileyerek asidik NH₃BH₂⁺ ile çiftleşmiştir [10].

2.3 Amonyum Boranın Sentezi

AB'nin pratik enerji uygulamalarında kullanılabilmesi için düşük maliyetli, ölçeklendirilebilir ve yüksek verimli sentez prosesinin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

2017 Ocak Sigma-Aldrich kataloğuna göre %97 saflıkta 1 g AB 59.60 € ve %90 saflıkta 1 g AB ise 27.80 €'dur [1], [17].

AB'nin sentezi ile ilgili yapılan ilk çalışmalar 20 yy.'ın ilk yarısında başlamıştır. Direk yaklaşımla amonyak ve diboranın reaksiyonu sonucunda beklenmedik şekilde AB'nin iyonik dimeri olan diamonyum diboran (DADB) oluşmuştur [18]. Altmış sene önce, Parry ve Shore yapmış oldukları bir dizi yayın sonrasında dietil eter içerisindeki DADB'nin NH_3 katalitik etkisi altında AB dönüştüğünü bulmuşlardır. AB sentez çalışmalarında, reaksiyon ortamında DADB oluşmakta ve bu bileşiğin AB'den ayrılmasında zorluklarla karşılaşmışlardır (Şekil 2.3) [17].



Şekil 2. 3 Amonyum boran sentezi esnasında ara ürün oluşumu [17]

İlk başlarda yaşanan bu problem, AB'nin yapısının kararlı olmadığını kanıtlar niteliktedir. 1939-1948 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmalarda, DADB'nin AB yapısında olduğunu destekler hipotezler ortaya atılmıştır. 1958'de Parry grubunun yaptığı çalışmalar sonucunda DADB'nin $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3][\text{BH}_4]$ yapısında olduğunu yayınlamışlardır. 1955'de Shore ve Parry, oda sıcaklığında ether çözücüsü içerisinde amonyum tuzu ile metal borhidürürün metatez reaksiyonu sonucunda monomerik AB sentezlemiş ve reaksiyon ortamından izole etmişlerdir [10].

Daha sonraki yıllarda, Shore [19], Mayer [15], [20] ve Manners [21] AB'nin Lewis baz kompleksi boran ile NH_3 'ün yer değiştirmesi sonucunda sentezlenebileceğini keşfetmiştir. Fakat büyük ölçekli saf AB sentezi için NH_3 kullanımı uygun değildir. Shore, Zhao ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda yer değiştirme metodu sonucunda DADB ve AB'nin oluştuğu açığa kavuşmuştur [22]. Polar olmayan çözücü (toluen) ve kuvvetli Lewis asidi (dimetil sülfid DMS) veya dimetilanilin (DMA) varlığında gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda % 93-95 saflıkta %

91-94 verimle AB sentezini gerçekleştirmişlerdir [23]. Kim vd. düşük sıcaklıkta amonyak ve diborandan %92 verimlilikle %5-10 DADB içerikli AB sentezlemiştir [24].

Bu bulgunun devamında; AB sentezi üzerine çalışmalara devam edilmiş ve genel olarak üç tip reaksiyonla ile sentezlenme üzerine odaklanılmıştır. Bunlar; (i) NH_4X ve MBH_4 'ün uygun çözücüler içerisindeki metatez reaksiyonu, (ii) $L \cdot BH_3$ 'ün yapısındaki L ile NH_3 'ün yer değiştirmesi ve (iii) DADB bozunmasıdır. AB sentezi üzerine gerçekleştirilen yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılarak ayrıntılı olarak açıklanmaktadır [10]. Kullanılan tüm AB sentez metotları, susuz reaksiyon ortamı, ısıtma veya soğutma gibi büyük ölçekli üretimler için uygun olmayan ve ekstra maliyet gerektiren unsurları kapsamaktadır [17].

2.3.1 Metatez reaksiyonu ile sentez

AB sentezlenmesinde en çok tercih edilen yöntem metatez reaksiyonu olmaktadır. Bu yöntemde, amonyum tuzları (NH_4X) ve metal bor hidrürler (MBH_4) organik çözücü içerisinde karıştırılması ile gerçekleşmektedir. Sentez koşullar basit olup, yapılan çalışmalarda %99'luk verimler elde edilebilmektedir. Belli koşullar altında NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br , $(NH_4)_2SO_4$, NH_3HCO_2 ve $(NH_4)_2CO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ gibi pek çok amonyum tuzu ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bor hidrür kaynakları içerisinde ($LiBH_4$, KBH_4 , $NaBH_4$, $MgBH_4$), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) ucuz ve hızlı indirgeyici olduğundan tercih edilmektedir. Susuz eter kökenli çözücülerden THF, dietil eter, dioksan ve DME tercih edilen çözücüler olup sentez inert atmosfer altında gerçekleştirilmektedir (Eş 2.4). Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım filtre edilerek filtrat yoğunlaştırılmış hale gelmektedir. Konsantre filtrat evaporasyon işlemine tabi tutularak AB'nin çözücülerden izole edilmesi ile ürün elde edilmektedir [10].



Metal bor hidrürler ile amonyum tuzları metatesiz reaksiyonu sonucunda elde edilen AB'nin kararlı olması, yöntemin güvenliği ve hammaddelerin taşınabilme kolaylığı sebebiyle tercih edilen bir yaklaşımdır [17].

2.3.2 Yer değiştirme reaksiyonu ile sentez

Yer değiştirme reaksiyonları ile AB sentezi Eşitlik (2.5)'de de verildiği gibi Lewis asit/baz'larının karşılıklı yer değişmesi ile gerçekleşmektedir. Boran (BH_3), amonyak (NH_3) sayesinde zayıf bazdan kuvvetli baza ($L = BH_3, THF, DMS, (CH_3)_2O$) transfer olarak daha kararlı bir yapı olan AB'ye dnşr.



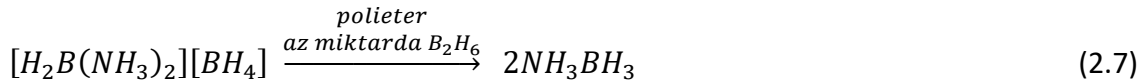
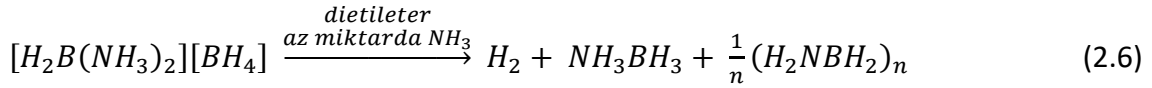
Yer değiştirme reaksiyonları ile AB sentezlenmesine ait ilk çalışmalarda, sentez esnasında diamonyum diboran (DADB) oluşumu sebebiyle başarısız olarak raporlanmıştır. Yer değiştirme reaksiyonları ile AB sentezizerine gerçekleştirilen ilk çalışmalarda verim çok yüksek değerlere ulaşamayıp % 45 ila 79 arasında kalmıştır. Kullanılan zc ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen AB ve DADB zeltisinin ayrılmasının güç olmaktadır. Bu problem uzun yıllardır bor kimya dünyasını meşgul etmektedir. Yapılan son deneysel ve teorik çalışmalarda, AB ve DADB karışımının oluşumu aşamalı olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. ^{11}B -NMR kullanılarak reaksiyon esnasında oluşan temel ararnn DADB ($NH_3BH_2(\mu-H)BH_3$) olduğu ve AB'nin ise $THF \cdot BH_3$ ile arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sentez yönteminde AB'nin sentezi için DADB'nin oluşması gerekmektedir. DADB, AB'nin ifte hidrojen bağı yapması ile ortamda oluşmaktadır. Ararn olan DADB oluşum miktarı, bor içeren Lewis baz grubunun bazlığının arttırılması ($L \cdot BH_3$ aktivitesinin azaltılması), apolar çözücü kullanımı (AB çözünürlüğünün azalması) ile azaltılabilmektedir.

Geleneksel byklekli saf AB sentezi, oda sıcaklığında gerçekleştirilmekte olup, amonyakın dimetilslfid boran veya dimethilanilin boran-tolüen çözeltisinin kullanımı ileretilmektedir [10].

2.3.3 Diamonyum diboranın bozunması ile sentez

DADB'nin organik çözücüler içerisindeki kararlılığı sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ^{11}B -NMR çalışmalarına göre, DADB düşük sıcaklıklarda THF içerisinde kararlı yapıda olup, sıcaklığın $-10^\circ C$ 'ye yükseltilmesiyle yavaşça dönüşümsüz olarak AB'ye dönüşmektedir. DADB'nin bozulmasıyla AB sentezlemesine ilişkin ilk çalışmalarda, NH_3 varlığında yapının kararsız halde olduğu

tespit edilmiştir (Eş. 2.6). Amonyum klorür varlığında DADB hızla bozunmakta ve amonyak oluşmakta olduğu gözlenmiştir. 1973 yılında, eser miktarda B₂H₆ içeren poliether çözeltisi içerisinde H₂ gazı oluşmadan DADB'nin bozunması ile AB sentezlemiştir (Eş. 2.7) [10].



2.4 Amonyum Boranın Rejenerasyonu

AB'nin, büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarında kullanılabilmesi için verimli ve ekonomik rejenerasyonu büyük önem teşkil etmektedir. AB'nin rejenerasyonu mümkün olup düşük verimli, karmaşık ve maliyetli bir proses olması hidrojen ekonomisindeki en büyük kısıtlamalardan biri olduğunu göstermiştir [3]. AB kullanımı sonucunda elde edilen yan ürünler oldukça kompleks olması yanı sıra, yapıdaki H₂'nin salınımının gerekli olması ve H₂/H₂ taşıyıcıları ile direk hidrojenasyona tabi tutulamaması en büyük problemler olmaktadır. Genel olarak rejenerasyon prosesi birbirini takip eden üç basamaktan oluşmaktadır: (1) Parçalama, (2) İndirgeme, (3) Amonyaklama [10], [25], [26].

Kullanılmış AB, benzenditiol, HCl, hidrazin, tiol, HBr-AlBr₃, AlCl₃/HCl, trifloroasetik asit veya alkollerin kullanımı ile parçalanır. İlk basamakta elde edilen ürünler ikinci basamakta ayrılmakta ve indirgenmektedir. İndirgenme basamağında, bor merkezlerinin indirgenmesinin kontrolü büyük zorluk teşkil etmektedir. Bu aşamada indirgenmenin BH₃ basamağında kalması ve BH₄'nin oluşmaması gerekmektedir. Metal hidrürler indirgenme aşamasında kullanılmakta olup, istenirse indirgeyicilerin geri kazanımı gerçekleştirilebilmektedir. Son basamak olan amonyaklama prosesinde, ortama NH₃ eklenerek yer değiştirme reaksiyonu sonucunda AB oluşum gerçekleştirilmektedir [10].

2.5 Amonyum Boran ve Hidrojen Enerjisi

B-N grubu bileşikler içerisinde özellikle AB, yüksek H₂ depolama kapasitesi (%19.6 ağırlık) ve ılımlı sıcaklıklarda (<120°C) %12 ağırlık H₂ salınımı gerçekleştirilebilmesi sebebiyle en fazla ilgi çeken bileşik olmaktadır. AB, otomotiv sektörü için ABD DOE tarafından

belirlenen kriterleri karşılamasıyla dikkat çekmektedir. DOE kriterlerine göre, hacimsel ve kütleli enerji yoğunlukları hidrojen enerji teknolojileri için en önemli iki özelliktir (Çizelge 2.3). Enerji yoğunluğu; sistemin içermiş olduğu ısıtıcı, boru sistemi gibi tüm parçaları kapsamakta olup % 5.5 ağırlık H₂ içeriğine sahip bir bileşiğin DOE 2017 hedeflerini karşılaması mümkün değildir. Proton değişimli yakıt pillerinde verimli H₂ salınımının 80°C’de gerçekleşmesi ve 60°C’de sistemin bozunmadan kalabilmesi H₂ depolama malzemelerindeki en önemli problemlerden biridir. Sistemin reaktivitesi dar sıcaklık aralığında büyük farklılık göstermektedir. AB’nin pratik uygulamalarda kullanılabilir hale gelmesi için 80°C’de H₂ salınımının etkin olması yanı sıra ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısının kontrol altında tutularak sistem sıcaklığının yükselmesinin engellenmesidir. Bu sebeple, AB’nin 80°C’de bozunma hızını arttıracak çalışmalardan ziyade 60°C’de kararlılığını arttıracak çalışmalar önem kazanmaktadır [3].

Çizelge 2. 3 ABD DOE taşınabilir hidrojen depolama sistem hedefleri [3]

Depolama Parametreleri	2017	Nihai Hedef
Sistem Kütleli Kapasitesi		
H ₂ ’den kullanılabilir spesifik enerji, kW.h.kg ⁻¹	1.8	2.5
Maksimum sistem kütlelerinden elde edilebilecek kullanılabilir enerji miktarı, kg H ₂ .kg ⁻¹ sistem	0.055	0.075
Sistem Hacimsel Kapasitesi		
H ₂ ’den kullanılabilir spesifik enerji, kW.h.l ⁻¹	1.3	2.3
Maksimum sistem hacminden elde edilebilecek kullanılabilir enerji miktarı, kg H ₂ .l ⁻¹ sistem	0.040	0.070
Depolama Sistem Maliyeti		
Asgari yakıt maliyeti, Net \$.kW ⁻¹ .sa ⁻¹	2-4	2-4

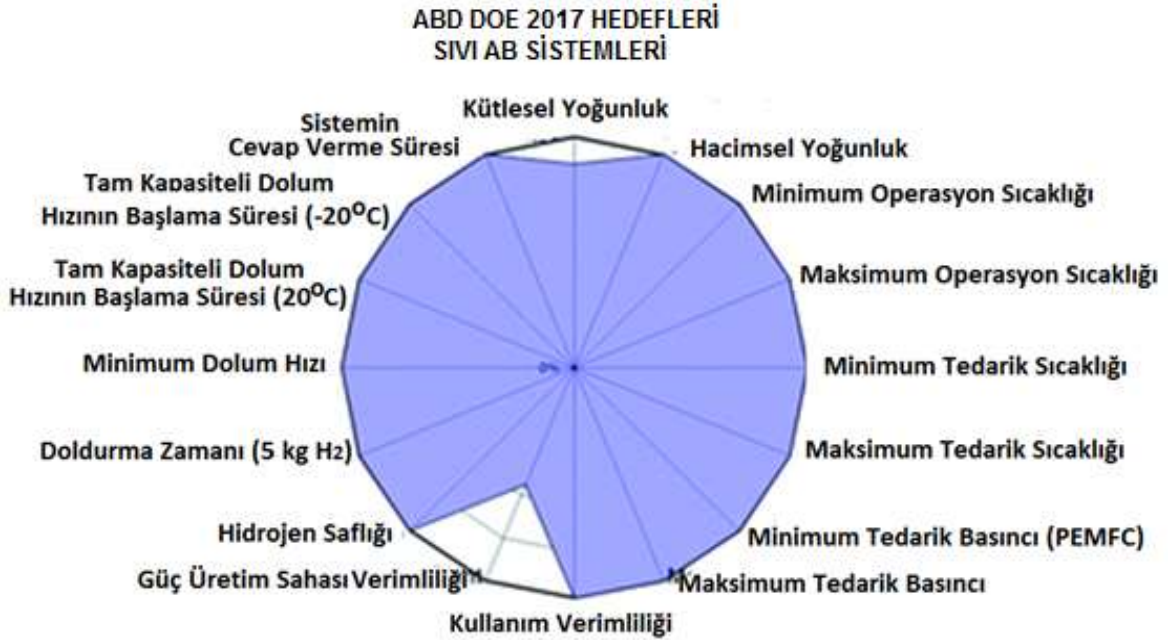
Çizelge 2. 3 ABD DOE taşınabilir hidrojen depolama sistem hedefleri [3] (devam...)

Dayanım ve Kullanılabilirlik		
Makul çalışma sıcaklığı (güneş altında), °C	-40 /60	-40/60
En düşük ve yüksek sevkiyat sıcaklığı, °C	-40 /85	-40 /85
Kullanım ömrü (1/4- tam depo), çevrim	1500	1500
Asgari basınç değeri, YP: yakıt pili/ İYM: İçten yanmalı motor, bar (abs)	5 / 35	3/ 35
En yüksek basınç değeri, YP/ İYM, bar (abs)	12 /100	12/100
Uygulama verimliliği, %	90	90
Enerji santral verimliliği, %	60	60
Şarj ve Deşarj Hızı		
Sistem dolum süresi (5 kg), kg H ₂ .dk ⁻¹	En az 3.3	En az 2.5
En az tam akış hızı, (g.s ⁻¹).kW ⁻¹	0.02	
Tam akış için gerekli başlama süresi (20°C), s	5	
Tam akış için gerekli başlama süresi (-20°C), s	15	
Geçici tepki % 90-10 ve % 90-0,s	0.75	
H ₂ saflığı (Depolanan H ₂), % H ₂ kuru temel	% 99.97	
Zehirlilik	Standartlara uygunluk	
Kullanılabilir H ₂ kaybı	0.05	

BÖLÜM 3

AMONYUM BORANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ

B-N-H içeren bileşikler H_2 depolama sistemleri geliştirmek için büyük bir potansiyele sahiptir. AB zengin H_2 içeriği (% ağı. 19.6) ve ılımlı koşullarda bozunmama, taşınabilirlik ve zehirli olmama gibi belirgin avantajlı özellikleri nedeniyle H_2 depolanmasında çevreci bir bileşik olarak cazip hale gelmektedir [27], [28], [29]. Engineering Center of Excellence takımı tarafından gerçekleştirilen AB çözeltilerinin ABD DOE 2017 kriterlerine en fazla uyum sağlayan sistemler olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.1) [3].



Şekil 3. 1 Amonyum boranın DOE 2017 hedeflerine uyumluluğu [3]

AB'den hidrojen üretimi (i) katı hal termal bozunma (termoliz) [30], [31], [32], [33], (ii) çözücü ortamında ayrışma (hidroliz, metanoliz, alkoliz vb.) [6], [34], [35], [36], [37], [38], [39] olmak üzere iki ana başlıkta incelenmektedir. H₂ üretimi, saf AB'den gerçekleştirildiği gibi, H₂ üretimini geliştirmek amacıyla katkı maddeleri ve katalizörlerin kullanımı gerçekleştirilmesi derin bir araştırma konusu olmaktadır [6], [34], [35], [36], [40], [41]. Bunların göz önüne alındığında AB'den hidrojen üretimi; (i) katalizör varlığında hidroliz, (ii) katı hal termoliz, (iii) katalizör varlığında katı hal termoliz, (iv) eter ve iyonik çözücüler içerisinde termoliz ve (v) çözücü içerisinde termoliz (termohidroliz) olmak üzere daha ayrıntılı sınıflandırılabilir.

3.1 Katı Hal Termal Bozunma ile Hidrojen Üretimi

AB, üçer adet protonik (H^{δ+}) ve hidridik hidrojen (H^{δ-}) içermektedir. Bu hidrojenlerin intra ya da inter moleküler etkileşimleri sonucunda 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katı hal termal bozunma ile teorik olarak 3 mol H₂/1 mol AB oranında H₂ üretimi gerçekleştirmektedir [42].

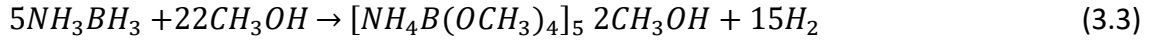
Katı hal termal bozunma öncelikle erime (104°C) ile başlar, daha sonra 112°C, 175°C ve 500 °C sıcaklıklarında birer mol olmak üzere toplamda üç mol H₂ salınımı gerçekleşir [43]. AB'nin katı hal termal bozunması ile H₂ üretimine ilişkin toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Eş. 3.1).



Termal bozunma ile H₂ üretimi sonrasında elde edilen yan ürün DADB olup nihai ürün olarak polimerik B-N bileşikleri elde edilmektedir [44]. Ayrıca bozunma sonrasında ortamda NH₃ ve borazin (B₃N₃H₆) istenmeyen uçucu ürünler oluşmaktadır [45]. Bu safsızlık ve ürünlerin oluşumunun engellenmesi için pek çok farklı metal katalizör [46], [47] ve katkılandırımlar [32], [48] üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca DOE'nin öngördüğü enerji sistemleri uygulamalarında H₂ salınımının 60°C'de geliştirilmesi gerekmesi sebebiyle termoliz H₂ üretim amacıyla üzerinde çok fazla geliştirilmesi gereken bir yaklaşım olmaktadır.

3.2 Çözücü Ortamında Hidroliz ile Hidrojen Üretimi

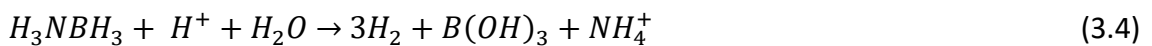
AB'nin yapısında bulunan protonik ($H^{\delta+}$) hidrojenler su veya metanol gibi başka bir molekülden tedarik edilirken; hidridik hidrojenlerinin ($H^{\delta-}$) etkileşerek H_2 üretim reaksiyonu (hidroliz (Eş. 3.2), metanoliz (Eş. 3.3) vb.) gerçekleşmektedir [28], [49], [50]:



% ağı. 19.6 H_2 depolama kapasitesine sahip olan AB, farklı çözücüler içerisinde hazırlandığında, çözünürlük dengeleri sebebiyle sistemin H_2 kapasitesi düşüş göstermektedir [51]. Örneğin; AB'nin % ağı. 26'lık sulu ve % ağı. 23 metanol çözeltileri hazırlanabilmektedir [52], [53]. Literatürdeki çalışmalarda sulu AB çözeltileri % ağı. 0.33-5 arasında değişim göstermektedir [43], [54].

Hidroliz ve metanoliz reaksiyonları ile AB'den H_2 üretimi, dışarıdan ısı verilmeksizin çeşitli katalizörler varlığında kontrol edilebilmektedirler. Hidrotermoliz reaksiyonunda ise ortama ısı verilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bu reaksiyonlar sonrasında elde edilen yan ürünlerin rejenerasyonu gerçekleştirilmektedir [52].

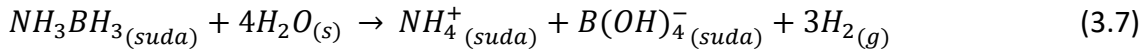
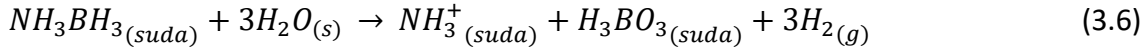
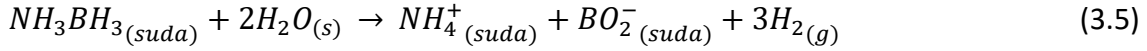
AB, nötral ve bazik sulu çözeltilerde bozunmadan muhafaza edilebilmesine rağmen; asidik çözeltilerde H_2 salınımı gerçekleşmektedir (Eş. 3.4) [2].



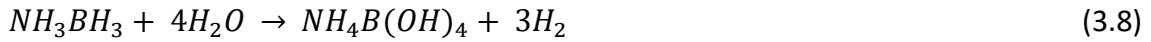
Asit katalizörler varlığında AB'nin hidrolizinin aydınlatılması adına, Dowex (sülfonik asit fonksiyonel grupları), Amberlyst (sülfonik asit fonksiyonel grupları), Nafyon (sülfonik asit fonksiyonel grupları), H-Zeolit (Si-OH fonksiyonel grupları) ve karboksilik asit (karbon dioksit) kullanımı üzerine çalışmalar literatürde bulunmaktadır[2].

Bazik çözeltilerde ($pH > 7$) H_2 üretiminin gerçekleşebilmesi için katalizörlerin kullanımı gerekmektedir. AB moleküllerinin hidroliz esnasında etkileştiği su molekülleri sayısına bağlı olarak ortamda yan ürün olarak borat anyonu (BO_2^-), borik asit (H_3BO_3) ya da tetrahidroksiborat anyonu ($B(OH)_4^-$) oluşmaktadır [4]. Ayrıca yapılan pek çok çalışmaya rağmen hidroliz reaksiyonuna katılan gerçek su miktarı tam olarak belirlenememiştir.

Denge reaksiyonlarına ve varsayılan ürünlere bağlı olarak, AB'nin hidrolizi için gerekli stokiometrik su miktarı 2 ila 4 mol arasında değişim göstermektedir. Ayrıca üç farklı reaksiyona ait eşitlikler aşağıda verilmektedir [54], [55], [56]:

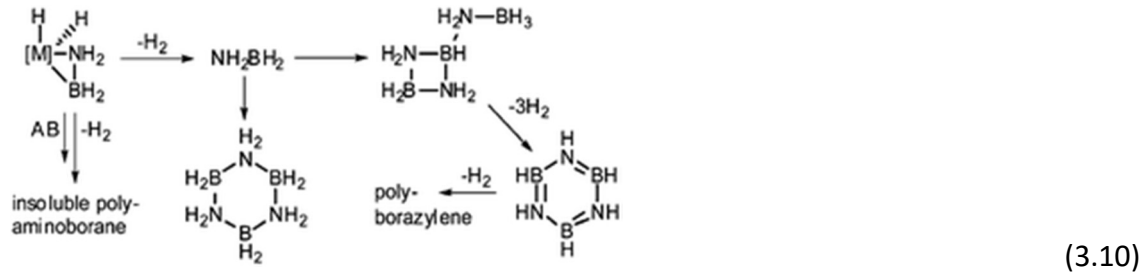


Yukarıdaki hidroliz denklemleri incelendiğinde, üç farklı reaksiyon için H₂ yoğunluğu % ağı. 5.9, % ağı. 7.1 ve % ağı. 9 olmaktadır. AB'nin ise suda çözünürlüğü % ağı. 26 olup, bu çözünürlük oranında yaklaşık olarak 4.9 mol H₂O 1 mol AB'yi çözmekte yani çözeltinin H₂ yoğunluğu % ağı. 5.1'e karşılık gelmektedir [57]. Farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilen çalışmalarda, yüksek konsantrasyon (% ağı. 15 AB) çözeltilerin hidrolizinde önemli miktarda gaz NH₃ oluştuğu raporlanmıştır [52], [58], [59]. Mohajeri vd. hidroliz yan ürünlerini X-ışınımı kırılımı ile analiz ettiklerinde nihai yan ürünün tek fazlı borik asit (H₃BO₃) olduğunu tespit etmişlerdir [59]. Ayrıca reaksiyonda aşırı su B-N-O-H bağları oluşturarak toksik NH₃ gazının tutulmasını sağlar [52]:



AB çözeltilerinin hidrolizinde soy metal, soy olmayan metal, destekli gibi pek çok heterojen katalizör kullanımı üzerine çalışma gerçekleştirilmektedir. Soy metaller içerisinde en iyi performansı Pt içerikli katalizörlerin (Pt-C, PtO₂, Pt siyahı, K₂PtCl₄ vb.) verdiği raporlanmıştır. Ayrıca; düşük parçacık boyutu ve homojen yüzey dağılımının performans üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Soy metallerin yanı sıra, düşük maliyet ve yüksek hidroliz performansları ile kobalt (Co), nikel (Ni) gibi soy olmayan metaller ön plana çıkmaktadırlar. Ayrıca, Co ve Ni varlığında gerçekleşen AB hidroliz gaz faz ürünlerinin kütle spektrumu gerçekleştirildiğinde, elde edilen gazın saf H₂ olduğu ve NH_{3(g)} içermediği belirtilmiştir [1], [2]. Enerji sistemlerinde oluşan NH_{3(g)} fosforik asit, filtrasyon gibi sistemler geliştirilebilir [58].

Organik çözücü ortamında, dışarıdan ısı verilmeksizin metal kompleksler varlığında AB'nin bozunması ile H₂ üretimi gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon yan ürünü olarak oluşan aminoboran (NH₂BH₂), siklik ara maddelere oligomerleşmekte veya dehidroprimeriasyona ile poliborazilene dönüşmektedir (Eş. 3.10)) [1], [36], [60], [61].



Organik çözücü ortamında (THF, dioksan vb.) gerçekleştirilen H₂ üretim çalışmalarında; soy metallerin [35], [62], [63] yanı sıra, uygun maliyetli geçiş metali [6], [64] temelli metal komplekslerde kullanılmıştır. Geçiş metal kompleksleri geliştirilerek, yüksek etkinliğe sahip ve düşük maliyetli katalitik malzemeler geliştirilmiştir [3].

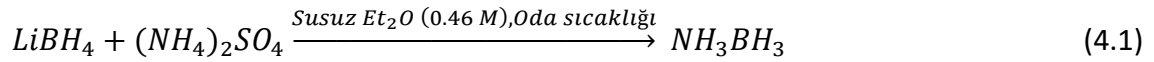
İyonik sıvı ortamında AB'nin DADB'a ya bozunması sonucu H₂ üretimi gerçekleşmektedir. İyonik sıvılardaki gelişmiş ısı transferi sebebiyle DADB'nin ortamda kararlı olmakta ve başka bir bileşiğe dönüşmemektedir [38], [39]. Fakat reaksiyon ortamında DADB oluşumu, diğer ara maddeler ile etkileşerek çeşitli dehidrojenasyon adımlarının hızlarını etkilemektedir. İyonik sıvı ortamında AB'nin bozunması, termoliz reaksiyonuna benzer mekanizma ile gerçekleşmektedir. Sıvı ortam, sistem kapasitesine ekstra ağırlık katmasına rağmen son dekompozisyon ürünlerinin nakliyesi katı hal bozunma sonrasında elde edilen toksik ürünlere oranla çok daha kolay olmaktadır [22], [3].

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

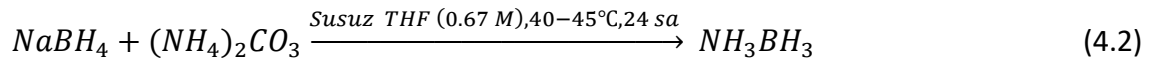
4.1 Amonyum Boran Sentezi

Daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalar incelendiğinde, AB genellikle amonyum tuzlarının (klorür, sülfat vb.) metatezi ya da $\text{NH}_3(\text{g})$ ve B_2H_6 (ya da $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$) direk reaksiyonları ile laboratuvar ölçekli olarak sentezlenmektedir [1].

Shore ve Parry, NH_4Cl veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve dietil eter sıvı karışımının içerisine LiBH_4 ekleyerek oda sıcaklığında % 45 verimle AB sentezlemişlerdir (Eş. 4.1) [8], [65].

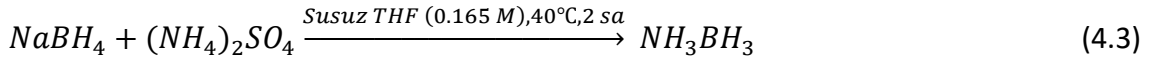


Parry'nin çalışmalarına dayanarak, Geanangel ve ekip arkadaşları 45°C'de susuz THF ortamında NaBH_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 24 saat gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda %80 verimle AB sentezlemişlerdir (Eş. 4.2) [66].

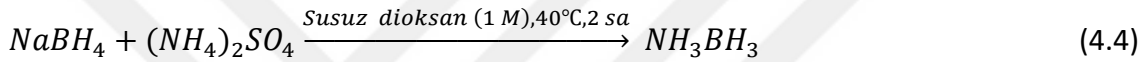


Bununla beraber, NaBH_4 ve amonyum tuzları THF, dietileter gibi eter bazlı çözücülerde eser miktarda çözünmektedir. Bu sebeple, birincil metatesiz ürünü olan amonyum borhidrür (ABH) , bozunarak siklotriborazan (CTB) safsızlığına dönüşen ve dikkate değer miktarlarda DABD oluşturmak üzere AB ile reaksiyona girdiği söylenmektedir [67].

Seyreltik reaksiyon koşullarının (0.165 M NaBH₄, THF) incelenmesi için Ramachandran vd. Geanangel prosedürünü geliştirerek %98 saflıkta % 96 verimle AB sentezlemiştir (Eş. 4.3) [52].



Sentez sonrası çözücünün geri kazanımı ile tekrar kullanılabilmesine rağmen, düşük seyreltme sebebiyle prosedürün büyük ölçekli olarak kullanılması uygun değildir. Susuz dioksan kullanımı ile reaksiyon yüksek konsantrasyonlarda (1 M NaBH₄, dioksan) %95 verim (%98 saflık) ile sentez gerçekleştirilmiş (Eş. 4.4) ve seyreltik reaksiyon ortamının sağlanması problemi ortadan kaldırılmıştır; fakat dioksanın kanserojenik bir madde olması çok büyük bir problem olmaktadır [1].



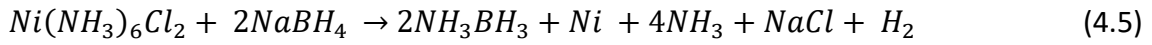
Ramachandran ve Gargare, NaBH₄ ve amonyum formatı dioksan (1M) içerisinde reaksiyona girmesi sonucunda yüksek saflıkta (% ≥ 98) ve verimle (% ≥ 95) AB sentezlemiştir [52].

Literatürde, NaBH₄ ve amonyum tuzlarının THF ve dioksan ortamında reaksiyonları sistematik olarak incelenmiştir. 40°C’de amonyum sülfat ya da amonyum format tuzu ve THF kullanıldığında yüksek verim (%96) ile AB sentezlendiği raporlanmıştır. Bu koşullar altında yüksek saflıkta ve verimde sentezin gerçekleşebilmesi için en önemli faktör düşük konsantrasyonda reaktant kullanımı olduğu belirtilmiştir.

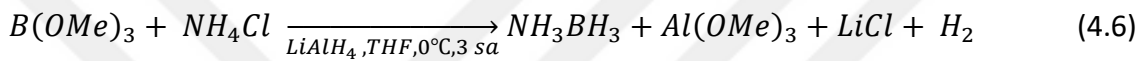
Metatesiz reaksiyonu, Heldebrant ve vd. tercih etmiş oldukları gibi sıvı NH₃ içerisinde de gerçekleştirilebilir. Sıvı NH₃ içerisinde NH₄X ve MBH₄ tuzlarının (M=Na, Li; X= Cl, F) metatesizi esnasında amonyum bor hidrür (NH₄BH₄, ABH) oluşmaktadır. ABH’nin bozunarak AB’ye dönüştürülmesi için sıvı NH₃’ün farklı bir organik eter ile değiştirilmesi gerekmektedir [45] .

AB sentezinde, amonyum tuzlarına alternatif olarak farklı malzemeler kullanılabilmesinin incelenmesi amacıyla; Chen vd. yapmış oldukları çalışmalarında

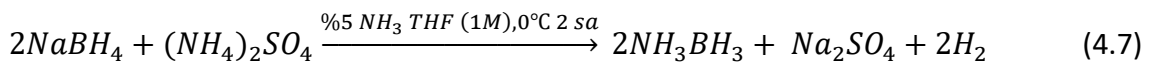
NaBH₄: Ni(NH₃)₆Cl₂=2:1 M oranında ve farklı organik çözücüler kullanarak yüksek saflıkta (% 99) AB sentezi gerçekleştirmişlerdir (Eş. 4.5) [22] .



2012 yılında Ramachandran %90 verim ve %99 saflık ile trimetil borat kullanarak tek kademe prosedürü ile AB sentezini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada hidrür olarak LiAlH₄ kullanılmıştır (Eş. 4.6) [68]. Piroforik LiAlH₄'ün hidrür kaynağı olarak kullanılması durumunda reaksiyon ortamının tamamıyla susuz olması gerekmektedir. Bununla beraber, yer değiştirme yaklaşımında ortam kesinlikle susuz olup kıvılcımlanan reaktifler kullanılmaktadır. Bu şartlarda üretim büyük ölçekli üretimlerde dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.



Büyük ölçekli üretim amacıyla Ramachandran ve ekibi (2016) birebir oranda NaBH₄ ve (NH₄)₂SO₄'ü amonyaklanmış THF içerisinde 0 °C'de ve 4 saat reaksiyona sokarak %77 verim ve %98 saflıkta AB sentezlemişlerdir (Eş. 4.7). Proses içerisinde NH₃ kullanarak THF içerisinde NaBH₄ ve amonyum tuzlarının çözünürlüğünün artırılması ve reaksiyon esnasında oluşan DADB'nin AB'ye bozunmasını amaçlamışlardır. Ayrıca yapmış oldukları çalışmada, farklı amonyum tuzlarının etkisini incelediklerinde, en yüksek verimliliğin (NH₄)₂SO₄ tuzunda elde etmişlerdir. Amonyum asetat, florür ve format tuzları yüksek verimlilik fakat düşük saflık sağlamıştır. Buna karşın bisülfat ve klorür tuzlarının verimliliğinin düşük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, amonyum bikarbonat ve karbonat tuzları kullanıldığında reaksiyon ortamının köpüklenmesine neden olarak, karıştırılması ve filtrasyon aşamasında güçlüklerle sebep açtığını raporlamışlardır [17].



Kantürk vd. (2013) yılında amonyum tuzları ve SBH'ın tuz metatez reaksiyonu ile farklı sıcaklık (20-40°C) gerçekleştirmiş oldukları çalışmada (NH₄)₂SO₄ ve SBH'ın 40°C sıcaklıkta THF varlığında %98 saflık ve %92.18 verim ile sentezlemişlerdir [69].

H₂ depolama da ön plana çıkan AB sentezi ile ilgili gerçekleştirilmiş çalışmalar Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4. 1 Literatürde mevcut amonyum boran sentez çalışmaları [17]

Reaksiyon Tipi	Kaynak		Reaksiyon koşulları		Verim, %	Safılık, %	Kaynakça
	NH ₃	BH ₃	Sıcaklık ve Süre	Çözücü, M			
Metatez	(NH ₄) ₂ SO ₄	LiBH ₄	Oda sıcaklığı	Susuz EtO ₂ (0.46 M)	45	-	[8], [65]
	(NH ₄) ₂ CO ₃	NaBH ₄	40-45°C, 24 sa	Susuz THF (0.67 M)	80	-	[66]
	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaBH ₄	40°C, 2 sa	Susuz THF (0.17 M)	96	>98	[52]
	(NH ₄) ₂ HCO ₂	NaBH ₄	40°C, 2 sa	Susuz dioksan (1 M)	95	>98	[52]
	(NH ₄) ₂ Cl	NaBH ₄	-78°C, 2 sa, oda sıcaklığı, 2 sa	Sıvı NH ₃ ve susuz THF (0.74-1.9 M)	99	99	[45]
	(NH ₄) ₂ Cl	B(OMe) ₃ , LiAlH ₄	0°C, 3 sa	Susuz THF (0.13 M)	90	>99	[68]
	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaBH ₄	0°C, 2 sa, oda sıcaklığı, 8 sa	% 5 NH ₃ içerikli THF (1M)	92	>98	[17]
	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaBH ₄	40°C, 2 sa	Susuz THF (0.17 M)	92.18	98	[69]

Çizelge 4. 1 Literatürde mevcut amonyum boran sentez çalışmaları (devam) [17]

Reaksiyon Tipi	Kaynak		Reaksiyon koşulları		Verim, %	Saflık, %	Kaynakça
	NH ₃	BH ₃	Sıcaklık ve Süre	Çözücü, M			
Yerdeğiştirme	NH ₃	(CH ₃) ₂ O:BH ₃	-78°C	Dimetil eter	70	-	[8], [65]
	NH ₃	THF:BH ₃	-78°C	THF (1 M)	50	-	[19]
	NH ₃	B ₂ H ₆	-63°C, 1 sa	Monoglim (0.05 M)	68-76	-	[15]
	NH ₃	(CH ₃) ₂ S:BH ₃	-20°C, 0.3 sa, 20°C, 24 sa	Susuz EtO ₂	86	-	[21]
	NH ₃	(CH ₃) ₂ S:BH ₃	Oda sıcaklığı	Susuz toluen (2M)	94	>93	[22]
	NH ₃	DMA:BH ₃	Oda sıcaklığı	Susuz toluen (3M)	91	>95	[22]
	NH ₃	B ₂ H ₆	(-78°C)- oda sıcaklığı, 20 sa	Susuz THF (0.36 M)	92	90-95	[24]
Bozunma	[H ₂ B(NH ₃) ₂]BH ₄		Oda sıcaklığı	NH ₄ Cl içerikli susuz EtO ₂ ve NH ₃	80	-	[8], [65]
	[H ₂ B(NH ₃) ₂]BH ₄		25°C, 40 sa	Diglim içerikli kstalitik diboran (0.12 M)	80-91-	-	[20]

4.2 Amonyum Borandan Hidroliz Reaksiyonu ile Hidrojen Üretimi

AB'den hidroliz reaksiyonu ile H_2 üretiminde, soy metaller [5-6], soy-olmayan metalleri [7-8], asitler ve bazlar [9-10], desteklenmiş katalizörler [11] gibi pek çok katalitik malzeme üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Soy metaller hidroliz reaksiyonları için yüksek aktiviteye sahip olmalarına rağmen, maden piyasasında yüksek maliyetlerle temin edilebildiklerinden, H_2 üretim sistemlerinin maliyetini arttırmaktadır [12]. Düşük maliyetli katalizör, ılımlı AB hidroliz reaksiyonu koşulları ve yüksek hidrojen üretim hızı, taşınabilir hidrojen enerji sistemlerinin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması için ümit olmaktadır. Yüksek maliyet sistemin ticaretleşmesi ve kolay ulaşılabilir olmasını engellediğinden, Co, Cu, Ni gibi soy-olmayan metallerin AB hidroliz sistemlerinde katalizör olarak kullanılması ilgi çeken bir konu olmaktadır [70].

Soy-olmayan metaller içerisinde Co içerikli katalizörler, yapısal elektron dağılımları reaksiyon için yüksek miktarda aktif bölge sağlamaktadır [71]. Yapılan çalışmalar ışığında, metal katalizörlerin yüzeylerinde CoO, Co_3O_4 , NiO, CuO ve Cu_3O_4 gibi oksit formaların olması önerilmektedir. Ayrıca katalizör olarak kullanılan metal oksit fazların kristalinitesi ve morfolojik yapısının katalizör aktivitesi üzerinde büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir [72].

Damjanović vd. Co_3O_4 metal oksit formun, CoO formdan katalitik olarak çok daha aktif olduğunu söylemektedirler [73]. Metal oksitler içerisinde, nikel ve bakır oksitler hidroliz reaksiyonu esnasında kolayca kümeleşmeleri sebebiyle daha düşük hidrojen üretim hızı ve aktifliği sergilemektedirler [74].

Son zamanlarda, çok farklı çeşitlerde bimetalik katalizörler AB hidrolizinde kullanılmış ve ikinci elementin eklenmesiyle monometalik parçacıkların katalitik etkilerindeki değişimi incelenmiştir. Günümüze kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde, Ni@Ru çekirdek-küre [75], Ni-Ru alaşım nanoparçacıkları [23], $\gamma-Al_2O_3$ destekli RuCo ve RuCu [76], grafen destekli RuCu [77], $Cu_{0.2}Ni_{0.8}/MCM-41$ [78], Ni/Pt içiboş nanoküreler [79], Pt-Ni [80], [81] PAN/Ag/Pd kompozit nanofiberler [82], Pt-M (M = Fe, Co, Ni) nanoparçacıklar [83], Au-Co [84], Fe-Co [85], Au-Ni [86], Fe-Ni [87] gibi bimetalik katalizörlerin AB'nin hidrolizinde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Metaller arası sinerjistik etkileşim sebebiyle çok metalli katalizörlerin performansları gelişmekte ve monometal katalizörlerden çok daha yüksek

hidrojen üretim hızlarına ulaşılabilir [88], [89]. Yan vd. amorf ve homojen dağılıma sahip Co nanoparçacıkları yerinde indirgeme yöntemi ile oda sıcaklığında sentezlemişler ve sulu AB çözeltisinin hidrolizinde yüksek aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir [70].

Kandilindi vd. ilk sıra geçiş metalleri olan Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} AB hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullandıklarında katalitik olarak yüksek aktivitede olduklarını belirlemişlerdir [90]. Bir sonraki araştırmalarında Cu nanoparçacıklar, $\text{Cu@Cu}_2\text{O}$ çekirdek kabuk yapı ve Cu_2O parçacıkları hazırlamışlardır. Çalışmaları sonucunda $\text{Cu@Cu}_2\text{O}$ çekirdek kabuk yapı ve Cu_2O parçacıklar, saf Cu nanoparçacıkları ile karşılaştırıldıklarında; daha yüksek aktiviteli, tekrar kullanılabilirlik, uzun stabilite süresine sahip olduğunu ve bu özellikleri yanı sıra düşük maliyeti ile AB'den hidrojen üretimi için ilk sıra geçiş metallerinin oksit formların kullanımının avantajlı olduğunu söylemektedirler [91].

CuCo gibi bimetalik katalizörler, monometalik katalizörlerle karşılaştırıldığında daha yüksek aktiviteye sahiptirler. Monometalik katalizörlerde gerçekleşen topaklaşma ve kümeleşmeler sebebiyle katalitik aktivitelerinde yüksek düşüş olmaktadır. Bu problemi çözmek amacıyla monometalik katalizörler yerine metal hibrid katalizörlerin hazırlanması aktiviteyi geliştirilmek adına pek çok proste kullanılan tekniklerden biridir [92]. $\text{Cu/Co}_3\text{O}_4$ nanoparçacıkların varlığında AB hidrolizi ile H_2 üretimi literatürde mevcuttur [93].

Yan vd. (2012), tek basamaklı yerinde indirgeme yöntemi ile hazırlamış oldukları grafen-CuCo hibrid katalizörün AB'den H_2 üretim aktivitesini $9.18 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ katalizör TOF değerine sahip olduğunu belirlemişlerdir [94].

Akdim vd. (2013) sentezlemiş oldukları CoCu katalizör varlığında AB'nin hidrolizinin sıfırıncı dereceden olup $60.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aktivasyon enerjisi ile gerçekleştiğini söylemektedirler. Cu elektronik yapısı ile az da olsa kümeleşmeye neden olsada saf Co parçacıklarına nazaran CoCu bimetalik parçacıkların AB hidrolizi için daha yüksek aktivite sağladığını söylemektedirler. Ni köpük üzerine yükledikleri CoCu katalizörün aktif yüzeylerinin bir kısmının Ni köpük üzerinde olduğundan CoCu bimetalik katalizörden daha düşük aktivitede olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Sadece Co veya Cu'yu Ni köpük

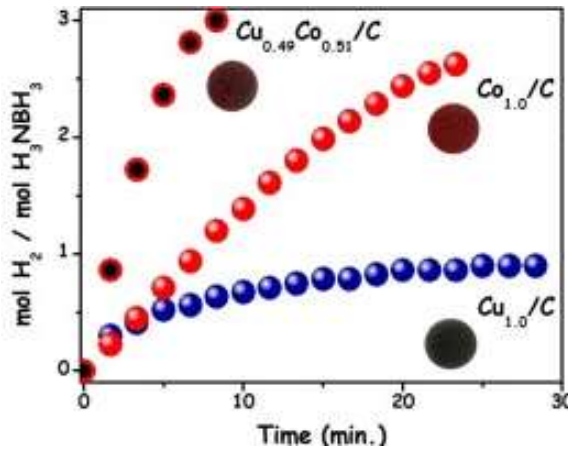
üzerine yüklediklerinde ise Co/Ni köpük katalizörün Cu/Ni katalizörden daha düşük aktivitede olduğunu görmüşlerdir [49].

Lu vd. (2013) hazırlamış oldukları manyetik karakterli $\text{Cu}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}$ nanoalaşım AB'nin H_2 üretimi 43.2 kJ.mol^{-1} aktivasyon enerjisi ve 8 defa tekrarlanabilirliği iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu söylemektedirler [95].

Wang vd. (2015) gözenekli karbon üzerine emdirilmiş $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ nanoparçacıklarını kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan katalitik malzemeyi AB hidrolizinde kullandıklarında $2960 \text{ ml.dk}^{-1}.\text{g}^{-1}$ hidrojen üretim hızına ve 41.7 kJ.mol^{-1} aktivasyon enerjisine sahip olduğunu tespit etmişlerdir [96].

Zhang vd. (2015) AB hidrolizinde yüksek aktiviteye sahip Cu@CoNi trimetalik çekirdek kabuk nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Trimetalik katalizör varlığında $7340.80 \text{ ml.dk}^{-1}.\text{g}^{-1}$ hidrojen üretim hızına ve $36.08 \text{ kJ.mol}^{-1}$ aktivasyon enerjisine sahip olduğunu belirlemişlerdir [97].

Ge vd. (2016) silika kaplanmış Pt katkılı CoCu katalizörü AB'nin hidrolizi ile H_2 üretimi amacıyla hazırlamışlardır. Pt katkısının, katalizörün bimetalik formundan daha yüksek aktiviteye sahip olmasını sağladığını tespit etmişlerdir [98].



Şekil 4. 1 Co, Cu ve CoCu katalizörler varlığında amonyum boranın hidrolizi [99]

Bulut vd. (2016) karbon üzerine dağıtılmış CoCu nanoparçacıklar sentezlemişler ve bu katalitik maddeyi karbon üzerine yükleyerek AB hidroliz reaksiyonunda kullanmışlardır [99]. Gerçekleştirmiş oldukları çalışma sonucu, Co ve Cu'nun optimum oranını

$\text{Cu}_{0.49}\text{Co}_{0.51}/\text{C}$ olduğunu, AB hidrolizi için katalizörün 10 defa tekrar kullanılabilildiğini, TOF değerinin 2700 sa^{-1} olduğunu ve aktivasyon enerjisinin ise 51.9 kJ.mol^{-1} raporlamışlardır.

Wang vd. (2016) üç boyutlu $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ katalizörleri AB'den H_2 üretiminde kullanmak amacıyla sentezlemişlerdir. Kabuk-gövde nanotel morfolojisindeki katalizör varlığında, AB'nin hidrolizinin aktivasyon enerjisini 44.3 kJ.mol^{-1} ve TOF değerini $39.72 \text{ H}_2 \text{ mol} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{metal mol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [100].

Ke vd. (2016) Ag-Co/PAMAM nanoparçacıkları kompleks oluşumu-indirgeme yöntemi ile sentezmişlerdir. AB hidrolizi için gerçekleştirmiş oldukları araştırmada başlangıç TOF değerini $15.84 \text{ H}_2 \text{ mol} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{metal mol}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisini $35.66 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [101].

Kantürk Figen ve Coşkuner (2013) sol-jel yöntemi ile hazırlamış oldukları CoB katalizör varlığında 0.12 M AB çözeltisinin 60°C ve 750 rpm koşulları altında H_2 üretim hızını $2.90 \text{ H}_2 \text{ l.dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ kat olarak raporlamışlardır. Amorf fazlı CoB katalizör varlığında hidroliz reaksiyonu 0. derece kinetik model için aktivasyon enerjisini $57.19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [102].

Kantürk Figen vd. (2013) gerçekleştirmiş oldukları çalışmada amorf fazlı CoB katalizör varlığında 60°C 'de gerçekleştirdikleri AB hidrolizi araştırmalarında 60°C 'deki H_2 üretim hızını $1.8 \text{ H}_2 \text{ l.dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ kat, aktivasyon enerjisini 0. derece reaksiyon kinetiği için $54.89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve L-H kinetik modeli için $69.99 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğunu tespit etmişlerdir [69].

Coşkuner Filiz ve Kantürk Figen (2016) metal yüklü nanofiberleri sentezlemişler ve 0.12 M AB çözeltisinin hidrolizi ile H_2 üretimini 60°C 'de incelemişlerdir. Deneysel araştırmaları sonucunda; reaksiyon hızını $2.3 \text{ H}_2 \text{ l.dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ kat (Co-NF), $0.2 \text{ H}_2 \text{ l.dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ kat (Ni-NF), ve $0.17 \text{ H}_2 \text{ l.dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ kat (Cu-NF) ve aktivasyon enerjisini $41.59 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Co-NF), $35.54 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ni-NF) ve $36.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Cu-NF) olduğunu belirtmişlerdir [103].

Yao vd. (2017), araştırmalarında AB hidrolizi için PtRu, PtAu gibi Pt ve Ni bazlı alaşım katalizörler hazırlamışlardır. Monometal kullanımından ise alaşım katalizörlerin kullanımının H_2 üretim kinetiğini hızlandırdığı ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerini geliştirdiğini söylemektedirler.

Farklı katalizörler varlığında AB'nin hidrolizine ilişkin literatür çalışmaları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2 Literatürde mevcut amonyum boran hidroliz çalışmaları

Katalizör	E_a , kJ.mol^{-1}	Kaynak	Katalizör	E_a , kJ.mol^{-1}	Kaynak
Ru	76 ± 0.1	[104]	P(AMPS)-Cu	48.8	[105]
NiAg alaşımları	51.5	[106]	P(AMPS)-Ni	52.8	[105]
Co/Y- Al_2O_3	62	[107]	P(AMPS)-Co	47.7	[105]
Ni	70.31	[81]	Ni@Ru çekirdek-küre	43.99	[23]
$\text{Ni}_{0.99}\text{Pt}_{0.01}$	49.3		$\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}$ alaşım	43.22	[95]
$\text{Ni}_{0.97}\text{Pt}_{0.03}$ içi boş küre	57		Cu@CoNi çekirdek-küre	36.08	[97]
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}/\text{MCM-41}$	38	[78]	Cu@CoNi çekirdek-küre/rGO kompozit	35.65	[97]

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar deneyler öncesi herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamış olup geldikleri saflıkta kullanılmışlardır.

B-N bileşiğinin sentezlenmesi aşamasında; sodyum borhidür (NaBH_4 , Sigma-Aldrich), amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Embay, % 98) ve tetrahidrofuran ($(\text{CH}_2)_4\text{O}$, Merck, % 99) kullanılmıştır.

% 97 saflıktaki Aldrich marka amonyum boran bileşiği (NH_3BH_3) referans malzeme olarak kullanılmıştır.

Kobalt(II)klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %97), nikel(II)klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, >%98), bakır(II)klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, %97), rodyum(II)klorür trihidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck, %38 Rh), paladyum(II)klorür (PdCl_2 , Merck, %59 Pd), heksakloro platinik(IV) asit heksahidrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %40 Pt), rutenyum(III)klorür hidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck), gümüş nitrat (AgNO_3 , Merck, ekstra saf), sitrik asit mono hidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck) katalizör sentezinde kullanılmıştır.

5.2 Ekipmanlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlara ait bilgiler Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar

Ekipman	Marka	Kullanım Amacı
Ultra Ses Probu	Bandelin Sonoplus Hd20701	B-N bileşiği sentezi
Sıcaklık kontrollü su banyosu	PolyScience	Sıcaklık kontrolü
Döner buharlaştırıcı	Buchi	Çözücüden ayırma ve saflaştırma
Vakum etüvü	Nüve Ev018	Çözücülerin uzaklaştırılması ve kurutulması
Sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı	Wisestir Msh-20d	Katalizör sentezi ve H ₂ üretimi
İnkübatör	Nüve	Katalizör sentezi
Yüksek sıcaklık fırını	Protherm	Katalizör sentezi

5.3 Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında sentezlenen numunelerin karakterizasyonu aşağıdaki enstrümantel analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- **X-ışınları difraktometresi (XRD):** Numunelerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler, alüminyum numune kabında pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasına dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. Analizler 0.01 2 θ° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasında numunelerin kristal fazları X'Pert HightScore Plus programı ile analiz edilmiş, Scherrer-Debye denklemi ile parçacık boyutları hesaplanmıştır (Eş. 5.1).

$$D_p = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte D_p parçacık boyutu (nm), λ X-ışını dalga boyu (0.1542 nm), β (°) ve θ (°) ifade etmektedir.

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR):** Numunelerin yapısında bulunan kimyasal bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler FT-IR analizi ile tanımlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları Perkin Elmer Spectrum One marka spektroskopi cihazında, 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ATR yöntemi kullanılarak ve dört tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.
- **Raman Spektroskopisi:** Numunelerin yapısında bulunan kimyasal bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler Raman analizi ile tanımlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları Perkin Elmer Raman Station 400F marka spektroskopi cihazında, 3280-250 cm^{-1} dalga sayısı aralığında dört tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.
- **Brunauer–Emmett–Teller Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET):** Numunelerin yüzey alanları, Quantachrome, Autosorb-1 marka BET cihazında belirlenmiştir. 180°C’de 3 saat’lik gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok noktalı BET yüzey alanları ölçülmüştür.
- **Taramalı Elektron Mikroskopu/ Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM/EDS):** Deneysel çalışmalarda elde edilen numunelerin mikro yapıları ve içerikleri CamScan marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Monometal oksit katalizörler. Numuneler, yapışkan karbon bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve altın (Au) ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra analiz için hazır hale gelmiştir.
- **X-Işınları Flüoresans Spektrometresi (XRF):** Numunelerin kantitatif elementel analizleri Minipal4 marka XRF cihazıyla belirlenmiştir. Numunelerin elementel bileşim analizi ‘Standartless Software’ programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- **İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES):** Numunelerin kantitatif elementel analizleri Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV marka spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinden mikro dalga tekniği kullanılarak asidik ortamda HNO_3 ve HCl ’in 1:3 oranında kullanılması ile çözümlendirmeye tabi tutulmuştur. Analizler 15 l.dk⁻¹ plazma akış hızında, 0.2 l.dk⁻¹

taşıyıcı gaz akış hızında ve 1300 W plazma gücünde gerçekleştirilmiştir. Her numune üç paralel olacak şekilde hazırlanmış ve üç kez okuma yapılarak elde edilen sonuçların ortalaması alınarak % bileşim değerleri hesaplanmıştır.

5.4 Deneysel Yöntem

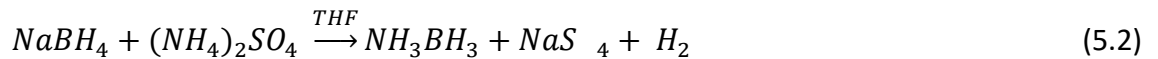
“Hidrojen Depolama Ortamı Olarak B-N Bileşiklerinden Amonyum Boran Sentezlenmesi ve Hidrojen Üretim Özelliklerinin İncelenmesi” başlığı altında gerçekleştirilen tez çalışmasında deneysel yöntem altı ana aşamadan oluşmaktadır.

1. Amonyum boranın sentezlenmesi ve karakterizasyonu
2. Farklı bileşimdeki heterojen katalizörlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu
3. AB'den katalizör varlığında H₂ üretiminin incelenmesi
4. AB'den katalizör varlığında H₂ üretimi reaksiyon kinetiğinin incelenmesi
5. Katalizörlerin performanslarının değerlendirilmesi
6. H₂ üretimi için optimum koşulların belirlenmesi

5.4.1 Amonyum Boranın Sentezlenmesi

B-N bileşiklerinin sentezlenmesinde ticari olarak uygulanabilirliği yüksek, düşük maliyetli ve yüksek verimli üretim prosesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, B-N bileşiklerinin sentezlenmesi aşamasında farklı sıcaklık (T) ve süre (t) etkisi incelenerek ultra-ses destekli metatez reaksiyon mekanizması aydınlatılmış ve en uygun sentez parametreleri belirlenmiştir.

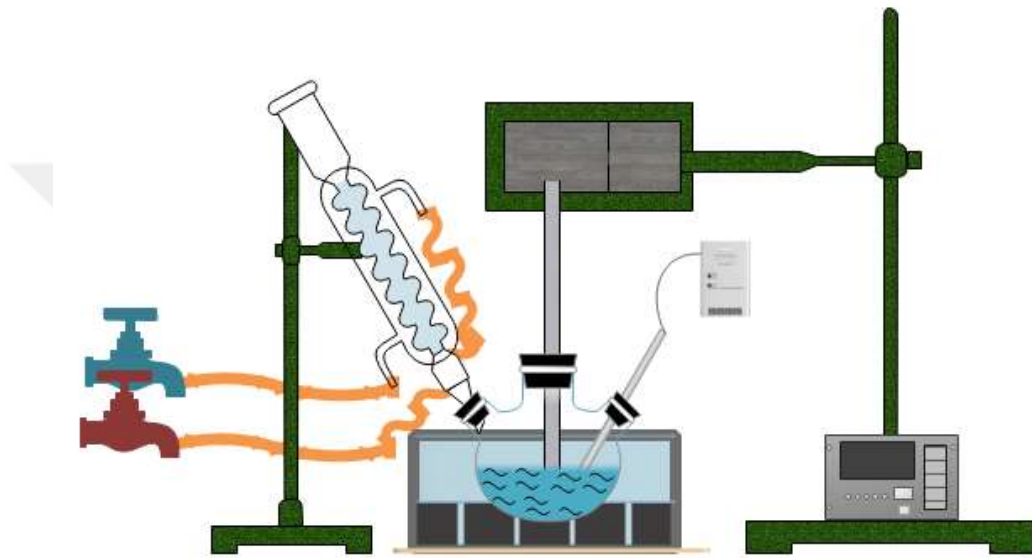
B-N bileşikleri içerisinde yüksek H₂ içeriği (% ağı. 19.6), zehirli olmaması, nem ile temasında kararlı olması ve bozulmaması sebebiyle NH₃BH₃'ün sentezlenmesine karar verilmiştir. AB sentezi için ultra-ses destekli metatez reaksiyonu tercih edilmiştir. AB sentezine ait reaksiyon denklemi Eş. 5.2'de verildiği şekilde gerçekleşmektedir.



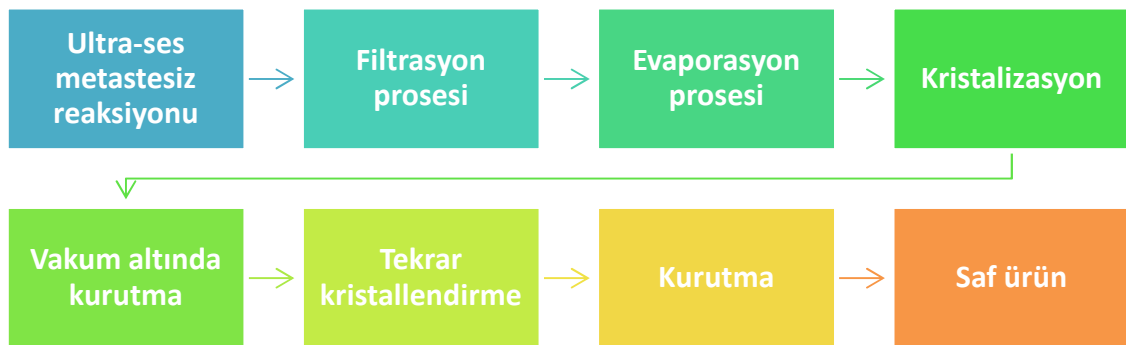
AB sentezinde, bor kaynağı olarak NaBH₄ (SBH) ve amonyum tuzu olarak ise (NH₄)₂SO₄ (AS) tuzu tercih edilmiştir. Bor kaynağı olarak NaBH₄'ün tercih edilmesinin amacı, diğer

bor hidrürler ile karşılaştırıldığında daha yüksek indirgenebilirliği sebebiyle etkin reaksiyona girmesi ve daha ekonomik olmasıdır.

SBH ve AS bileşikler THF ortamında farklı sentez sıcaklığı (20 °C, 40 °C ve 60 °C) ve sürelerinde (40 dk, 80 dk, 120dk ve 160 dk), % 94, % 100 ve % 106 SBH oranında ve çözücü miktarında (100 ml, 200 ml ve 300 ml) ultra-ses destekli metatez reaksiyonuna tabi tutulmuşlardır. AB sentezlenmesinde izlenen prosedür aşağıdaki akış şemasında ayrıntılı olarak verilmektedir (Şekil 5.1 ve 5.2).



Şekil 5. 1 Ultra-ses destekli metatez reaksiyon sistemi



Şekil 5. 2 Ultra-ses destekli metatez yöntemi ile amonyum boran sentezlenmesi
Bandelin marka ultrases probu kullanılarak reaksiyon belirlenen süre ve sıcaklıklarda kriyostat su banyosu ile sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona girmemiş bileşikler filtrasyon ile üründen ayrılmıştır. Ürün, 55 °C’de vakum altında evaporasyon

işlemine tabi tutularak çözücünden ayrılmıştır. Ürün, THF varlığında kristalize edilerek vakum koşulları altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Numune THF varlığında tekrar kristallendirme prosesine tabi tutulmuştur. Son basamakta ürün içerisinde uçucu bileşenin tamamıyla uzaklaştırılması amacıyla üç farklı koşul altında; (i) oda sıcaklığında atmosferik koşullar altında kurutma işlemi, (ii) vakum altında 55 °C’de kurutma işlemi ve (iii) vakum altında 70 °C’de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonrasında beyaz renkli olarak elde edilen numuneler toz yapıda olup karakterizasyonlar için hazır haldedir.

5.4.2 Farklı Bileşimdeki Heterojen Katalizörlerin Sentezlenmesi

AB’den H₂ üretim özelliklerinin incelenmesi amacıyla yüksek H₂ üretim etkinliğine sahip, ekonomik ve tekrar kullanılabilirliği yüksek katalizörlerin hazırlanması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda 18 adet farklı içeriğe sahip heterojen katalizör hazırlanmıştır. Numunelerin hedeflenen içerik ve kodlamaları aşağıda Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Katalizörlerin sentezlenmesinde sol-jel prosesini takiben nitrat yakma metodu kullanılmıştır. 80 °C’de 0.25 M sulu C₆H₈O₇ çözeltisi hazırlanmış ve daha sonra içerisine metal nitrat tuzları (Co(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.6H₂O) ilave edilerek sol-jel yapı elde edilene kadar 500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmışlardır. Elde edilen jel kıvamlı numune öncelikle 110°C’de bir gece kurutulmuştur. Elde edilen numuneler daha sonra oksijen atmosferi altında 450°C’de 4 saat nitrat yakma işlemine tabi tutulmuştur. Sentezler sonrası elde edilen siyah renkli toz haldeki numuneler havanda öğütülerek parçacık büyüklükleri homojenleştirilmiş ve 250 µm’lik elekten elenerek karakterizasyonlar için hazır hale getirilmişlerdir.

Bimetal ve trimetal içerikli heterojen katalizörlerin sentezinde aynı prosedür uygulanmış olup içerikleri Çizelge 5.2’de verilmektedir. CoCu-2 kodlu katalizör 60 °C’de 0.12 M AB çözeltisinin hidrolizinin reaksiyonu sonucunda en yüksek aktiviteye sahip olması sebebiyle, trimetal içerikli katalizörlerin hazırlanmasında temel alınmış ve üçüncü bir metalin eser miktarda kullanımı ile modifiye edilmesine karar verilmiştir.

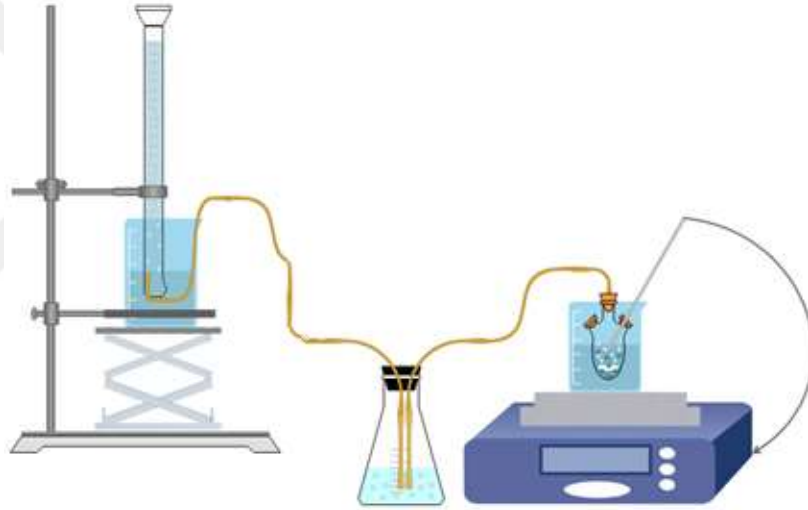
Çizelge 5. 2 Heterojen katalizörlerin hedef içerikleri ve kodlamaları

Katalizör sınıfı	Kod	Metal içeriği	Oranı (mol:mol)
Monometal	Co	Co	1
	Ni	Ni	
	Cu	Cu	
Bimetal	CoCu-1	Co:Cu	0.25:0.75
	CoCu-2		0.50:0.50
	CoCu-3		0.75:0.25
	CoNi-1	Co:Ni	0.25:0.75
	CoNi-2		0.50:0.50
	CoNi-3		0.75:0.25
	CuNi-1	Cu:Ni	0.25:0.75
	CuNi-2		0.50:0.50
	CuNi-3		0.75:0.25
Trimetal	CoCuNi	Co:Cu:Ni	0.495:0.495:0.01
	CoCuAg	Co:Cu:Ag	
	CoCuPt	Co:Cu:Pt	
	CoCuPd	Co:Cu:Pd	
	CoCuRu	Co:Cu:Ru	
	CoCuRh	Co:Cu:Rh	

5.4.3 Amonyum Borandan Hidrojen Üretiminin İncelenmesi

Farklı bileşimdeki katalizörler varlığında H_2 üretiminin incelenmesi amacıyla, sağlamış olduğu avantajlar sebebiyle hidroliz reaksiyonunda karar kılınmıştır. Bu maksatla, sentezlenen katalizörler varlığında, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (22 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) sıcaklık kontrollü olarak ve 750 rpm karıştırma koşullarında 0.12 M AB çözeltisinin hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar ışığında katalizörlerin aktivite değerlendirmeleri 60 °C reaksiyon sıcaklığı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kontrol deneyi olarak sentezlenen B-N bileşiği AB'nin aynı koşullar altında fakat katalizörsüz olarak H_2 üretim özelliği de incelenmiş ve H_2 çıkışı gözlenmemiştir.

Farklı bileşimdeki katalizör varlığında AB'den H_2 üretim sistemi Şekil 5.3'de verilmektedir. Reaksiyonlar üç boyunlu sızdırmaz cam reaktörde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 3 Hidrojen üretim sistemi

Sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılarak etkin karıştırma ve $\pm 2^\circ\text{C}$ tolerans aralığında sıcaklık kontrolü gerçekleştirilmiştir. H_2 gazının miktarı, serbest kalan H_2 gazının eşit hacimde su ile yer değiştirme prensibi kullanılarak kalibre edilmiş ölçülü mezür ile belirlenmiştir. H_2 üretim reaksiyonu kronometre ile takip edilmiş ve üretilen gaz miktarı zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Her bir deneme üç defa gerçekleştirilmiş olup, kullanılan veriler denemelerin ortalamasıdır. Bu araştırmanın bir parçası olarak gerçekleştirilen tüm AB hidroliz testlerinde, reaksiyondan üretilen gazın NH_3 içeriği $CuSO_4$ içeren şişeden geçirilerek kontrol edilmiştir [57]. Elde edilen veriler % dönüşüm ve konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir.

5.4.4 Hidrojen Üretim Kinetiğinin İncelenmesi

Hidrojen üretim kinetiğinin incelenmesi amacıyla, elde edilen hidroliz reaksiyon verileri iki farklı yaklaşımla mercek altına alınmıştır. Bu doğrultuda, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Güç modelleri (sıfırıncı, birinci ve ikinci) ve Çift Moleküllü kinetik model (Langhumiur-Hinshelwood) kullanılarak kinetik analizler gerçekleştirilmiş. Kinetik çalışmalar neticesinde, kinetik ve hidrojen üretimini etkileyen parametreler aydınlatılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan kinetik modeller hakkında ayrıntılı bilgi aşağıda verilmektedir.

Reaksiyon kinetiğinin incelenebilmesi için öncelikle reaksiyona giren limit reaktanın konsantrasyonun (C, M) bilinmesi gerekmektedir. Yapılan kinetik incelemelerde hidroliz ortamında aşırı su bulunduğundan limit reaktan AB olup, kinetik modeller AB konsantrasyonundaki değişim baz alınarak uygulanmıştır.

5.4.4.1 Güç modeli reaksiyon kinetik modelleri

Reaksiyon kinetiğinin, limit reaktan konsantrasyonundan bağımsız olduğu ya da konsantrasyon değişimi gerçekleşmesine rağmen reaksiyon hızında herhangi bir değişimin olmadığı durumlar sıfırıncı derece reaksiyon modeli olarak tanımlanmaktadır. Matematiksel olarak ifade etmek gerekirse;

$$\frac{dC_{NH_3BH_3}}{dt} = -r_{NH_3BH_3} = k \quad (5.4)$$

Kinetik modelin uygulanabilmesi için matematiksel çözümlendirmelerin yapılması gerekmektedir;

$$\int_{C_{NH_3BH_3_0}}^{C_{NH_3BH_3}} dC_{NH_3BH_3} = \int_{t_0}^t k dt \quad (5.5)$$

$$C_{NH_3BH_3_0} - C_{NH_3BH_3} = k \cdot (t - t_0) \quad (5.6)$$

$$C_{NH_3BH_3_0} - C_{NH_3BH_3} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (t - t_0) \quad (5.7)$$

Reaktanın ortamdaki başlangıç konsantrasyonu $C_{NH_3BH_3_0}$ (M) , reaksiyon hızı r (M.dk⁻¹), reaksiyon hız sabiti k (M.dk⁻¹), Arrhenius sabiti k_0 (M.dk⁻¹), reaksiyon aktivasyon enerjisi E_a (kJ.mol⁻¹), reaksiyon başlangıç süresi t_0 (dk), reaksiyon bitiş süresi t (dk), reaksiyon sıcaklığı T (K) ve gaz sabiti R (8.314 kJ.mol⁻¹.K⁻¹) olmaktadır.

Reaksiyon hızı ortamda bulunan reaktantın konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterdiğinde bu reaksiyon birinci dereceden reaksiyon olarak adlandırılmakta olup matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\frac{dC_{NH_3BH_3}}{dt} = -r_{NH_3BH_3} = k \cdot C_{NH_3BH_3} \quad (5.8)$$

$$\int_{C_{NH_3BH_3_0}}^{C_{NH_3BH_3}} \frac{dC_{NH_3BH_3}}{C_{NH_3BH_3}} = \int_{t_0}^t k dt \quad (5.9)$$

$$\ln \frac{C_{NH_3BH_3_0}}{C_{NH_3BH_3}} = k \cdot (t - t_0) \quad (5.10)$$

$$\ln \frac{C_{NH_3BH_3_0}}{C_{NH_3BH_3}} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (t - t_0) \quad (5.11)$$

Şayet ki, reaksiyon hızı ortamdaki reaktan konsantrasyonunun karesine bağlı değişim göstermekte ise ikinci dereceden reaksiyon olarak ifade edilir [108] [109]:

$$\frac{dC_{NH_3BH_3}}{dt} = -r_{NH_3BH_3} = k \cdot C_{NH_3BH_3}^2 \quad (5.12)$$

$$\int_{C_{NH_3BH_3_0}}^{C_{NH_3BH_3}} \frac{dC_{NH_3BH_3}}{C_{NH_3BH_3}^2} = \int_{t_0}^t k dt \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{C_{NH_3BH_3}} - \frac{1}{C_{NH_3BH_3_0}} = k \cdot (t - t_0) \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{C_{NH_3BH_3}} - \frac{1}{C_{NH_3BH_3_0}} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (t - t_0) \quad (5.15)$$

Reaksiyon kinetiğinde, diğer önemli iki parametre olan entalpi (ΔH , kJ.mol⁻¹) ve entropi (ΔS , kJ.K⁻¹.mol⁻¹) Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır. Eyring eşitliği, (5.16)'da verilmektedir.

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.16)$$

Hesaplamalar, $\ln \left(\frac{k}{T} \right)$ karşın $\frac{1}{T}$ çizdirilmesi sonucunda, eğim $-\frac{\Delta H}{R}$ ve kesim noktası $\ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S}{R}$ değerlerini vermektedir. Eşitlikte kullanılmakta olan k_B Boltzman sabitini ve h Planck sabiti ifade etmekte olup; $\frac{k_B}{h}$ ifadesinin matematiksel karşılığı $2.083 \times 10^{10} \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 'dir. Hesaplamalarda kullanılan gaz sabiti (R) $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ olarak kabul edilmiştir [108] [109].

5.4.4.2 Bimoleküler reaksiyon kinetik modeli

Katalizörler varlığında gerçekleştirilen AB hidrolizi bimoleküler kinetik modeller kullanılarak da incelenecektir. Bu amaçla, en yüksek aktiviteye sahip katalizörler belirlenerek hesaplamalar gerçekleştirilecektir.

Bimoleküler kinetik modeller katalizörün aktif bölgeleri ile reaktan molekülleri arasındaki etkileşim ve ürün molekülün oluşumu mekanizması hakkında fikir vermektedir. Güç modellerine karşın, bimoleküler kinetik modeller moleküler etkileşimler hakkında daha fazla bilgi sunmaktadır [104], [110] [108], [109], [111].

Langmuir-Hinshelwood modeli heterojen katalizör mekanizmalarının açıklanmasında en fazla kullanılan kinetik modeldir. Bu modelde, heterojen fazlı reaksiyondaki katalizör ve reaktant molekül arasındaki etkileşim iki adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak reaktant katalizör yüzeyine adsorplanmaktadır, ikinci adımda reaksiyon gerçekleşmekte ve ürün (H_2) oluşmaktadır. H_2 oluşum hızı Eş. 5.17'deki gibi ifade edilir:

$$\frac{dC_{NH_3BH_3}}{dt} = -r_{NH_3BH_3} = -k \frac{K_a C_{NH_3BH_3}}{1 + K_a C_{NH_3BH_3}} \quad (5.17)$$

Sırasıyla K_a , C ve k , adsorpsiyon sabiti, konsantrasyon ve reaksiyon hızını temsil etmektedir. K_a , 22 °C ve 40 °C'deki verilerin korelasyon katsayıları arasındaki farkın minimum edilmesi ile hesaplanmaktadır (Eş. 5.18):

$$\min_{K_a} f(K_a) = (1 - R_{22^\circ C}^2) + (1 - R_{40^\circ C}^2) \quad (5.18)$$

Bu modelin matematiksel olarak çözümlenmesi sonucunda reaksiyon hızı Eş. 5.19'den hesaplanabilmektedir:

$$\frac{1}{K_a} \ln \left(\frac{C_{AB_0}}{C_{AB}} \right) + (C_{AB_0} - C_{AB}) = k \cdot t \quad (5.19)$$

5.4.5 Katalizörlerin performanslarının değerlendirilmesi

5.4.5.1 Tekrar kullanılabilirlik testleri

AB hidrolizi ile H_2 üretiminde, metal oksit katalizörlerin tekrar kullanılabilirliklerinin tespiti amacıyla, metal oksit katalizörler ilk defa kullanıldıktan sonra süzülerek üç defa saf ve bir defa asetonla yıkanarak 110 °C'de etüvde bir gece kurutulmuşlardır. Tekrar

kullanım amacıyla 0.12 M AB çözeltisi 60 °C ve 750 rpm’de tekrar hidroliz reaksiyonunda kullanılmıştır. Bu prosedür on defa tekrarlanmıştır.

5.4.5.2 Kullanım ömrü testleri

AB hidrolizi ile H₂ üretiminde, metal oksit katalizörlerin kullanım ömürlerinin tespiti amacıyla, metal oksit katalizörler ilk defa kullanıldıktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın, çözelti içerisine 1.2 mol AB eklenmiş ve 60 °C ve 750 rpm’de reaksiyon dönüşümü tamamlanana kadar veri toplanmıştır. Bu prosedür on defa tekrarlanmıştır.

5.4.5.3 Kullanılmış katalizörlerin kullanım ömrü testleri

AB hidrolizi ile H₂ üretiminde, metal oksit katalizörlerin tekrar kullanılabilirliklerinin tespiti amacıyla, metal oksit katalizörler 60°C’de 0.12 M AB çözeltisinin hidrolizinde ilk defa kullanıldıktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın üç ay boyunca hidroliz çözeltisi içerisinde bekletilmişlerdir. Üç ay sonunda, aynı koşullar altında olmak üzere çözelti içerisine 1.2 mol AB eklenmiş ve 60 °C ve 750 rpm’de reaksiyon dönüşümü tamamlanana kadar veri toplanmıştır. Bu prosedür on defa tekrarlanmıştır.

5.4.6 Hidrojen üretimi için optimum koşulların belirlenmesi

5.4.6.1 Konsantrasyonun etkisi

Yapılan tüm deneysel çalışmalar ışığında en aktif ve uygun katalizör belirlenecektir. Bu katalizör 60°C’de 750 rpm manyetik karıştırma koşulları altında 1.2 mol AB farklı konsantrasyonlarda (1.2 M, 0.48 M, 0.24 M, 0.12 M) 5 mg katalizör varlığında hidrojen üretim reaksiyonuna tabi tutulacaktır.

5.4.6.2 Katalizör miktarının etkisi

Yapılan tüm deneysel çalışmalar ışığında en aktif ve uygun katalizör belirlenecektir. Bu katalizör 60°C’de 750 rpm manyetik karıştırma koşulları altında 0.12 M AB farklı miktardaki katalizör (1.25, 2.5, 5, 10 mg) varlığında hidrojen üretim reaksiyonuna tabi tutulacaktır.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

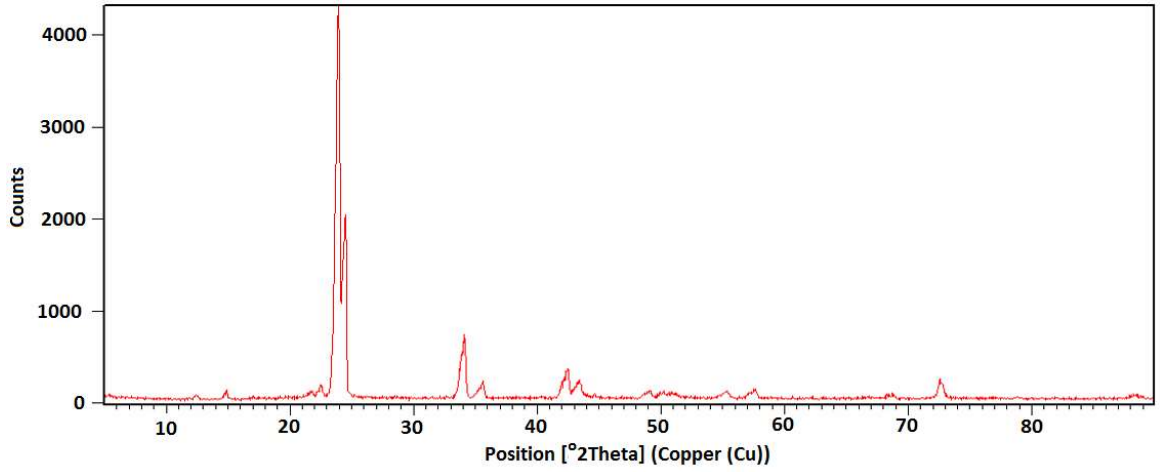
Tez kapsamında sentezlenmesi için B-N bileşikleri içerisinde yüksek H_2 depolama kapasitesi, kararlılığı ve enerji sistemleri için uygunluğu bakımından AB seçilmiştir. Bu doğrultuda tez çalışmaları kapsamında öncelikle ticari AB alınarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların devamında ultra-ses destekli metatez reaksiyon parametreleri incelenerek AB sentezlenmiştir.

AB H_2 üretim özelliklerinin hidroliz reaksiyonu ile heterojen katalizör varlığında incelenmesine karar verilmiştir. Bu bağlamda, farklı metal içeriklerine sahip katalizörler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu katalizörler varlığında AB hidroliz özellikleri farklı reaksiyon koşulları altında incelenerek, H_2 üretim kinetik parametreleri aydınlatılmış ve çeşitli reaksiyon kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Aşağıda çalışmalara ait sonuçlar ayrıntılı olarak verilmektedir.

6.1 Amonyum Boranın Sentezlenmesi

6.1.1 Referans amonyum boranın karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezlenen B-N bileşiği olan amonyum boranın, karakterizasyonunda karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla ticari AB referans olarak alınmıştır. Referans AB'ye ait XRD sonucu Şekil 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6. 1 Referans AB'nin XRD patterni

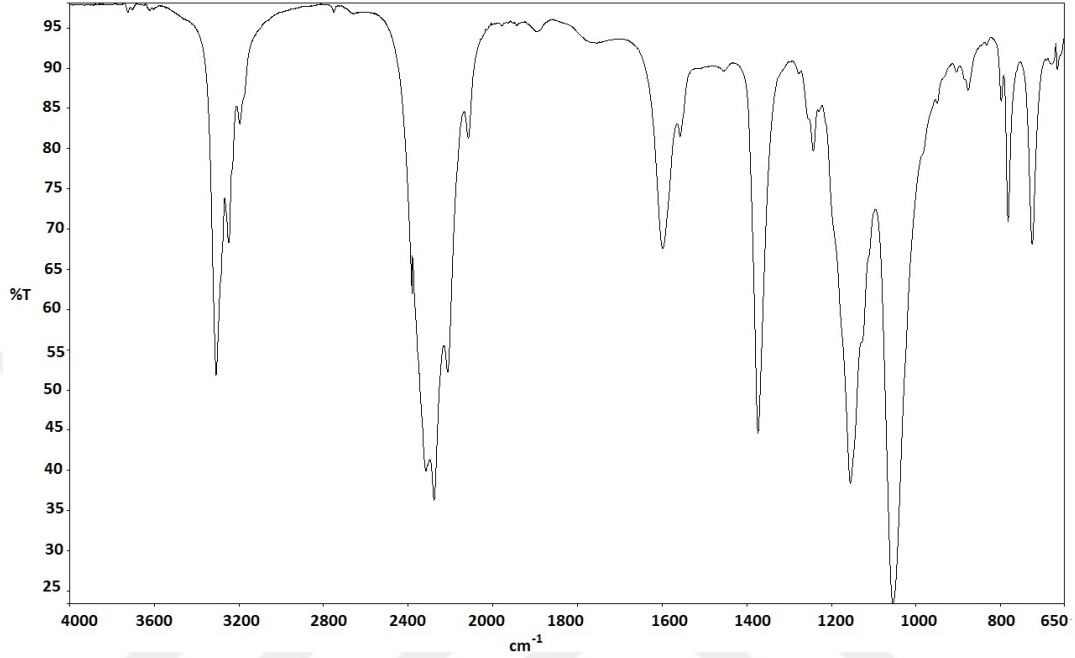
Çizelge 6. 1 Referans AB'nin kristal özellikleri

Karakteristik difraksiyon pikleri				
2Theta, °	I, %	h	k	l
23.928	100	1	1	0
24.432	65.7	1	0	1
34.095	27.9	2	0	0
Kristal sistem parametreleri				
a, Å	5.2550	α , °	90	
b, Å	5.2550	β , °	90	
b, Å	5.0480	γ , °	90	

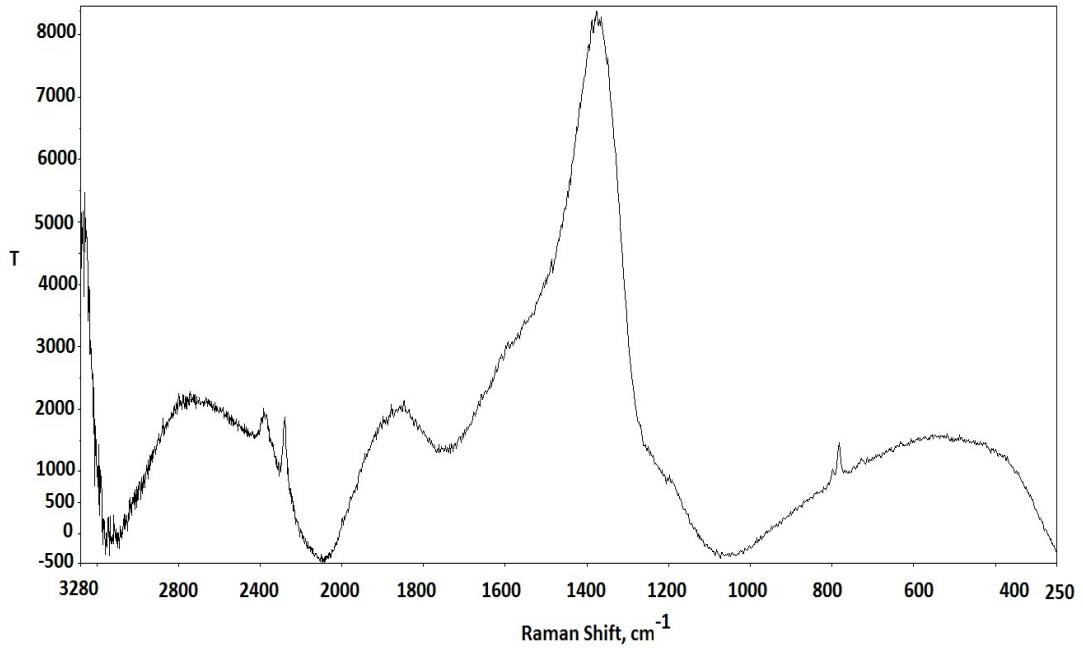
XRD analiz sonucunda göre ticari AB, 01-074-0894 referans kodlu tetragonal kristal sisteme sahip olup I4mm uzay grubunda 107 numara ile kaydedilmiştir (Çizelge 6.1).

Referans AB'nin FT-IR ve Raman analizleri sonucunda kimyasal bağ yapısı ile ilgili karakteristik dalga sayısı bölgeleri belirlenmiştir (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3). Kimyasal bağ

yapı analizleri sonucunda, AB'ye ait karakteristik dalga sayısı bölgeleri; N-H gerilme bandı (3307 cm^{-1}), B-H gerilme bandı ($2378\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$), N-H eğilme bandı (1595 cm^{-1}), B-H eğilme bandı ($1242\text{-}1052\text{ cm}^{-1}$), N-H bükülme bandı (1373 cm^{-1}) ve B-N gerilme bandı ($782\text{ ve }725\text{ cm}^{-1}$) olarak tanımlanmıştır [69].



Şekil 6. 2 Referans AB'nin FT-IR spektrumu



Şekil 6. 3 Referans AB'nin Raman spektrumu

Ticari AB'nin Raman analizi ile yapıda mevcut olan B-N, B-H ve N-H kimyasal bağlarına ilişkin bölgeler belirlenmiştir. AB bileşiğinin yapısında bulunan B-N çekme bağları orta düşük spektral bölgede ($500-900\text{ cm}^{-1}$), BH_3 deformasyonları ara spektral bölgede ($900-1300\text{ cm}^{-1}$), NH_3 deformasyonları orta-yüksek frekans spektral bölgede ($1300-1700\text{ cm}^{-1}$), B-H gerilme bağları yüksek frekanslı spektral bölgede ($2200-2500\text{ cm}^{-1}$), N-H gerilme bağları çok yüksek frekanslı bölgede ($3100-3400\text{ cm}^{-1}$) olduğu tespit edilmiştir [112].

6.1.2 Amonyum boran sentezi ve karakterizasyonu

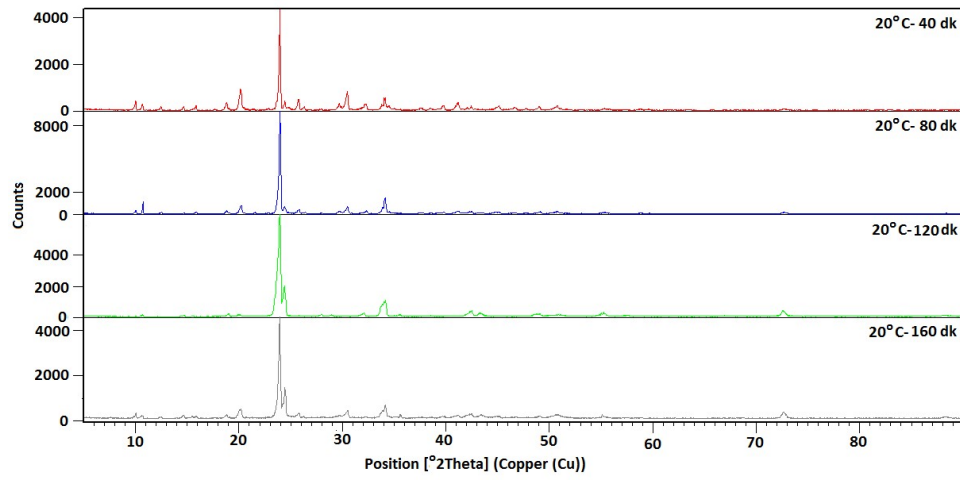
Ultra-ses destekli metatez yöntemi ile AB sentezlenmesi; sıcaklık (20°C , 40°C ve 60°C), süre (40 dk, 80 dk, 120 dk ve 160 dk), SBH miktarı (% 94, %100 ve % 106 mol) ve THF miktarı (100 ml, 200 ml ve 300 ml) olmak üzere proses etkenleri değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

6.1.3 Sıcaklık ve sürenin etkisi

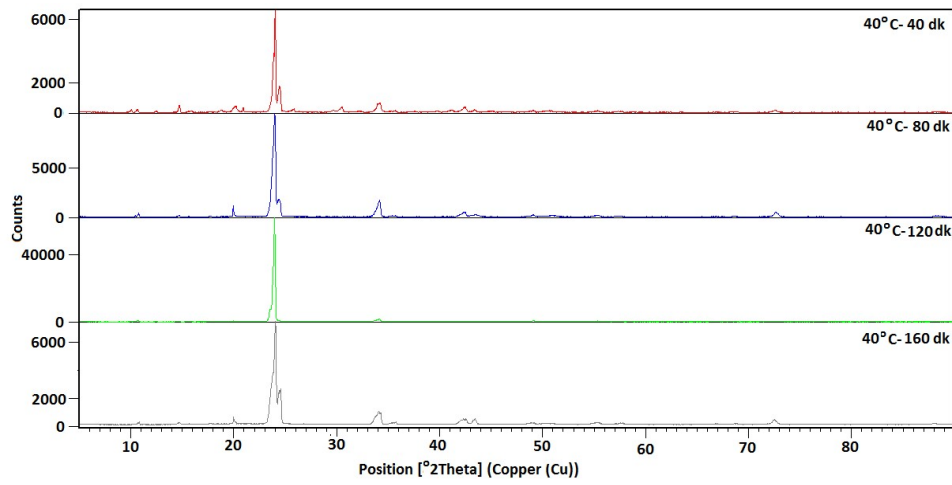
Ultra-ses destekli metatez yöntemi ile sıcaklık ve süre değiştirilerek sentezlenmiş AB numunelerine ait karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir.

Şekil 6.4'de farklı sıcaklık ve sürede sentezlenmiş numunelere ait XRD analizi sonuçları görülmektedir. Tüm sentezler sonucunda, AB bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir. Elde edilen numunelerin kristal faz ve verim değerlendirilmesine ait sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmektedir. Şekil 6.4'den de görüleceği üzere, sıcaklığın artması ile beraber elde edilen numunenin kristalliliği artış göstermektedir.

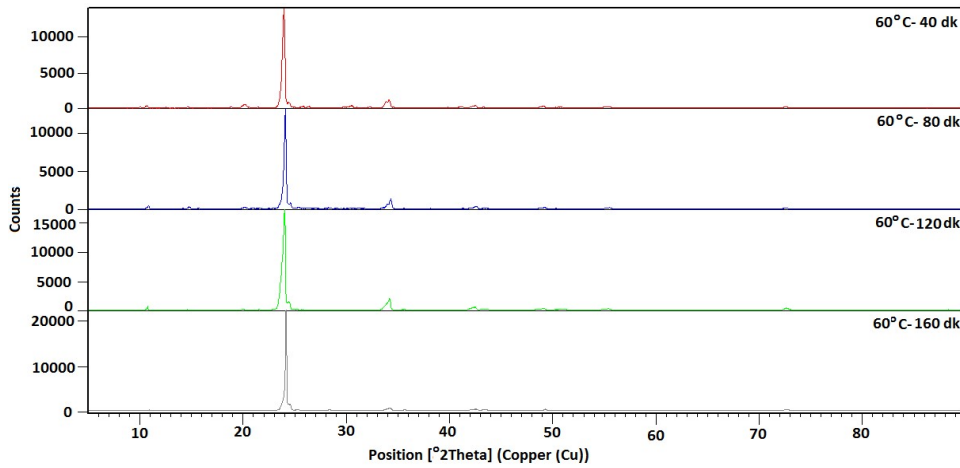
Sentez parametrelerinin değiştirilmesinin, sentezlenen bileşiğin kristal fazına etki etmediği belirlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşikler tetragonal fazda ($I4mm$, 117) olduğu ve literatürle uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşın, sentez süresinin arttırılması ile verimin artış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, en yüksek sentez verimi 40°C 'de ve 160 dk'da elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta sentezlenen numunenin 120 dk sonrasında veriminde çok değişim olmadığı 120 dk'lık sentez süresi sonucunda %96'lık verim elde edildiği görülmüştür.



(a)



(b)



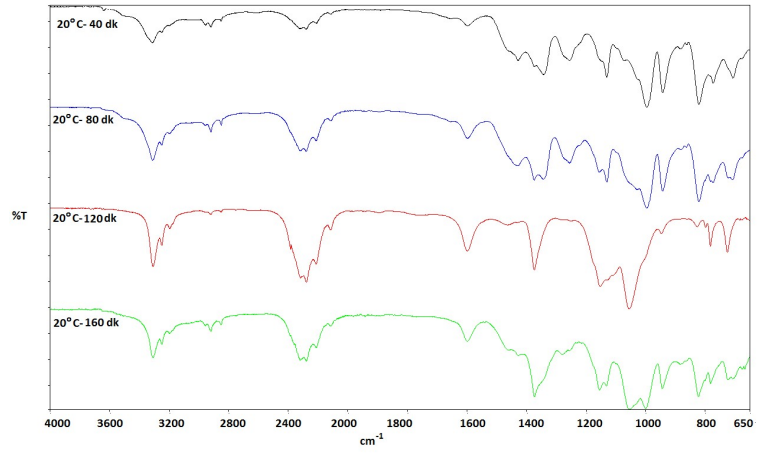
(c)

Şekil 6. 4 Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelerin XRD patterni:
(a) 20°C, (b) 40°C ve (c) 60°C

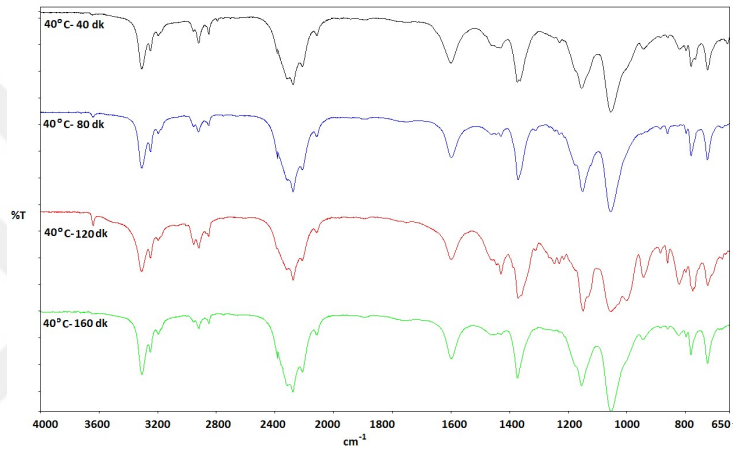
Çizelge 6. 2 Sentezlenmiş numunelerin kristal özellikleri ve verimler

Sıcaklık, °C	Süre, dk	JCPDS No	Kristal sistem	Uzay Grubu	Verim, %
20	40	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	61
	80	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	70
	120	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	84
	160	00-013-0292	Tetragonal	I4mm	91
40	40	00-013-0292	Tetragonal	I4mm	76
	80	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	81
	120	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	96
	160	00-013-0292	Tetragonal	I4mm	96
60	40	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	80
	80	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	87
	120	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	88
	160	01-074-0894	Tetragonal	I4mm	86

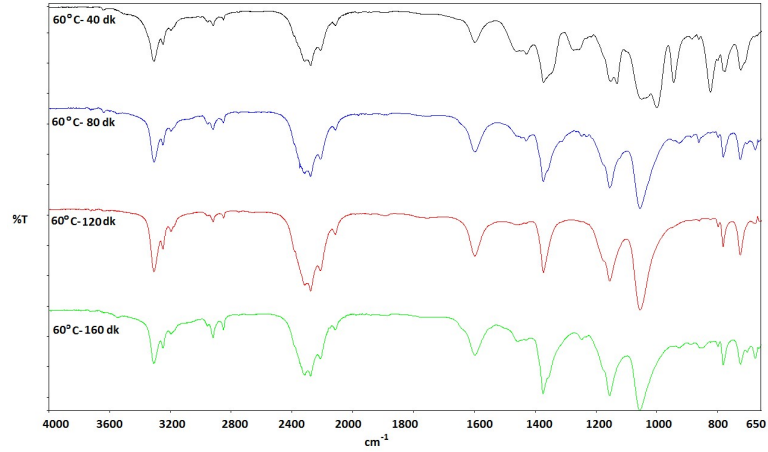
Şekil 6.5’de farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelere ait FT-IR spektrumları sergilenmektedir.



(a)



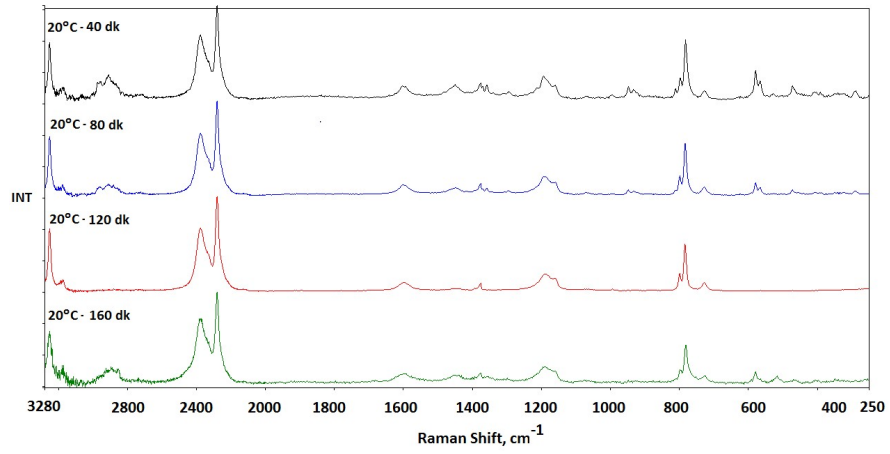
(b)



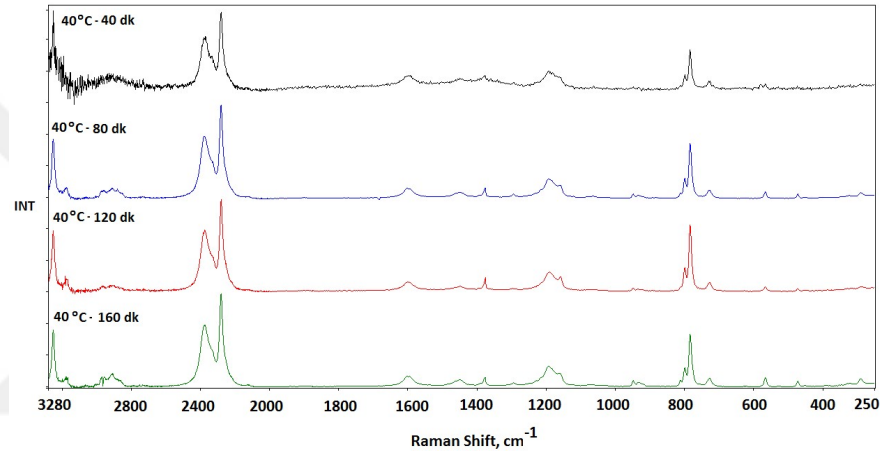
(c)

Şekil 6. 5 Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelerin FT-IR spektrumu:
(a) 20°C, (b) 40°C ve (c) 60°C

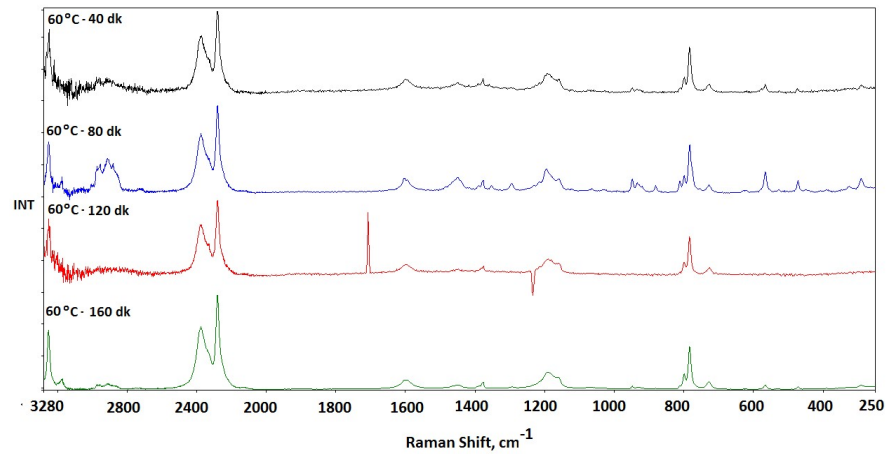
Şekil 6.6'da farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş AB numunelerine ait Raman spektrumu verilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 6 Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmiş numunelerin Raman spektrumu:
(a) 20°C, (b) 40°C ve (c) 60°C

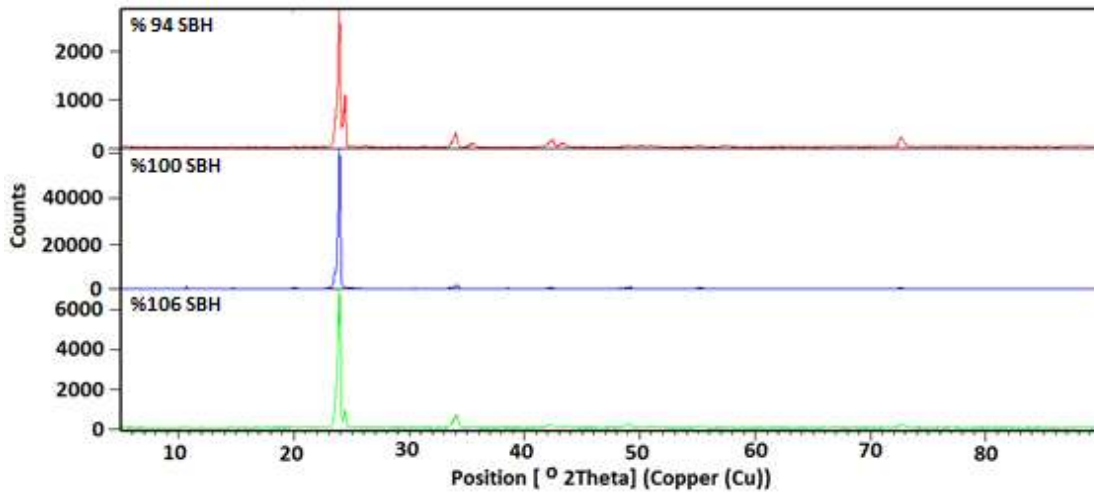
Sentezlenen AB numunelerinin karakteristik dalga sayısı bölgeleri; N-H gerilme bandı (3307 cm^{-1}), B-H gerilme bandı ($2378\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$), N-H eğilme bandı (1595 cm^{-1}), B-H eğilme bandı ($1242\text{--}1052\text{ cm}^{-1}$), N-H bükülme bandı (1373 cm^{-1}) ve B-N gerilme bandı ($782\text{ ve }725\text{ cm}^{-1}$) olarak tanımlanmıştır [69].

20°C ve 40°C 'de sentezlenen numunelerin spektrumları incelendiğinde, zamanla beraber benzer değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber sıcaklığın 60°C ve 120 dk'da sentezlenen numunede 1700 cm^{-1} civarında keskin bir pik oluşumu göze çarpmaktadır.

Gerçekleştirilen karakterizasyonlar ve verim sonuçları değerlendirildiğinde, optimum reaksiyon koşulu 40°C ve 120 dk olarak belirlenmiş olup bundan sonraki sentezler bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

6.1.4 SBH miktarının etkisi

Ultra-ses destekli metatez yöntemi sentezde kısıtlayıcı reaktan olan SBH miktarının (% 94, %100 ve %106 mol) reaksiyona olan etkisi 40°C ve 120 dk reaksiyon koşulları altında incelenmiş ve elde edilen numunelere ait karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir.



Şekil 6. 7 Farklı SBH oranlarında sentezlenmiş numunelerin XRD patterni

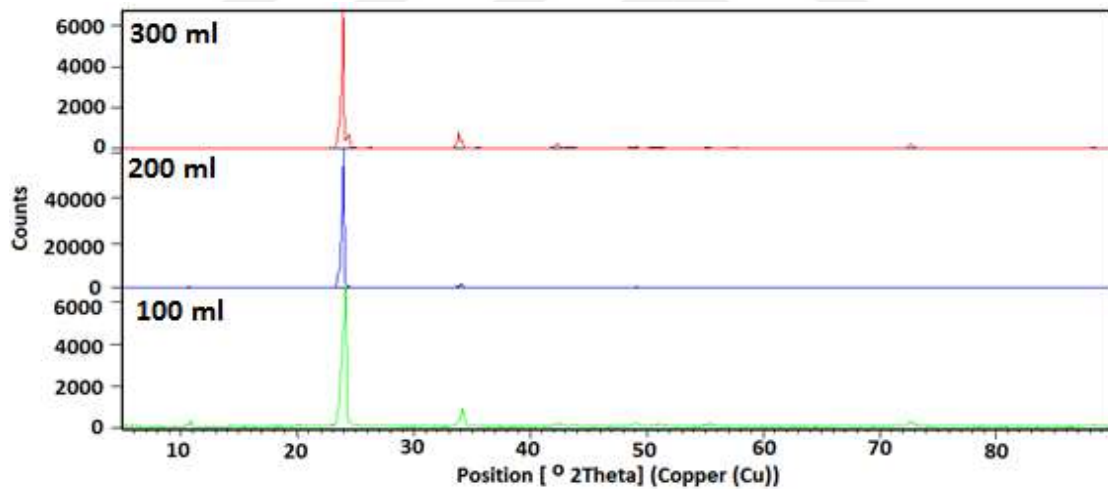
Şekil 6.7 sentezlenen numunelere ait XRD analizi sonuçları verilmektedir. Kısıtlayıcı reaktan miktarının değiştirilmesi ile sentezlenen AB'nin kristal yapısında herhangi bir

değişim gerçekleşmediği ve 01-074-0894 kodlu tetragonal (I4mm) kristal yapıda bileşik elde edildiği karakterize edilmiştir.

Ultra-ses destekli koşullar altında gerçekleştirilen sentezde elde edilen verimler; % 100 oranında SBH kullanımı ile en yüksek verim (% 96) elde edilmiştir. SBH miktarı % 94 oranında kullanıldığında reaksiyon verimi % 64 ve % 106 oranında kullanıldığında ise % 80 ile verimin düştüğü görülmüştür. Ultra-ses destekli metatez reaksiyonunun stokiometrik oranda reaktan kullanımının yüksek verimlilikte sentez için yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

6.1.5 THF miktarının etkisi

Ultra-ses destekli metatez reaksiyonuna THF miktarının etkisi; 40 °C, 120 dk, stokiometrik reaktan oranında, farklı THF miktarlarında (100 ml, 200 ml ve 300 ml) reaksiyon koşulları altında incelenmiş ve elde edilen numunelere ait karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.



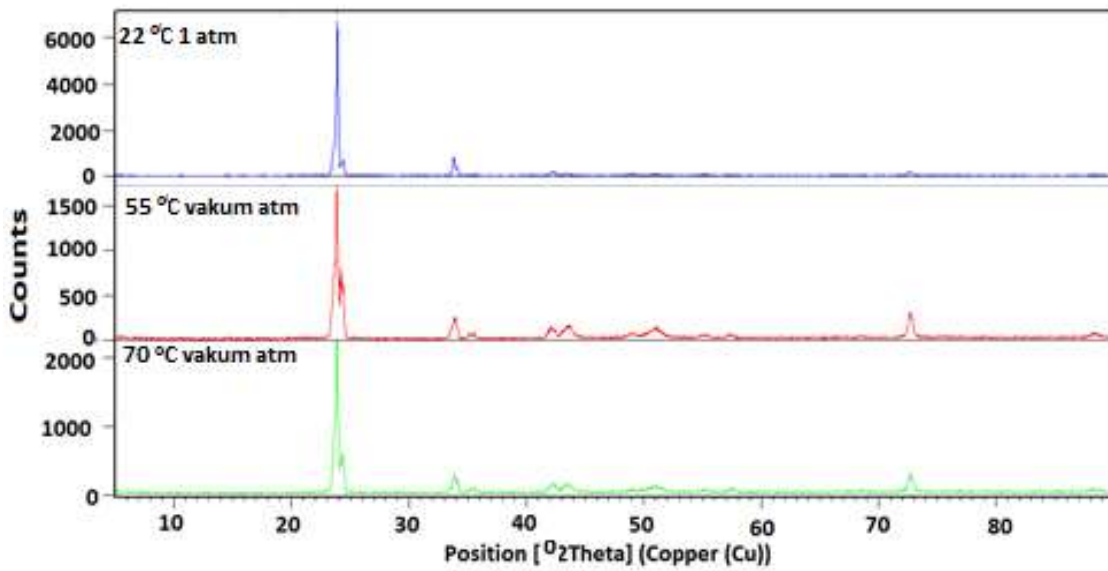
Şekil 6. 8 Farklı THF miktarlarında sentezlenmiş numunelerin XRD patterni

Şekil 6.8’de farklı THF miktarlarında sentezlenen numunelere ait XRD analiz sonucu verilmektedir. En yüksek kristallığe sahip numunenin 0.14 M SBH (200 ml THF) konsantrasyonunda sentezlenen numune olduğu görülmektedir. Sentezlenen her üç numuneninde 01-074-0894 kodlu tetragonal NH_3BH_3 olduğu tespit edilmiştir. SBH konsantrasyonun değiştirilmesi ile verim arasında matematiksel bir bağ bulunamamıştır. 0.09 M SBH (300 ml THF) konsantrasyonunda % 71, 0.14 M SBH (200 ml THF)

konsantrasyonunda % 96 ve % 0.28 M SBH (100 ml THF) konsantrasyonda % 79 sentez verimi elde edilmiştir.

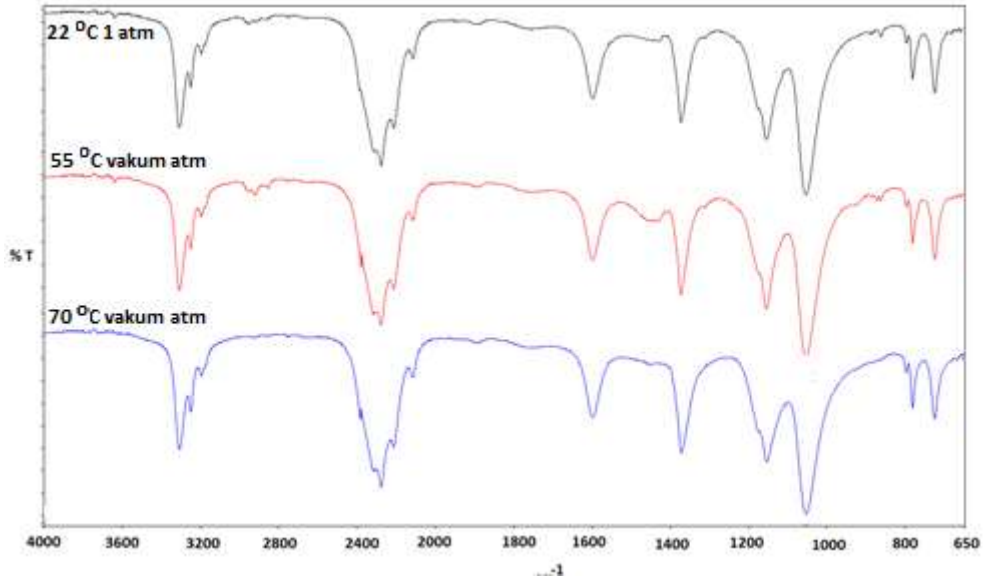
6.1.6 Kurutma koşullarının etkisi

Numunelerin içerdiği çözücünün tamamıyla yapıdan uzaklaştırılması amacıyla tekrar kristallendirme basamağı üzerine 3 farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; oda sıcaklığında atmosferik basınç altında, 55 °C'de ve 70 °C'de vakum altında kristallendirme prosedürleri uygulanmıştır. Numunelerin XRD patternlerinde bir değişim olmamış üç numunede 01-074-0894 kodlu tetragonal kristal yapıdadır (Şekil 6.9).



Şekil 6. 9 Farklı koşullarda kurutulmuş numunelerin XRD patternleri

Şekil 6.10'da verilen numunelerin FT-IR sprektrumları incelendiğinde farklılıklar tespit edilmiştir. Kristallendirme şartlarının değişmesi ile THF'nin yapıdan uzaklaşması için en uygun koşulun 70 °C ve vakum koşulları olduğu ve 24 saat bekletme sonrasında sentezlenen numunenin yapısında bozunma olmadığı tespit edilmiştir. Bununla beraber, 22 °C ve atmosferik basınç altında da THF'nin yapıdan uzaklaştığı ama bir miktar yapıda kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 6. 10 Farklı koşulda kurutulmuş numunelerin FT-IR spektrumları

6.2 Farklı İçerikli Heterojen Katalizörlerin Karakterizasyonu

6.2.1 Monometal içerikli katalizörlerin karakterizasyonu

Co, Ni ve Cu tuzlarından sol-jel/nitrat yakma yöntemleri ile hazırlanan 3 adet monometal içerikli katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir.

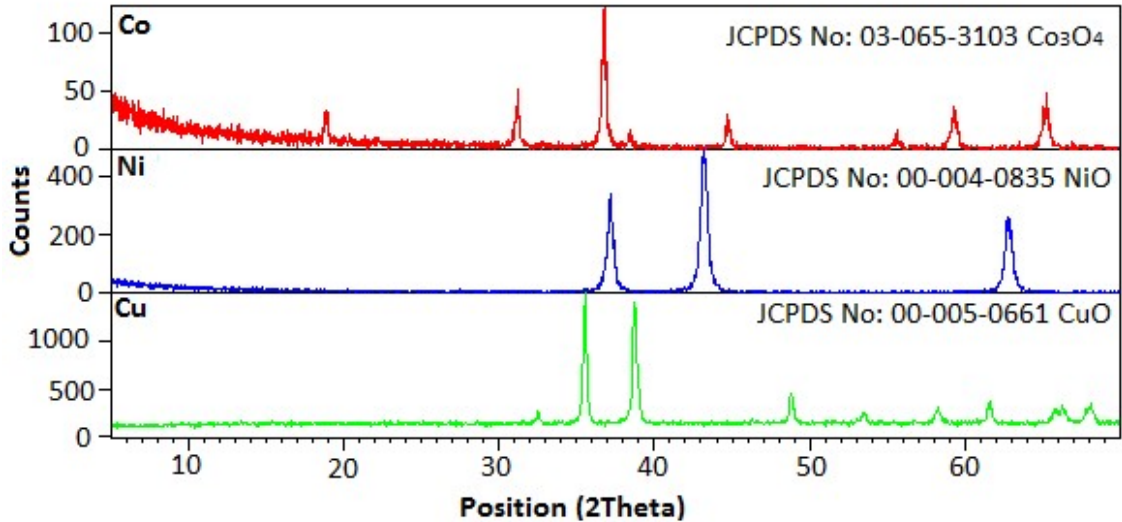
Monometal içerikli katalizörlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.11’de verilmektedir. Çizelge 6.3’de Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan kristal büyüklük hesaplamaları verilmektedir. Öncelikle faz içindeki pikler ve konumları belirlenmiş ve bu piklerin yüksekliklerinin yarısının genişliği (FWHM) “Fit Profile” işlemi sonunda belirlenmiştir. X’PertPro yazılım programı kullanılarak kristal boyutları ve kafes deformasyonları hesaplanmıştır.

Sentezlenen katalizörlerin tek fazlı kristal yapıda olduğu ve kullanılan metal tuzlarının tamamıyla dönüştüğü belirlenmiştir. Co kodlu katalizörün kübik Co_3O_4 (JCPDS No:03-065-3103) fazda olduğu; 31.38° (2 2 0), 36.98° (3 1 1) ve 65.49° (4 4 0) açılarında vermiş olduğu karakteristik pikler ile tespit edilmiştir.

Ni kodlu katalizör, 37.28° (1 1 1), 43.29° (2 0 0) ve 62.91° (2 2 0) açılarında ana piklere sahip kübik NiO (JCPDS No: 00-004-0835) kristal yapı sisteminde olduğu belirlenmiştir.

Cu kodlu katalizör monoklinik kristal fazdaki CuO (JCPDS No: 00-005-0661) yapılı olup, 35.66° , 38.85° , 48.95° sırasıyla karakteristik piklerine ve sırasıyla $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(-2\ 0\ 2)$ yansıma açlarına sahip olduğu görülmüştür.

Her üç mono metal içerikli katalizör tek fazlı olmasına rağmen; kübik kristal yapıdaki Co_3O_4 ve NiO nazaran CuO'nun yapısı monoklinik olup kristal büyüklüğünde neredeyse iki katı daha fazla olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 6. 11 Monometal içerikli katalizörlerin XRD patterni

Çizelge 6.3 Monometal içerikli katalizörlerin kristal özellikleri

Katalizör	JCPDS No	Kristal formülü	Kristal faz	Scherrer kristal parçacık boyutu, μm
Co	03-065-3103	Co_3O_4	Kübik	20.32
Ni	00-004-0835	NiO	Kübik	20.22
Cu	00-005-0661	CuO	Monoklinik	49.92

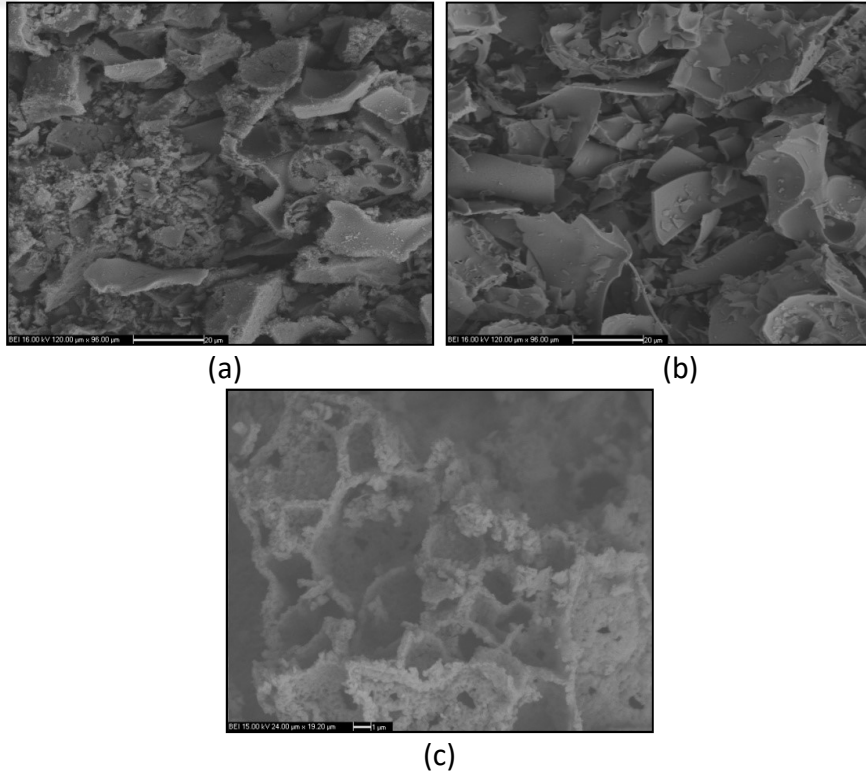
Çizelge 6.4’de monometal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri verilmektedir. Co kodlu katalizör en yüksek yüzey alana sahip iken Cu kodlu katalizör diğer iki katalizörden çok daha düşük yüzey alana sahiptir. Sentezlenen üç katalizörün de mezogözenekli yapıda

olduğu belirlenmiş olup, Co ve Cu katalizörlerin hemen hemen aynı gözenek çapında olduğu görülmüştür. Buna karşın Ni katalizörün gözenek çapı neredeyse yarısı kadar büyüklükte olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, monometal katalizörlerin farklı gözenek hacmi değerlerinde olduğu BET analizi ile karakterize edilmiştir.

Çizelge 6.4 Monometal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri

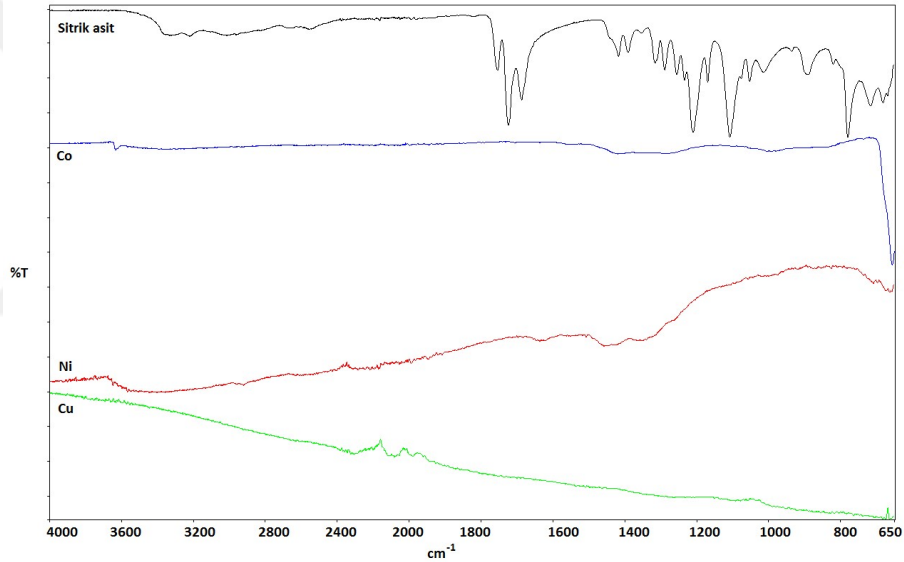
Katalizör	BET Spesifik yüzey alanı, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Gözenek Hacmi, $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ 1	Gözenek Çapı, nm
Co	18.67	0.168	35.69
Ni	16.98	0.061	14.17
Cu	0.44	0.004	36.66

Monometal içerikli katalizörlere ait SEM görüntüleri (1000 büyütme) Şekil 6.13’de verilmektedir. Görüntüler incelediğinde katalizörlerin benzer parçacık şeklinde ve heterojen parçacık boyut dağılımında olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 12 Monometal içerikli katalizörlerin SEM görüntüleri (1000x):
(a) Co, (b) Ni, (c) Cu

Monometal içerikli katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 6.12’de verilmektedir. Co kodlu katalizörün ortalama parçacık boyutu $23.32\ \mu\text{m}$ olup, en küçük parçacık boyutu yaklaşık $200\ \text{nm}$ ve en büyük parçacık boyutu $34.88\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Mikro yapıdaki parçacıkların, nano boyuttaki parçacıklardan oluştuğu ve Ni kodlu katalizörün yaklaşık en küçük parçacık boyutu $184.33\ \text{nm}$, en büyük parçacık boyutu $38.24\ \mu\text{m}$ ve ortalama parçacık boyutu $13.45\ \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Cu kodlu katalizörün, petek yapıda olup yapışımındaki gözenekler ortalama parçacık büyüklüğü $2.66\ \mu\text{m}$ çapında olarak ölçülmüş iken en küçük boyutu $1.56\ \mu\text{m}$ ve en büyük boyutunun $5.71\ \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür. Peteklerin yaklaşık $300\ \text{nm}$ boyutlarındaki nanoparçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Her üç katalizörde geniş ölçekli parçacık dağılımına sahip olmakla beraber mikro yapıların, nanoparçacıklardan oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 6. 13 Monometal içerikli katalizörler ve organik ligandın FT-IR spektrumu

Şekil 6.13’de monometal içerikli katalizörler ve organik liganda ait FT-IR spektrumu verilmektedir. Katalizör sentez aşamasında kullanılan organik ligand olan sitrik aside ait kızıl ötesi absorpsiyon bantlarının C=O esneme ($1760-1670\ \text{cm}^{-1}$), C-O esneme ($1260-1000\ \text{cm}^{-1}$) ve O-H gerilme ($1440-1400\ \text{cm}^{-1}$) dalga boylarında olduğu bilinmektedir [111]. FT-IR spektrumdan da görüldüğü üzere, monometal oksit katalizörlerde $650-2000\ \text{cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında herhangi bir pik kaydedilmemiştir. Bu sonuç; sentez aşamasında kullanılan organik ligand ve nitrat tuzunun yapıdan tamamen uzaklaştığı anlamına gelmektedir.

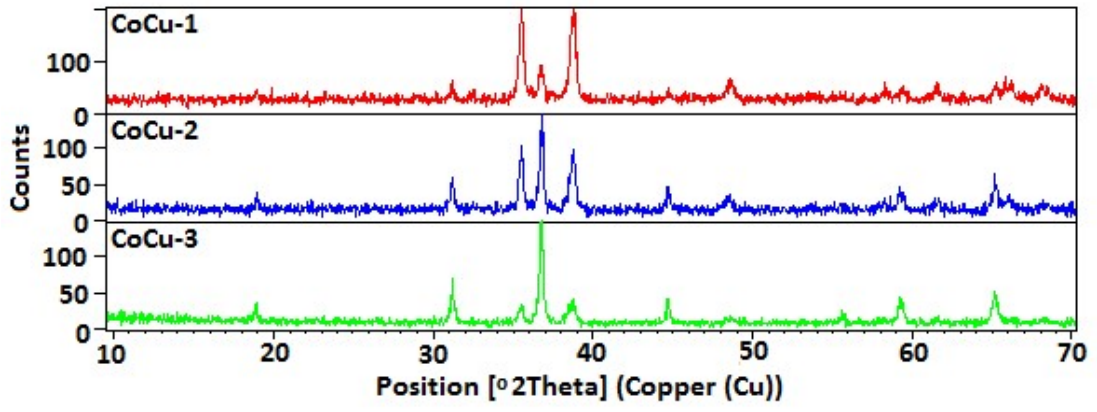
6.2.2 Bimetal içerikli katalizörlerin karakterizasyonu

Co, Ni ve Cu nitrat tuzlarından sol-jel/nitrat yakma yöntemleri ile 3 farklı kompozisyonda hazırlanan 9 adet katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

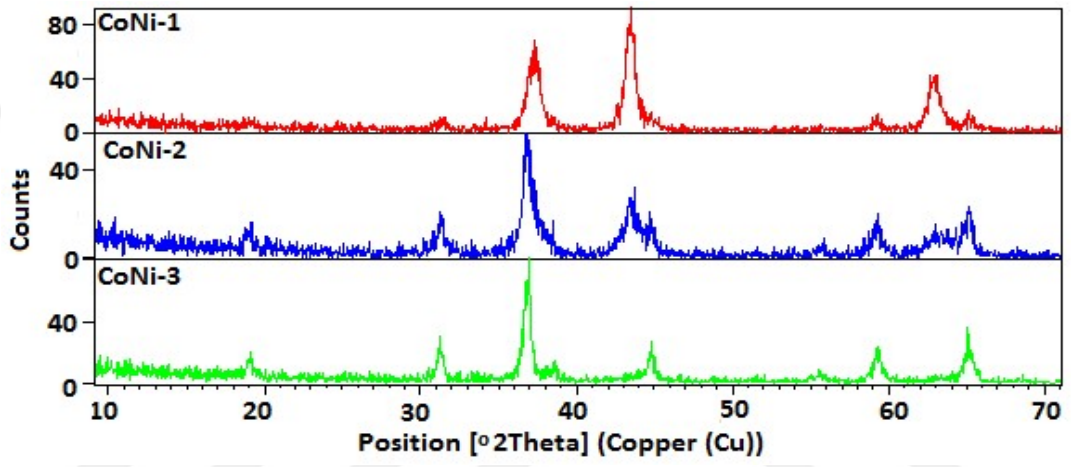
Şekil 6.14'de bimetal içerikli katalizörlerin XRD sonucu verilmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde sentezlenen 9 adet heterojen katalizörün kristal yapıda olduğu ve bileşim değişiminin kristal faz üzerine etki ettiği görülmüştür. Ayrıca, Çizelge 6.5'da Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan kristal büyüklük hesaplamaları verilmektedir.

Şekil 6.15 (a)'de CoCu kodlu katalizörlere ait XRD sonuçları verilmektedir. CoCu-1 kodlu katalizörün kristal faz analizi gerçekleştirildiğinde, kübik $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ (JCPDS No: 01-076-1886) ve monoklinik CuO (JCPDS No: 00-041-0254) çift fazlı kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ fazına ait karakteristik pikler 31.38° , 36.98° ve 65.49° açılarında kaydedilmiş olup sırasıyla (2 2 0), (3 1 1) ve (4 4 0) kristal yapı parametrelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu fazın kristal büyüklüğü Scherrer denkleminde dayanarak 26.58 nm olarak hesaplanmıştır. Monoklinik yapıdaki ve 30.42 nm parçacık büyüklüğüne sahip CuO fazının 35.54° , 38.73° ve 38.94° açılarında karakteristik pikleri olduğu; (-1 1 1), (1 1 1) ve (2 0 0) kristal yansıma parametrelerine sahip olduğu kaydedilmiştir. CoCu-2 kodlu katalizörün karakterizasyon sonuçları incelendiğinde CoCu-1 ile aynı çift fazlı kristal yapıda olduğu görülmüştür. CoCu-3 kodlu katalizörün mono kristalin $\text{Co}_{2.73}\text{Cu}_{0.27}\text{O}_4$ (JCPDS No: 01-078-2173) kodlu monoklinik fazda olduğu belirlenmiştir. Kristal faz analizleri incelendiğinde CoCu içerikli bimetal oksit katalizörlerde yapıdaki kobalt miktarının, bakır miktarının üç katına çıkmasıyla beraber tek fazlı katalizör sentezlendiği sonucuna varılmıştır.

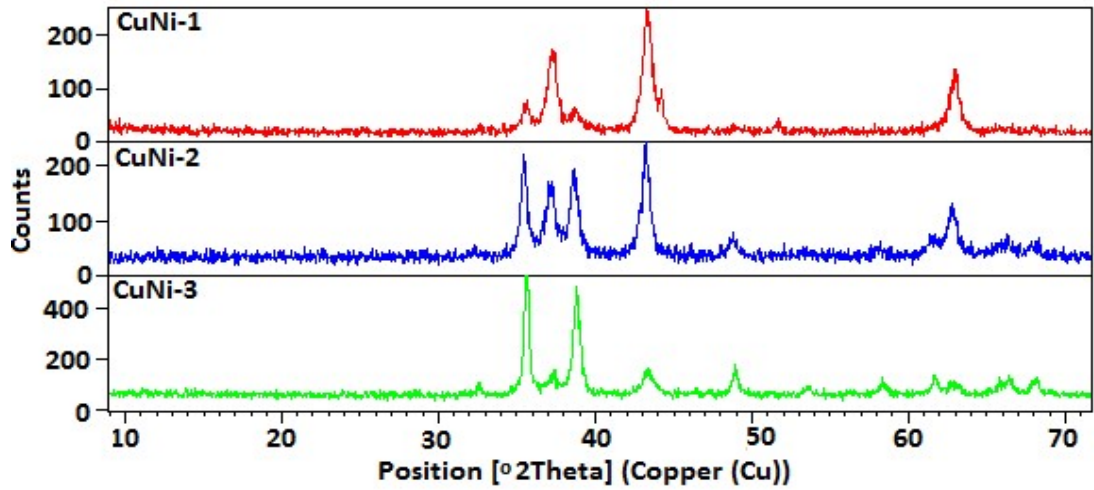
Şekil 6.14 (b)'de CoNi kodlu katalizörlere ait XRD sonucu verilmektedir. CoNi-1 kodlu katalizörün kristal faz analizleri gerçekleştirildiğinde, 00-003-0995 JCPDS kodlu CoNi_3O_4 kübik kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. CoNi_3O_4 fazın 43.038° , 62.26° ve 36.963° açılarında karakteristik pikler verdiği ve (2 0 0), (2 2 0) ve (1 1 0) kristal yapı parametrelerine sahip olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 14 Bimetal içerikli katalizörlerin XRD patterni:
(a) CoCu, (b) CoNi, (c) CuNi

CoNi-2 kodlu katalizörün kristal yapısı incelendiğinde tek fazlı $\text{Co}_{1.29}\text{Ni}_{1.71}\text{O}_4$ (JCPDS No: 00-040-1191) kübik sistemde olup; 36.60° , 64.78° ve 58.93° açılarında karakteristik piklere ve (3 1 1), (4 4 0) ve (5 1 1) kristal yapı parametrelerine sahip olduğu belirlenmiştir.

CoNi-3 kodlu katalizörün kübik kristal sistemdeki Co_2NiO_4 (JCPDS: 01-073-1702) yapıda olduğu analiz edilmiştir. Co_2NiO_4 faza ait karakteristik pikler 36.71° , 31.15° ve 64.96° 'da; sırasıyla (3 1 1), (2 2 0) ve (4 4 0) kristal düzlem özelliklerindedir. CoNi-3 kodlu katalizör, CoNi-2 kodlu katalizör ile benzer olarak parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, farklı bileşimlerde sentezlenen Co ve Ni bileşimli metal oksit katalizörlerin her birinin tek kristal ve kübik fazda olduğu belirlenmiştir.

Şekil 6.14 (c)'de CuNi kodlu katalizörlere ait XRD analizi sonuçları verilmektedir. CuNi-1 kodlu katalizörün kristal faz analizleri gerçekleştirildiğinde, katalizörün çift kristal fazdan oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlar; kübik $\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$ (JCPDS No: 01-078-0644) ve monoklinik CuO (JCPDS No: 03-065-2309) kristal sistemleridir. $\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$ ait karakteristik pikler 43.27° (2 0 0), 37.23° (1 1 1) ve 62.85° (2 2 0) açılarında iken; CuO bileşiğine ait pikler ise 35.66° (-1 1 1), 38.85° (1 1 1) ve 35.54° (0 0 2) açılarında oldukları görülmüştür.

CuNi-2 kodlu katalizörün XRD patterni incelendiğinde; kübik fazlı $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$ (JCPDS No: 01-078-0647) ve monoklinik fazdaki CuO (JCPDS No: 01-089-2530) kristal fazlarında oluştuğu görülmüştür. $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$ bileşiğine ait karakteristik pikler 43.17° , 37.15° ve 62.69° açılarında (2 0 0), (2 2 0) ve (1 1 1) kırınım parametrelerinde, CuO bileşiğine ait karakteristik pikler ise 35.23° , 38.54° ve 35.53° açılarında (-1 1 1), (1 1 1) ve (0 0 2) kırınım düzlemlerinde olduğu analiz edilmiştir.

CuNi-3 kodlu katalizörün kristal faz analizi sonucunda $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ (JCPDS No: 01-078-0648) ve CuO (JCPDS No: 01-089-5897) bileşiklerini içerdiği belirlenmiştir. Kübik kristal faza sahip $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ bileşiğine ait karakteristik pikler 43.13° (2 0 0), 37.12° (1 1 1) ve 62.64° (2 2 0); monoklinik CuO bileşiğine ait karakteristik pikler ise 38.74° (1 1 1), 35.56° (-1 1 1) ve 35.46° (0 0 2) açılarında kaydedilmiştir.

Çizelge 6.1 Bimetal içerikli katalizörlerin XRD analiz sonuçları

Faz	Özellik	Katalizör								
		CoCu-1	CoCu-2	CoCu-3	CoNi-1	CoNi-2	CoNi-3	CuNi-1	CuNi-2	CuNi-3
Birinci Kristal Faz	JPCDS Kodu	01-076-1886	01-076-1886	01-078-2173	00-003-0995	00-040-1191	01-073-1702	01-078-0644	01-078-0647	01-078-0648
	Formül	$\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$	$\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$	$\text{Co}_{2.73}\text{Cu}_{0.27}\text{O}_4$	CoNi_3O_4	CoNi_3O_4	Co_2NiO_4	$\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$	$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$	$\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}$
	Parçacık boyutu, nm	26.58	41.66	41.65	13.14	19.17	19.17	10.14	11.72	9.09
İkinci Kristal Faz	JPCDS Kodu	00-041-0254	00-041-0254	-	-	-	-	03-065-2309	01-089-2530	01-089-5897
	Formül	CuO	CuO	-	-	-	-	CuO	CuO	CuO
	Parçacık boyutu, nm	30.42	23.66	-	-	-	-	14.73	14.73	20.69

Kristal faz analizleri incelendiğinde CuNi kodlu katalizörlerin içeriğindeki bakır miktarının değişimi ile sadece oluşan bimetal oksit değişmekte olup, yapı çift fazdan oluştuğu sonucuna varılmaktadır. Cu metalinin kolay oksitlenebilir yapıda olması sebebiyle, Cu içerikli katalizörlerde CuO bileşiğinin oluşumu göze çarpamaktadır. Bununla beraber CoCu kodlu katalizörlerde Co miktarının Cu'nun üç katına çıkartılması ile CuO bileşiğinin oluşması engellendiği XRD sonuçlarında görülmektedir.

Çizelge 6.6'da bimetal içerikli katalizörlere ait XRF, ICP-OES ve EDS ile gerçekleştirilmiş elementel bileşim analizi sonuçları verilmektedir. Co, Cu ve Ni elementlerinin üç farklı kombinasyonu (1:3, 1:1 ve 3:1 mol:mol) olarak hazırlanan 9 adet katalizörlerin hedef içeriğe yakın olarak sentezlendikleri tespit edilmiştir. Ek.A Şekil Ek.A.1-9'da elementel dağılım resimleri mevcuttur. EDS analizleri sonucunda, tüm bimetal içerikli katalizörler için gerçekleşen elementel dağılımın homojen olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.6 Bimetal içerikli katalizörlerin elementel analiz sonuçları

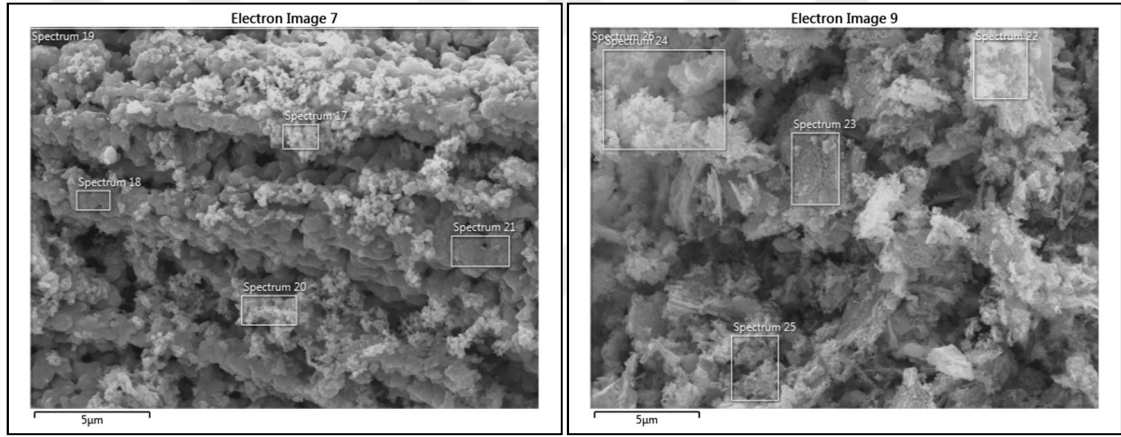
Katalizör M ₁ M ₂	İçerik, M ₁ (mol): M ₂ (mol)				
	XRF	ICP-OES	EDS	Ortalama	Hedef
CoCu-1	1.00:2.81	1.00:3.21	1.00:3.19	1.00:3.07	1:3
CoCu-2	0.99:1.00	0.90:1.00	0.94:1.00	0.94:1.00	1:1
CoCu-3	3.10:1.00	2.67:1.00	2.66:1.00	2.81:1.00	3:1
CoNi-1	1.00:2.61	1.00:2.93	1.00:2.91	1.00:2.82	1:3
CoNi-2	1.17:1.00	0.68:1.00	0.68:1.00	0.84:1.00	1:1
CoNi-3	3.61:1.00	3.23:1.00	3.08:1.00	3.31:1.00	3:1
CuNi-1	1.00:3.21	1.00:2.62	1.00:2.95	1.00:2.93	1:3
CuNi-2	0.96:1.00	1.13:1.00	1.20:1.00	1.10:1.00	1:1
CuNi-3	2.91:1.00	3.49:1.00	3.30:1.00	3.23:1.00	3:1

Çizelge 6.7’de bimetal içerikli katalizörlere ait yüzey analiz sonuçları verilmektedir. Katalizörler içerisinde 31.87 m².g⁻¹ yüzey ölçümü ile en değere sahip katalizörün CoNi-1 olduğu belirlenmiştir. Buna karşın; CoCu-1 kodlu katalizörün 6.86 m².g⁻¹ değeri ile en düşük yüzey alana sahiptir. CoCu kodlu katalizör setinde, katalizörlerin Co içeriğinin artmasıyla beraber katalizörlerin yüzey alanlarının arttığı görülmüştür. Benzer şekilde CoNi ve CuNi katalizör setlerinde Ni içeriği ile BET spesifik yüzey alanı arasında doğru orantı olduğu söylenebilir. Bimetal içerikli katalizörler içerisinde en düşük gözenek hacim değerleri CoCu kodlu katalizörlere (0.04-0.06 cm³.g⁻¹) ait olduğu görülmektedir. CoNi kodlu katalizörlerin ise en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu ve Ni içeriğinin artması ile artış gösterdiği tespit edilmiştir. Tüm bimetal içerikli katalizörlerin gözenek boyutlarının mezogözenek (50 nm-2 nm) aralığında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.7 Bimetal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri

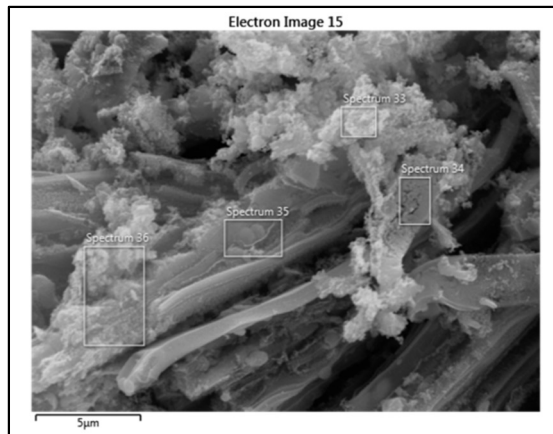
Katalizör	BET Spesifik Yüzey Alanı, m ² .g ⁻¹	Gözenek Hacmi, cm ³ .g ⁻¹	Gözenek Boyutu, nm
CoCu-1	6.86	0.05	26.94
CoCu-2	7.26	0.04	21.52
CoCu-3	10.05	0.06	22.82
CoNi-1	31.87	0.21	26.36
CoNi-2	22.68	0.21	36.58
CoNi-3	17.02	0.10	23.44
CuNi-1	25.35	0.14	22.57
CuNi-2	21.18	0.10	19.11
CuNi-3	12.39	0.06	20.94

Şekil 6.15’de CoCu kodlu katalizörlere ait 5000 büyütmede alınmış SEM analiz görüntüleri verilmektedir. Her üç katalizöründe benzer morfolojik yapıda olduğu görülmektedir. CoCu bimetal oksit katalizörler, nano boyutta parçacıkların kümeleşmesi ile mikro boyutta oluşmuş topaklardan meydana gelmişlerdir. CoCu-1 kodlu katalizörün yapısının minimum boyutu 133.57 nm, topaklardan ölçülen maksimum parçacık boyutu 2.84 μm olarak belirlenmiştir. CoCu-2 kodlu katalizörün yapısı ortalama 382.50 nm boyutunda ki topaklardan oluşmakla beraber en ufak gözlemlenmiş yapıların 73.96 nm boyutunda olduğu kümeleşmiş homojen yüzeyden oluşmaktadır. Ortalama 481.17 nm topaklardan meydana gelen kümeleşmiş yapıdaki CoCu-3 kodlu katalizörün yüzeyinde 104.60 nm’lik küçük yapılardan oluşmaktadır.



(a)

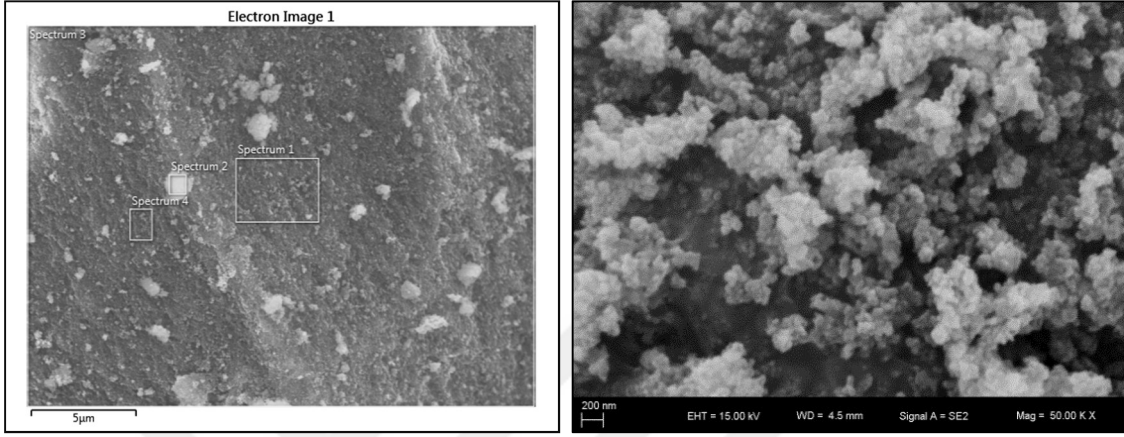
(b)



(c)

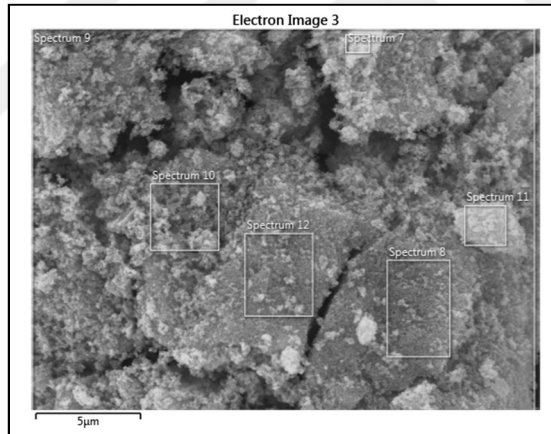
Şekil 6. 15 CoCu kodlu katalizörlerin SEM görüntüleri (5000x):
(a) CoCu-1, (b) CoCu-2 ve (c) CoCu-3

Şekil 6.16'da CoNi kodlu katalizörlere ait 5000 büyütmede gerçekleştirilmiş SEM analizi sonuçları verilmektedir. CoNi katalizörlerin CoCu kodlu katalizörler ile benzer morfolojik yapıda olduğu belirlenmiştir. Nanoparçacık yapıdaki katalizörlerin, topaklanma sonucu kitlesel yapıda gözlendiği fakat 50000 büyütme değerine çıkıldığında mikro boyuttaki yapıların nano parçacıklardan oluştuğu görülmektedir.



(a)

(b)

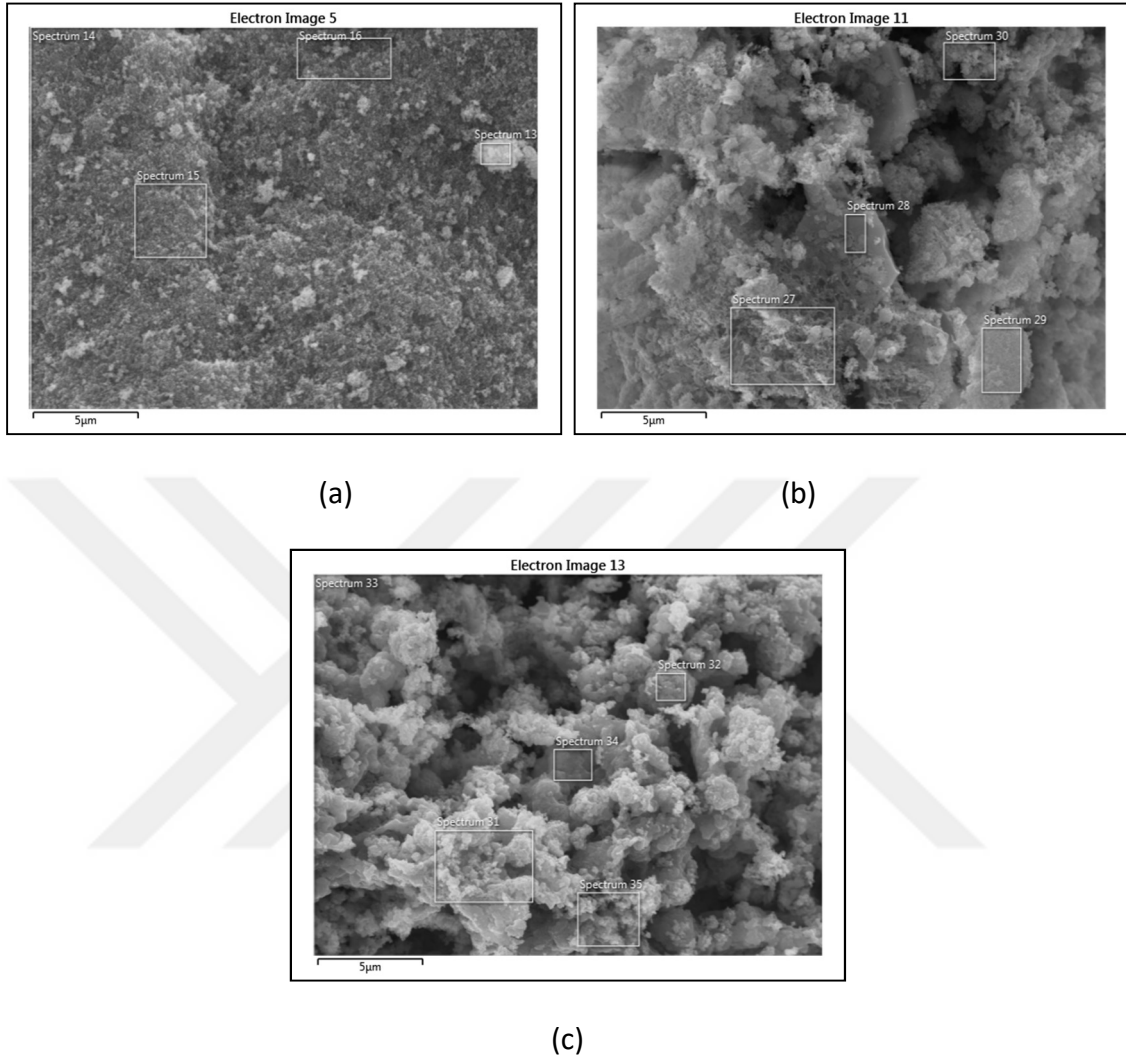


(c)

Şekil 6. 16 CoNi kodlu katalizörlerin SEM görüntüleri:
(a) CoNi-1 (5000 x), (b) CoNi-2 (50000x) ve (c) CoNi-3 (5000 x)

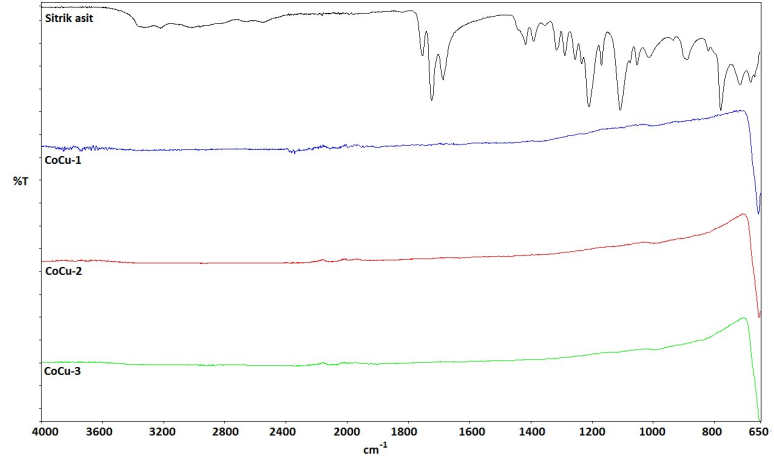
CoNi-1 kodlu katalizörün homojen yapısı topaklaşması ile oluşturduğu düz yüzeyde 104.60 nm minimum ve 481.17 nm ortalama boyutlu yapıları göze çarpmaktadır. 50000 büyütmede analizi gerçekleştirilen CoNi-2 kodlu katalizörün küresel yapılardan meydana geldiği ve en ufak 62.50 nm boyutunda ölçülebilen yapıların kümeleşmesi ile 44.26 µm boyutunda yapıların meydana geldiği belirlenmiştir. Ortalama 373.85 nm parçacıkları

içeren CoNi-3 kodlu katalizör en küçük 58.48 nm boyutunda yapıların kümeleşmesi ile homojen bir dağılım sergilemektedir.

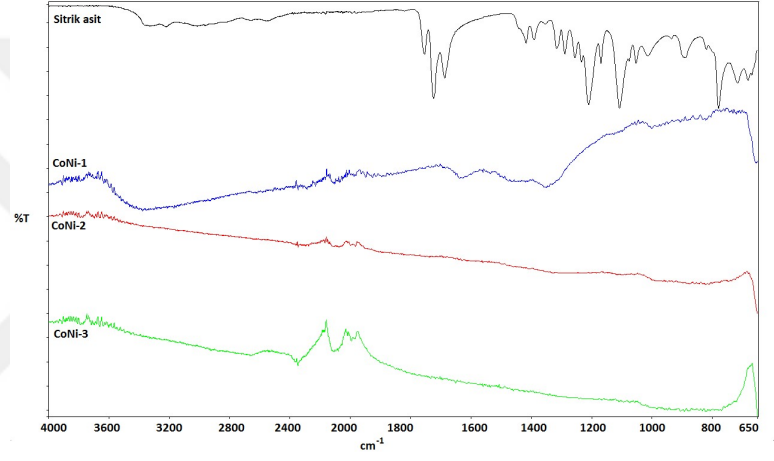


Şekil 6. 17 CuNi kodlu katalizörlerin SEM görüntüleri (5000 x):
(a) CuNi -1, (b) CuNi-2, (c) CuNi-3

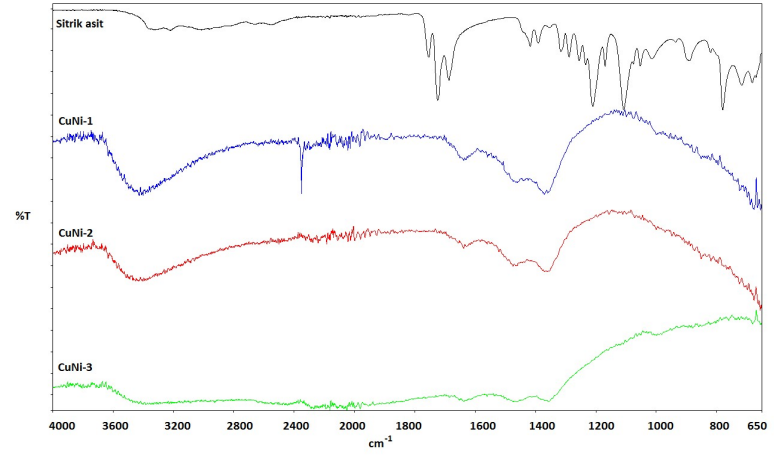
Şekil 6.17’de CuNi kodlu katalizörlere ait 5000 büyütme SEM görüntüleri verilmektedir. CuNi kodlu katalizörlerin diğer CoCu ve CoNi kodlu bimetal katalizörlerle uyumlu olarak nanoparçacıklardan meydana gelen mikro yapıli topaklardan oluştuğu görülmüştür. En küçük parçacık boyutu CuNi-1, CuNi-2 ve CuNi-3 kodlu katalizörler için sırasıyla en küçük ölçülen boyuttaki yapıların 58.42 nm, 131.58 nm ve 131.58 nm olarak belirlenmiş olup yapıların homojen kabarık kümelerden meydana geldiği ve oluşan topak büyüklükleri ise 265 nm, 394 nm ve 336.27 nm ortalama büyüklüğe sahip olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

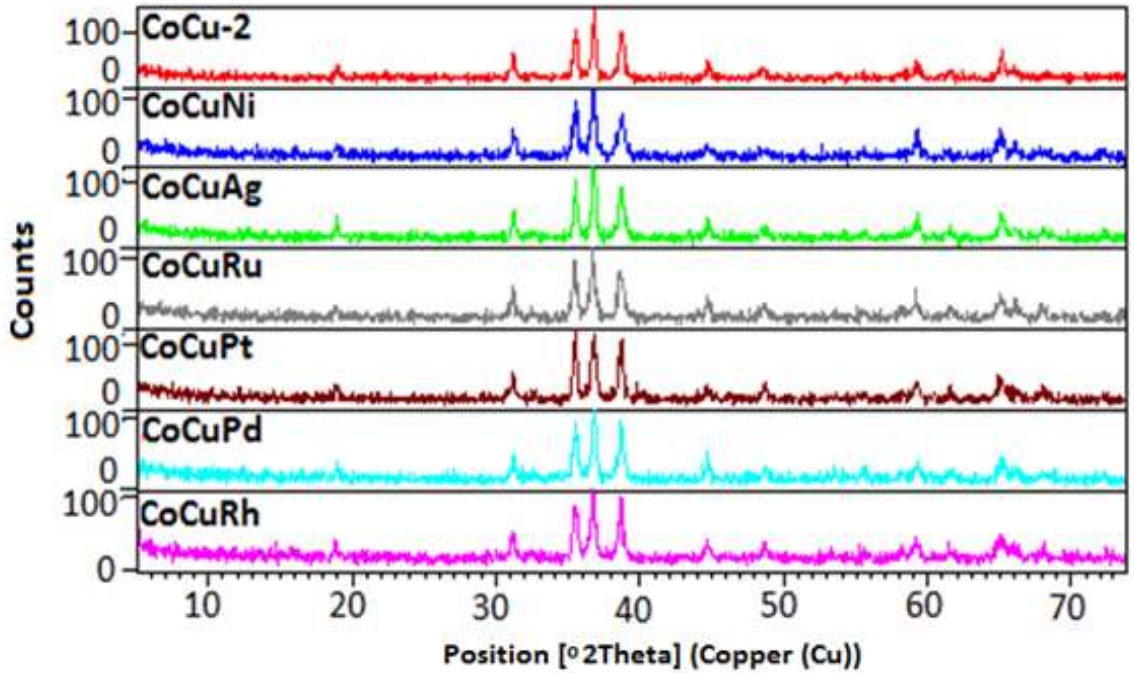
Şekil 6. 18 Bimetal içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumları:
(a) CoCu, (b) CoNi, (c) CuNi kodlu katalizörler

Şekil 6.18’de bimetal içerikli katalizörler ve organik liganda ait FT-IR spektrumu verilmektedir. Sentez sonrasında yapıdan organik ligand ve nitrat tuzlarının uzaklaştığı analiz sonuçlarından görülmektedir.

6.2.3 Trimetal içerikli katalizörlerin karakterizasyonu

Co, Cu ve Ni metallerinin farklı bileşimlerinde hazırlanmış olan katalizörlerin AB’den H₂ üretim özellikleri incelendiğinde, CoCu-2 kodlu katalizörün en yüksek H₂ üretim aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda, eser miktarda (%0.01 mol) üçüncü bir soy veya soy olmayan metallerin kullanımının katalizörün kimyasal, fiziksel ve H₂ üretim performansı özelliklerine etkisi aşağıda ayrıntılı olarak incelenmektedir.

Trimetal içerikli katalizörlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.19’da verilmektedir. Katalizörlere ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde, CoCu-2 kodlu katalizör ile aynı XRD diyagramına sahip oldukları dikkat çekmektedir.



Şekil 6. 19 Trimetal içerikli katalizörlerin XRD patterni

Eşit molar Co ve Cu içerikli kompozisyon içerisine eser miktarda (%0.01 mol) soy ve soy olmayan metal katılmasıyla oluşan fazların çeşitlilik göstermediği görülmektedir. Oluşan

fazlar eklenen metalin soy veya soy olmamasından bağımsız etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca eklenen metal % 5 ağı. altında olduğundan dolayı XRD diyagramında görülememektedir.

Trimetal içerikli katalizörlerin kristalografik yapısı 01-076-1886 JCPDS kodlu $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ ve 00-041-0254 JCPDS kodlu CuO çift fazlı kristal bileşimdediler. $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ fazın 31.38° , 36.98° ve 65.49° açılarında karakteristik pikler verdiği ve (2 2 0), (3 1 1) ve (4 4 0) kristal yapı parametrelerine sahip olduğu belirlenmiştir.

CoCuNi kodlu katalizörün $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ fazı kristal büyüklüğü 22.08 nm ve CuO fazının kristal büyüklüğü 30.71 nm olarak hesaplanmıştır.

CoCuAg kodlu katalizör 27.50 nm büyüklüğünde $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ ve 23.66 nm büyüklüğünde CuO kristallerinden oluşmuştur.

CoCuRu kodlu katalizör 29.41 nm kristal büyüklüğünde $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ ve 27.34 nm kristal büyüklüğünde CuO fazlarından oluşmaktadır.

CoCuPt kodlu katalizör içermiş olduğu $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ ve CuO fazlarının kristal büyüklükleri sırasıyla 29.42 nm ve 28.86 nm olarak hesaplanmıştır.

32.04 nm büyüklüğünde $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ kristalleri ve 26.76 nm büyüklüğündeki CuO kristalleri CoCuPd kodlu katalizörün yapısında yer almaktadır.

CoCuRh kodlu trimetal oksit katalizörün kristal büyüklükleri sırasıyla $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ fazı için 25.64 nm ve CuO için 30.60 nm olarak hesaplanmıştır.

Trimetal oksit katalizörlerin kristal büyüklükleri değerlendirildiğinde, genel olarak yapı içerisine üçüncü bir metal katılması $\text{Co}_{2.24}\text{Cu}_{0.76}\text{O}_4$ fazının büyüklüğünü küçültmüş ve CuO fazını büyüttüğü belirlenmiştir.

Trimetal oksit katalizörlerin elementel analizleri XRF, ICP-OES ve EDS ile gerçekleştirilmiş olup malzemelerin içerikleri Çizelge 6.8 ve EK-A-2’de verilmektedir. Hazırlanan katalizörlerin hedef kompozisyonun başarı ile sağlandığı belirlenmiştir.

Çizelge 6.8 Trimetal içerikli katalizörlerin elementel analiz sonuçları

Katalizör	İçerik, M ₁ (mol): M ₂ (mol): M ₃ (mol)				
M ₁ M ₂ M ₃	XRF	ICP-OES	EDS	Ortalama	Hedef
CoCuNi	0.48:0.51:0.01	0.48:0.51:0.01	0.48:0.51:0.01	0.480:0.510:0.010	0.495:0.495:0.01
CoCuAg	0.49:0.50:0.01	0.49:0.50:0.02	0.51:0.48:0.01	0.497:0.493:0.013	
CoCuRu	0.49:0.50:0.01	0.49:0.50:0.01	0.49:0.50:0.01	0.490:0.500:0.010	
CoCuPt	0.49:0.50:0.01	0.49:0.50:0.01	0.47:0.52:0.01	0.483:0.507:0.010	
CoCuPd	0.49:0.50:0.01	0.49:0.50:0.01	0.48:0.51:0.01	0.487:0.503:0.010	
CoCuRh	0.49:0.50:0.01	0.49:0.50:0.01	0.46:0.53:0.01	0.480:0.530:0.01	

Trimetal içerikli katalizörlere ait yüzey analiz sonuçları Çizelge 6.9’da verilmektedir.

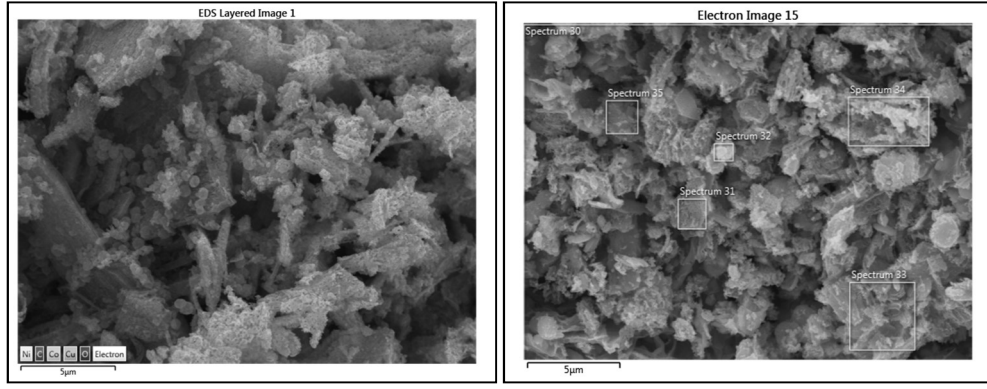
Çizelge 6.9 Trimetal içerikli katalizörlerin yüzey özellikleri

Katlizör	BET Spesifik Yüzey Alanı, m ² .g ⁻¹	Gözenek Hacmi, cm ³ .g ⁻¹	Gözenek Büyüklüğü, nm
CoCuNi	11.28	0.07	24.27
CoCuAg	7.51	0.04	21.56
CoCuRu	13.45	0.09	26.12
CoCuPt	6.16	0.04	27.18
CoCuPd	5.80	0.04	30.69
CoCuRh	10.68	0.06	21.88

Metal katkısının katalizör yüzey alanına alan etkisi, katkılanırılan metale bağlı olarak değişim göstermektedir. CoCu-2 kodlu katalizörün yüzey alanı $6.72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ölçölmüş iken, farklı metaller ile yapıya katkı yapılması trimetal içerikli katalizörlerin yüzey alanlarında farklılığa sebep olmuştur. Pd katkısı en düşük yüzey alanı ($5.80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sağlarken, Ru katkısı en yüksek yüzey alana ($13.45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sahip katalizörün sentezlenmesine sebep olmuştur. Sentezlenen tüm katalizörlerin mezo boyutta gözeneğe sahip olup gözenek çaplarının 20-30 nm arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

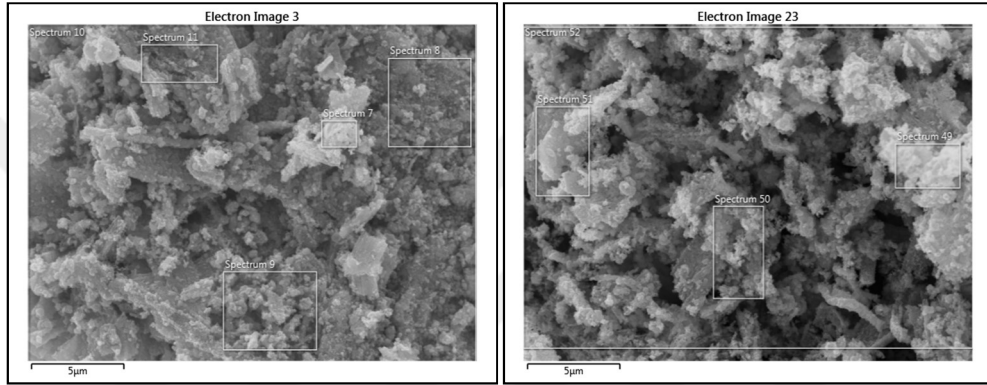
Şekil 6.20’de trimetal içerikli katalizörlere ait 5000 büyötmeli SEM görüntöleri verilmektedir. CoCuNi kodlu katalizörün yapısında küresel paraçacıklara sahip olduğu göze çarpmaktadır. Ortalama paraçacık boyutu $1.15 \mu\text{m}$ ölçölmüş olup, ölçölebilen en ufak yapı 448.27 nm büyüklüğündedir. CoCuAg kodlu katalizör pamuksu ve düzensiz yapıda olduğu Şekil 6.20’den görölmektedir. Bu katalizöre ait en küçük yapının 58.48 nm , en büyük yapının 570 nm ve ortalama büyüklüğün 273.60 nm olarak ölçölmüştür. Düzensiz yapıdaki CoCuRu kodlu katalizörün en küçük paraçacık boyutu 58.48 nm , en büyük paraçacık boyutu 292.39 nm ve ortalama paraçacık boyutu 208.86 nm olarak belirlenmiştir. Düzensiz topraklardan oluşan CoCuPt kodlu katalizör yapısında 58.48 nm büyüklüğünde yapılar içermekte, bu küçük boyutlu yapıların kümeleşmesi ile ortalama 202.59 nm ve en büyük 350.88 nm boyutunda yapılar oluşmuştur. En küçük 73.09 nm büyüklüğünde yapılar içersen CoCuPd kodlu katalizörün ortalama paraçacık boyutu 231.83 nm olup, en büyük yapı 380.12 nm olarak ölçölebilmştir. Ortalama 513.78 nm büyüklüğündeki yapılardan oluşan CoCuRh kodlu katalizörün yapısındaki küresel paraçacıklar dikkat çekmektedir. CoCuRh kodlu katalizörün ölçölebilen en küçük yapısı 102.34 nm ve en büyük yapısı ise 804.09 nm olarak kaydedilmiştir.

Görüntüler incelendiğinde katalizör içerikleri farklılık göstermesine rağmen benzer fiziksel yapıda oldukları tespit edilmiştir. Trimetal içerikli katalizörlerin, CoCu-2 katalizör ile benzer olarak nanoparaçacıklardan oluşmuş kümeleşmiş morfolojide olduğu belirlenmiştir.



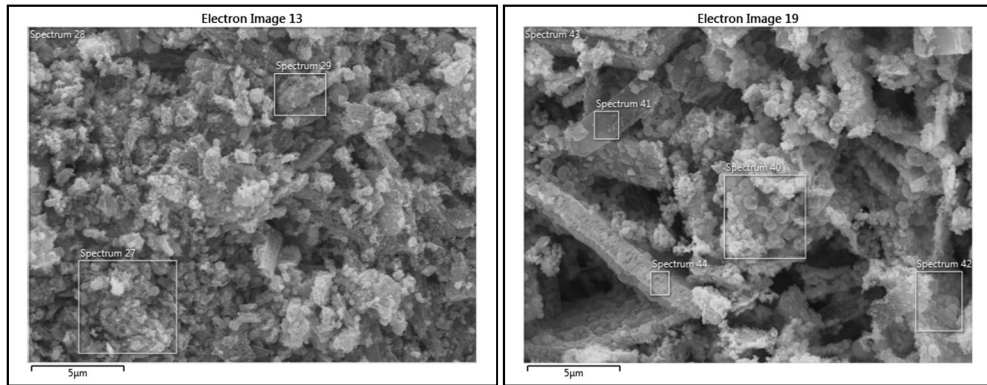
(a)

(b)



(c)

(d)

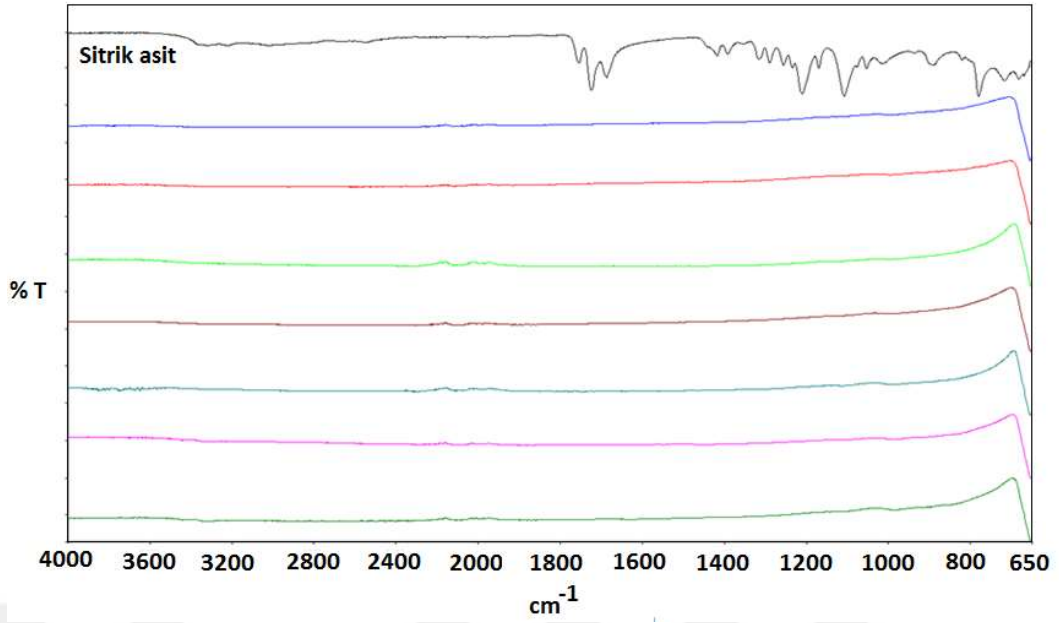


(e)

(f)

Şekil 6. 20 Trimetal içerikli katalizörlerin SEM görüntüleri (5000x): (a) CoCuNi, (b) CoCuAg, (c) CoCuRu, (d) CoCuPt, (e) CoCuPd, (f) CoCuRh kodlu katalizörler

Şekil 6.21’de trimetal içerikli katalizörler ve organik liganda ait FT-IR spektrumu verilmektedir. Katalizörlerin analiz sonucunda herhangi bir organik bağ olmadığı yani sentez aşamasında kullanılan organik ligand ve nitrat tuzunun yapıdan tamamen uzaklaştığı görülmektedir.



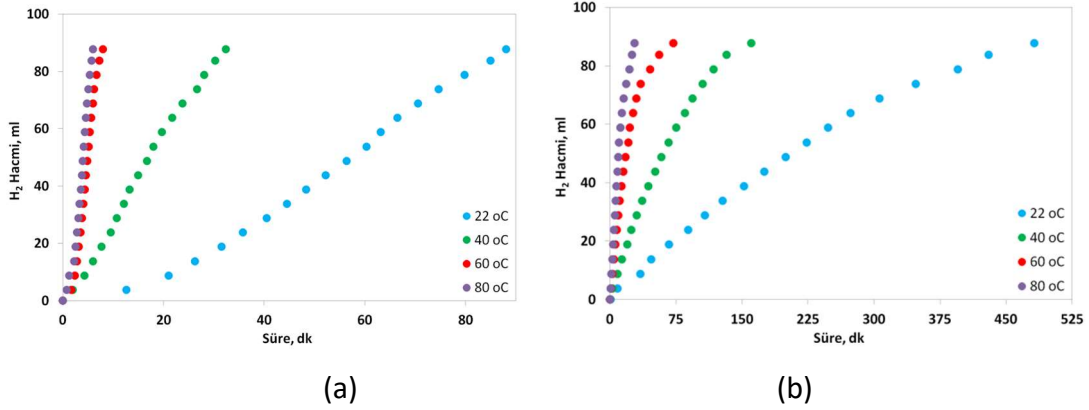
Şekil 6. 21 Trimetal içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumları

6.3 Amonyum Borandan Hidrojen Üretiminin İncelenmesi

Metal içerikli katalizörler varlığında AB'den H₂ üretim özelliklerinin incelenmesi amacıyla; 0.12 M AB çözeltisinin dört farklı hidroliz reaksiyon sıcaklığında (22 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C) hidroliz verileri toplanmış olup elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir.

6.3.1 Monometal içerikli katalizörler varlığında

Monometal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen denemelerde teorik olarak hesaplanan 84 ml H₂ gazı üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.22'de Co ve Cu monometal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyon sonuçları verilmektedir. Ni kodlu katalizörün aktivitesi aynı koşullar altında incelenmiş ama Ni katalizör varlığında H₂ üretimi gözlenmemiştir. Co ve Cu katalizörler varlığında H₂ üretim hızları göstermektedir ki; Co katalizör (60 °C'de 3.56 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹), Cu katalizörden (60°C'de 0.42 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹) daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Bununla beraber sıcaklığın artmasıyla her iki katalizörün aktivitesinde belirgin artış olduğu görülmektedir. Örneğin; Co katalizör varlığında gerçekleşen H₂ üretim hızı sıcaklığın 22 °C'den 80 °C'ye yükselmesiyle yaklaşık olarak 17 kat daha hızlı gerçekleşmiştir.



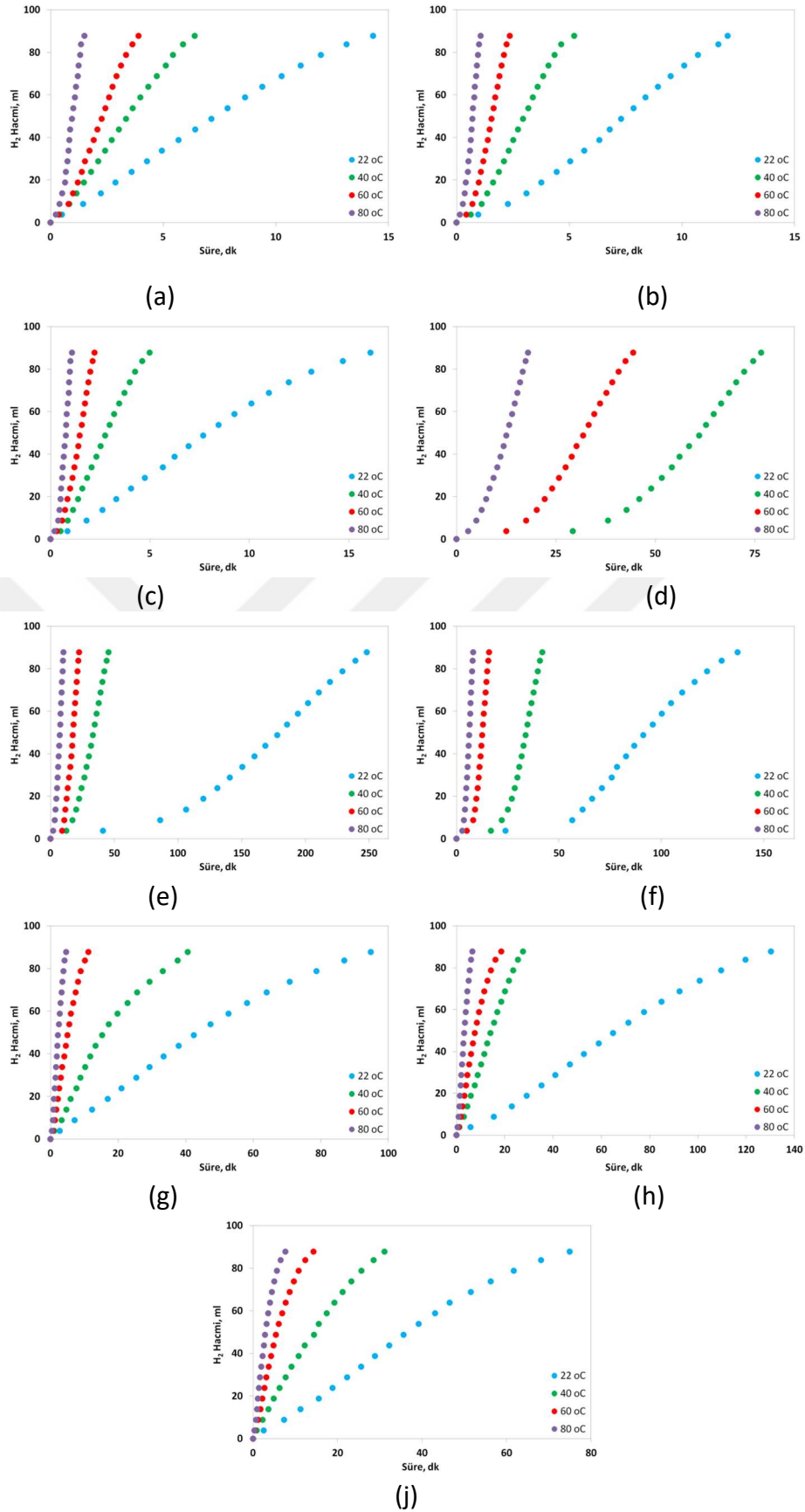
Şekil 6. 22 Monometal içerikli katalizör varlığında H₂ üretimi:
(a) Co ve (b) Cu katalizör

6.3.2 Bimetal içerikli katalizörler varlığında

Şekil 6.23’de bimetal içerikli katalizörler varlığında AB’den H₂ üretiminin incelenmesine ait sonuçlar verilmektedir. Gerçekleştirilen tüm denemeler sonucunda tüm bimetal içerikli katalizörler varlığında H₂ üretimi gözlenmiştir.

Bimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen AB’nin hidroliz reaksiyonun monometal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyondan daha kısa sürelerde tamamlandığı tespit edilmiştir. Örneğin; 40 °C’de reaksiyon sıcaklığında sırasıyla Co ve Cu kodlu katalizörler varlığında H₂ üretimi 52.42 dk ve 160.4 dk’da tamamlanırken, CoCu-1 (Şekil 6.23 (a)) katalizör varlığında ise 6.4 dk’da tamamlanmıştır. CoCu-2 (Şekil 6.23 (b)) ve CoCu-3 (Şekil 6.23 (c)) katalizörler varlığında gerçekleştirilen H₂ üretim reaksiyonları ise 5.13 dk ve 5 dk’da % 100 verim ile sona ermiştir. Co ve Cu metallerinin bileşimi olarak hazırlanan CoCu katalizörlerde Co miktarının artması ile beraber H₂ üretiminin tamamlanma süresi kısalmıştır.

CoNi bimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen H₂ üretim denemeleri sonuçları Şekil 6.23 (d), (e) ve (f)’de verilmektedir. Sadece 22 °C’de CoNi-1 katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu gerçekleşmediği gözlenmiştir. CoNi-2 ve CoNi-3 kodlu katalizörler varlığında 22°C’de AB hidrolizi ile H₂ üretimi gerçekleşmiş ve sırasıyla 248.08 dk ve 137.20 dk sürdüğü kaydedilmiştir. Bu da göstermektedir ki, CoNi katalizör kompozisyonlarında Co miktarının artışı ile H₂ üretim süresinin tamamlanması arasında ters orantı bulunmaktadır.



Şekil 6. 23 Bimetal içerikli katalizörler varlığında H_2 üretimi: (a) CoCu-1, (b) CoCu-2, (c) CoCu-3, (d) CoNi-1, (e) CoNi-2, (f) CoNi-3, (g) CuNi-1, (h) CuNi-2, (j) CuNi-3

Şekil 6.23 (g), (h), (j)'de CuNi bimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen AB'den H₂ üretimi sonuçları verilmektedir. CuNi kompozisyonunun değişimi ile reaksiyon tamamlanma süresinde değişim olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; 80 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlar CuNi-1 kodlu katalizör varlığında 4.63 dk, CuNi-2 kodlu katalizör varlığında 6.53 dk ve CuNi-3 kodlu katalizör varlığında ise 7.61 dk'da tamamlanmıştır.

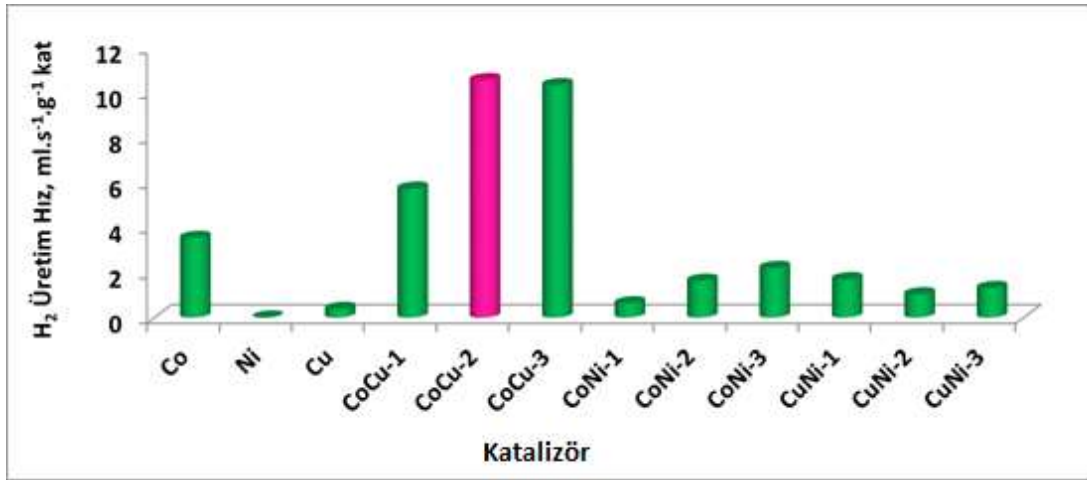
Tüm bimetal içerikli katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait H₂ üretim hız sonuçları değerlendirildiğinde sıcaklığın artması ile H₂ üretim hızı arasında doğru orantı olduğu görülmüştür. Örneğin; CoCu-1 kodlu katalizör varlığında H₂ üretim hızı 22 °C'de 1.28 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ iken 40 °C'de 2.95 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹, 60 °C'de 5.39 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ ve 80 °C'de ise 16.08 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ değerlerine yükselmiştir.

Şekil 6.24'de 60 °C'de monometal ve bimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen AB'den H₂ üretimi hız sonuçları verilmektedir.

CoCu bimetal oksit katalizörler varlığında AB'nin hidrolizi sonucunda H₂ üretim hızı CoCu-1 kodlu katalizör için 5.73 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹, CoCu-2 kodlu katalizör için 10.56 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ ve CoCu-3 kodlu katalizör için 10.33 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. H₂ üretim için en etkin bileşim CoCu-2 olup Co ve Cu'nun 1'e 1 oranda kullanımı yeterli olmaktadır.

Katalizör içeriğindeki Co miktarının arttırılmasının H₂ üretim hızını arttırmadığı tespit edilmiştir.

60°C'de gerçekleştirilen CoNi kodlu katalizörler varlığında AB'nin hidrolizi sonucunda H₂ üretim hızları CoNi-1 için 0.63 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹, CoNi-2 için 1.64 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ ve CoNi-3 için 2.20 l H₂.g⁻¹.kat.dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere CoNi bimetalik katalizörlerin Co içeriğinin artırılması ile H₂ üretim hızının arttığı tespit edilmiştir.

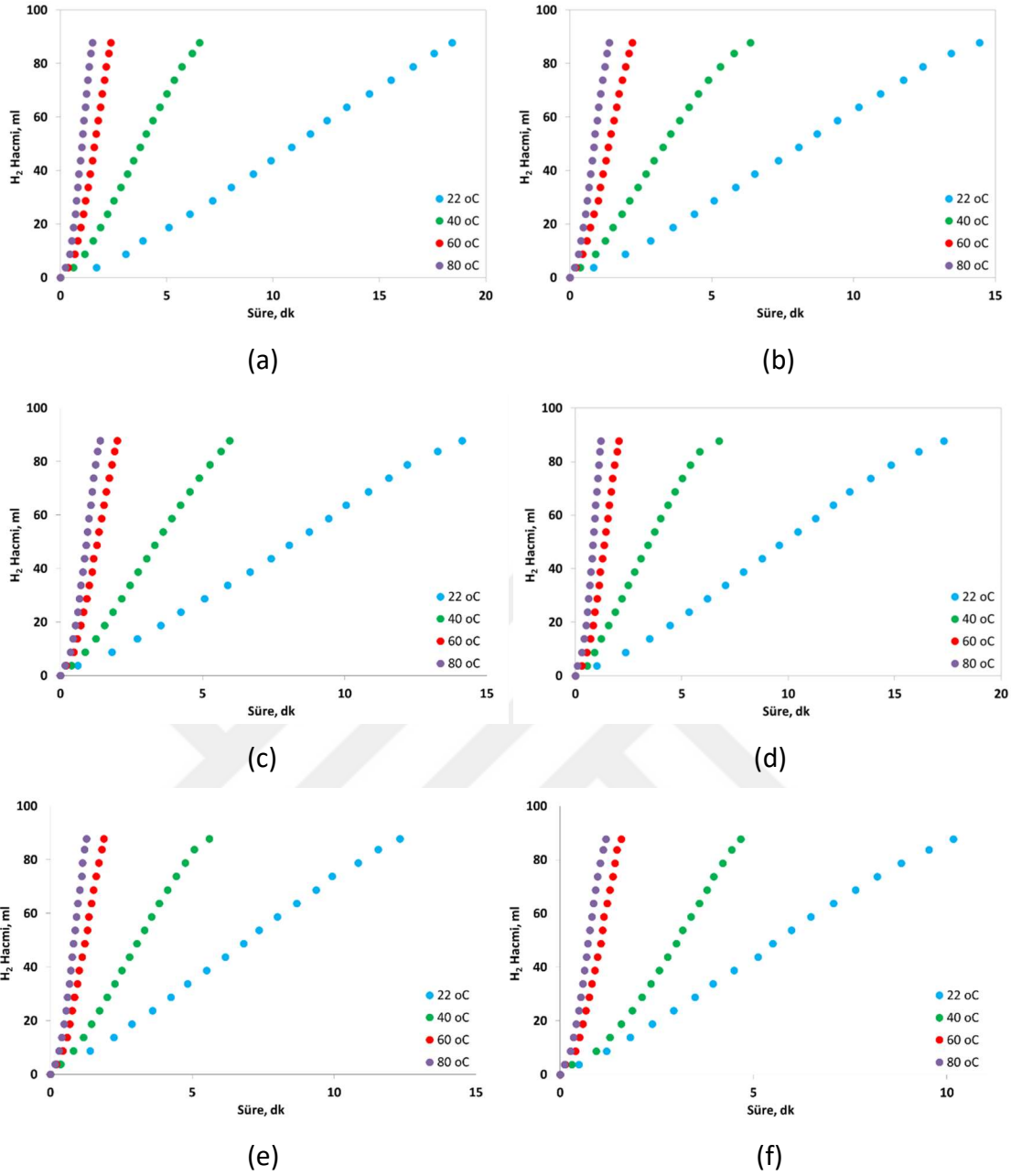


Şekil 6. 24 Mono ve bimetal içerikli katalizörler varlığında 60°C'deki H₂ üretim hızları 60°C'de gerçekleştirilen 0.12 M AB çözeltisinin CuNi kodlu katalizörler varlığında hidrolizi sonucunda H₂ üretim hızları CuNi-1 kodlu katalizör için 1.70 l H₂.g⁻¹kat.dk⁻¹, CuNi-2 kodlu katalizör için 1.03 l H₂.g⁻¹kat.dk⁻¹ ve CuNi-3 için 1.31 l H₂.g⁻¹kat.dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere CuNi kodlu katalizörlerin Cu içeriğinin artırılması ile H₂ üretim hızını arttırmaktadır.

H₂ üretim hızları incelendiğinde, monometal içerikli katalizörler içerisinde en aktif Co olduğu ve bimetal içerikli katalizörler içerisinde de CoCu setinin en yüksek aktiviteyi gösterdiği Şekil 6.24'den görülmektedir. CoNi kodlu katalizörlerde Co miktarının ve CuNi kodlu katalizörlerde ise Cu miktarının artması ile H₂ üretim hızının artış olduğu görülmektedir. Bununla beraber CoCu kodlu katalizörde en yüksek H₂ üretim hızı (10.56 l H₂.g⁻¹kat.dk⁻¹) 1:1 (mol: mol) içerikli CoCu-2 kodlu katalizörde olduğu tespit edilmiştir.

6.3.3 Trimetal içerikli katalizörler varlığında

Şekil 6.25'de trimetal içerikli katalizörler varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen 0.12 M AB çözeltisinin hidroliz sonuçları verilmektedir. En uzun reaksiyon süresi yaklaşık olarak 20 dk olarak belirlenmiştir. Örneğin; 22 °C'de H₂ üretim reaksiyonu 10.16 dk'da tamamlanırken, 40 °C'de 4.66 dk, 60°C'de 1.58 dk ve 80 °C'de ise 1.18 dk'da tamamlandığı kaydedilmiştir.

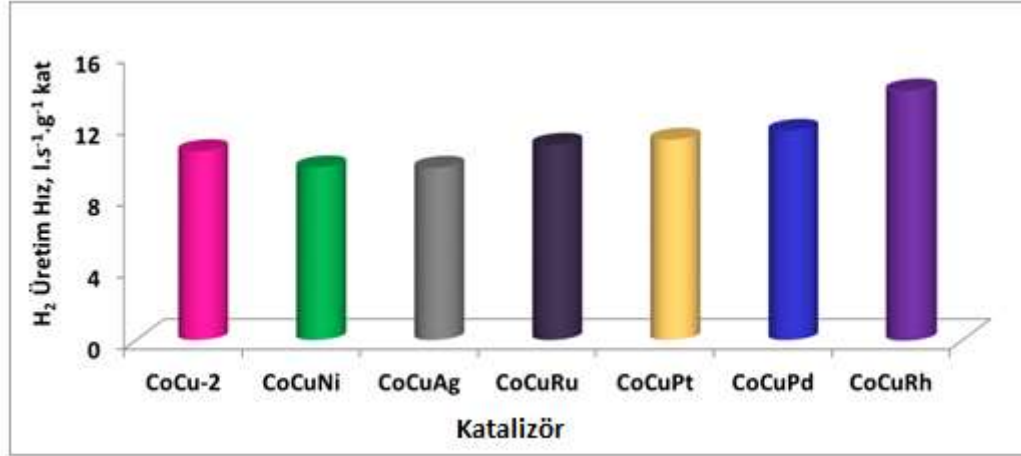


Şekil 6. 25 Bimetal içerikli katalizör varlığında H_2 üretim profili:
 (a) CoCuNi, (b) CoCuAg, (c) CoCuRu, (d) CoCuPt, (e) CoCuPd, (f) CoCuRh

Trimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleşen H_2 üretim deneylerinde sıcaklığın 22 °C'den 80 °C'ye doğru artırılması H_2 üretim hızı üzerindeki artışa etkisi büyüktür.

DOE kriterlerine göre 60 °'deki H_2 üretim özelliklerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu doğrultuda, H_2 üretim sonuçları incelendiğinde katalizörlerin performansları 60 °C'de yüksek aktivite göstermekte ve sıcaklığın 80 °C'ye çıkartılması ile performans artışı gerçekleşmekle beraber 40 °C'den 60 °C'ye çıkılması ile artan hız miktarı, 60 °C'den 80 °C'ye çıkıldığında daha düşük oranda artış göstermiştir.

Şekil 6.26'da görüldüğü üzere üçüncü metal katkısı H_2 üretim aktivitesini değiştirmektedir. CoCu ($10.56 \text{ l } H_2 \cdot g^{-1} \cdot \text{kat} \cdot dk^{-1}$) temeline Ni ($9.65 \text{ l } H_2 \cdot g^{-1} \cdot \text{kat} \cdot dk^{-1}$) ve Ag ($9.63 \text{ l } H_2 \cdot g^{-1} \cdot \text{kat} \cdot dk^{-1}$) katkısının gerçekleştirilmesi, H_2 üretim hızında düşüşe sebep olmuştur. Soy metal ailesinde yer alan Ru, Pt, Pd ve Rh katkısı ile performansın arttığı görülmektedir. En yüksek aktivite artışını Rh ($13.92 \text{ l } H_2 \cdot g^{-1} \cdot \text{kat} \cdot dk^{-1}$) katkılandırmasının verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6. 26 Trimetal içerikli katalizörler varlığında 60 °C'deki H_2 üretim hızları

6.4 Amonyum Borandan Hidrojen Üretimi Reaksiyon Kinetik İncelenmesi

Heterojen katalizörler varlığında AB'den H_2 üretim reaksiyonun kinetik parametrelerinin aydınlatılabilmesi için güç ve bimoleküler reaksiyon kinetik modelleri kullanılarak elde edilen veriler incelenmiş ve sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

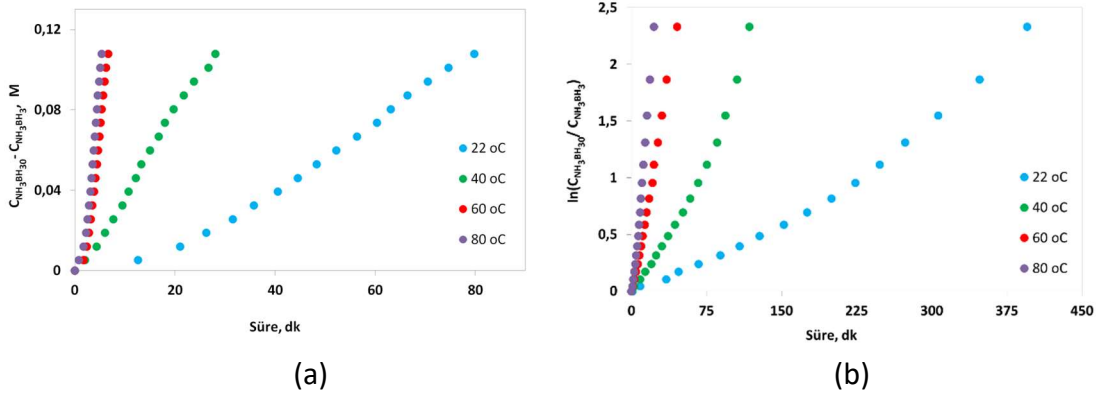
6.4.1 Monometal içerikli katalizör varlığında

Çizelge 6.10'de referans olarak alınan 60 °C hidroliz reaksiyon sıcaklığının üç farklı güç reaksiyon ($n= 0, 1$ ve 2) modeli uygulanması sonucunda elde edilen R^2 değerleri verilmektedir. EK-B-1'de tüm güç modellerine ait grafikler Şekil EKB-1 ve EKB-2'de sunulmaktadır. R^2 değerleri incelendiğinde, Co kodlu katalizörün sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik modeline ve Cu kodlu katalizörün birinci dereceden reaksiyon kinetik modeline uygunluk gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 6.10 Monometal içerikli katalizörlerin güç modeli R^2 değerleri

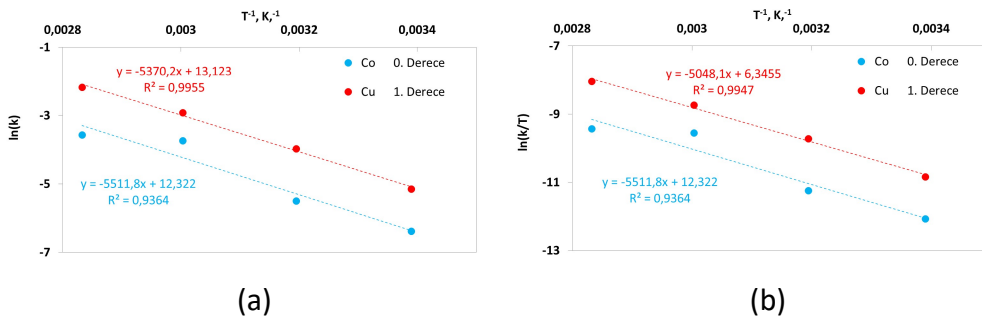
Katalizör	60°C'deki H ₂ üretim için Güç modeli n. derece kinetik model R^2 değerleri		
	0.	1.	2.
Co	0.9962	0.8872	0.6789
Cu	0.9285	0.9969	0.8915

Şekil 6.27'de Co ve Cu monometal içerikli katalizör varlığında gerçekleştirilmiş H₂ üretim reaksiyon sonucunun güç modelleri ile incelenme sonuçları verilmektedir.



Şekil 6. 27 Monometal içerikli katalizörler varlığında 0. derece kinetik modeli:
(a) Co ve (b) Cu kodlu katalizörler

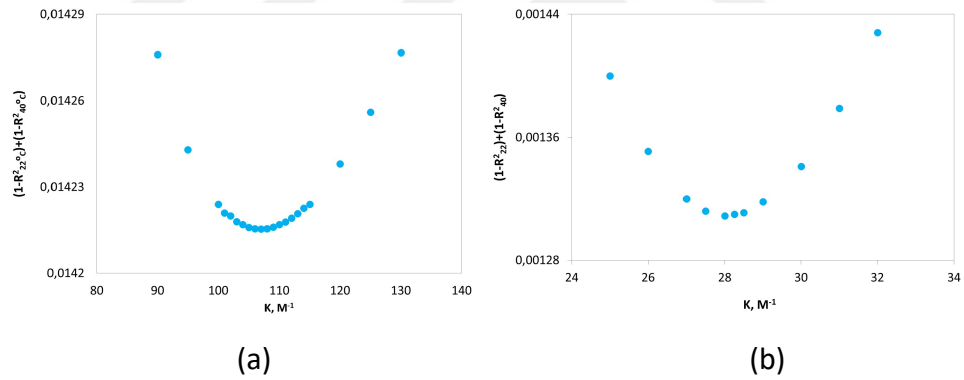
Monometal içerikli katalizörler varlığında AB'nin hidrolizi ile gerçekleşen H₂ üretimi Co kodlu katalizör varlığında AB konsantrasyonundan bağımsız olarak gerçekleşmekte iken, Cu kodlu katalizör varlığında AB konsantrasyonuna bağlı olmaktadır.



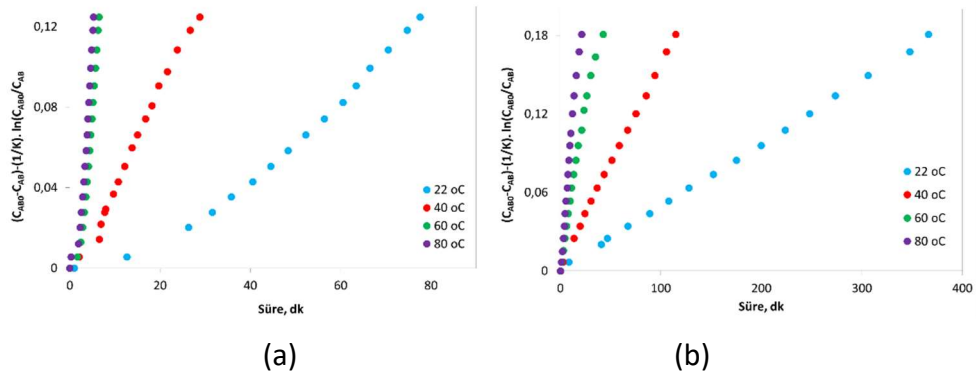
Şekil 6. 28 Monometal içerikli katalizör varlığında H₂ üretimi (a) Arrhenius ve (b) Eyring grafikleri

Şekil 6.28’de Co ve Cu kodlu katalizörlerin reaksiyon kinetik modellerine ait Arrhenius ve Eyring grafikleri verilmektedir. Co monometal içerikli varlığında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisi $45.83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti 12.32 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Cu katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisi $46.25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti $15.47 \text{ M}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Eyring grafiklerinden sırası ile Co ve Cu kodlu katalizörler varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu için entalpi değerleri $43.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $41.97 \text{ kJ.mol}^{-1}$; entropi değerleri $-151.44 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ve $-144.78 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.29’da monometal içerikli katalizörlerin L-H bimoleküler kinetik K sabiti belirlenmesine ait grafik verilmektedir. K sabiti, 22°C ve 40°C hidroliz sıcaklıkları referans olarak alınmış ve Şekil 6.29’da elde edilen parabolün minimum noktası olarak tanımlanmıştır. Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda, L-H modeline ait K sabiti Co için 108 M^{-1} ve 28 M^{-1} Cu için olarak hesaplanmıştır. Belirlenen K sabiti L-H modelinde kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.



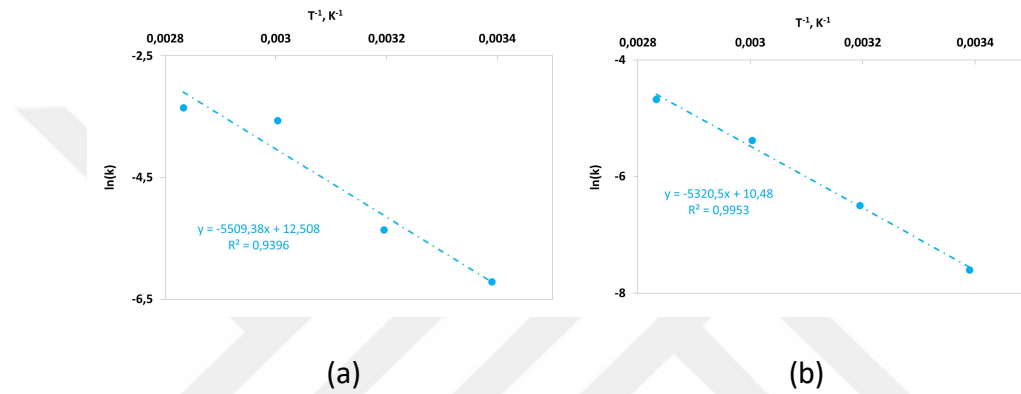
Şekil 6. 29 Monometal içerikli katalizör için K katsayısının belirlenmesi:
(a) Co ve (b) Cu kodlu katalizör



Şekil 6. 30 Monometal içerikli katalizör varlığında H_2 üretimi için L-H kinetik modeli:
(a) Co ve (b) Cu kodlu katalizör

Şekil 6.30'da monometal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilen H₂ üretim reaksiyon verilerine L-H bimoleküler kinetiğinin uygulama sonuçları verilememektedir.

Şekil 6.31'de monometal içerikli katalizörler varlığında gerçekleşen AB hidrolizinin L-H bimoleküler reaksiyon modeli Arrhenius kinetik incelenmesine ait sonuçlar verilmektedir. L-H modelinin uygulanması sonucunda modele ait E_a 45.80 kJ.mol⁻¹ ve 44.23 kJ.mol⁻¹ sırası ile Co ve Cu kodlu katalizörler varlığında gerçekleşen H₂ üretimi için olarak hesaplanmıştır. Arrhenius sabitleri ise 12.80 dk⁻¹ ve 10.48 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. 31 Monometal içerikli katalizörler varlığında H₂ üretimi Arrhenius grafiği:
(a) Co ve (b) Cu kodlu katalizörler

Güç ve bimoleküler reaksiyon modellerine ait monometal içerikli katalizör varlığında gerçekleştirilen AB hidrolizine ait sonuçlar birbiri ile uyumlu olup, E_a enerjisi ile reaksiyon hızı arasında bir ilişki bulunmadığı görülmüştür.

6.4.2 Bimetal içerikli katalizör varlığında

Bimetal içerikli katalizör varlığında AB çözeltisinin hidroliz reaksiyon kinetiğinin incelenmesine dair grafik ve sayısal sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir.

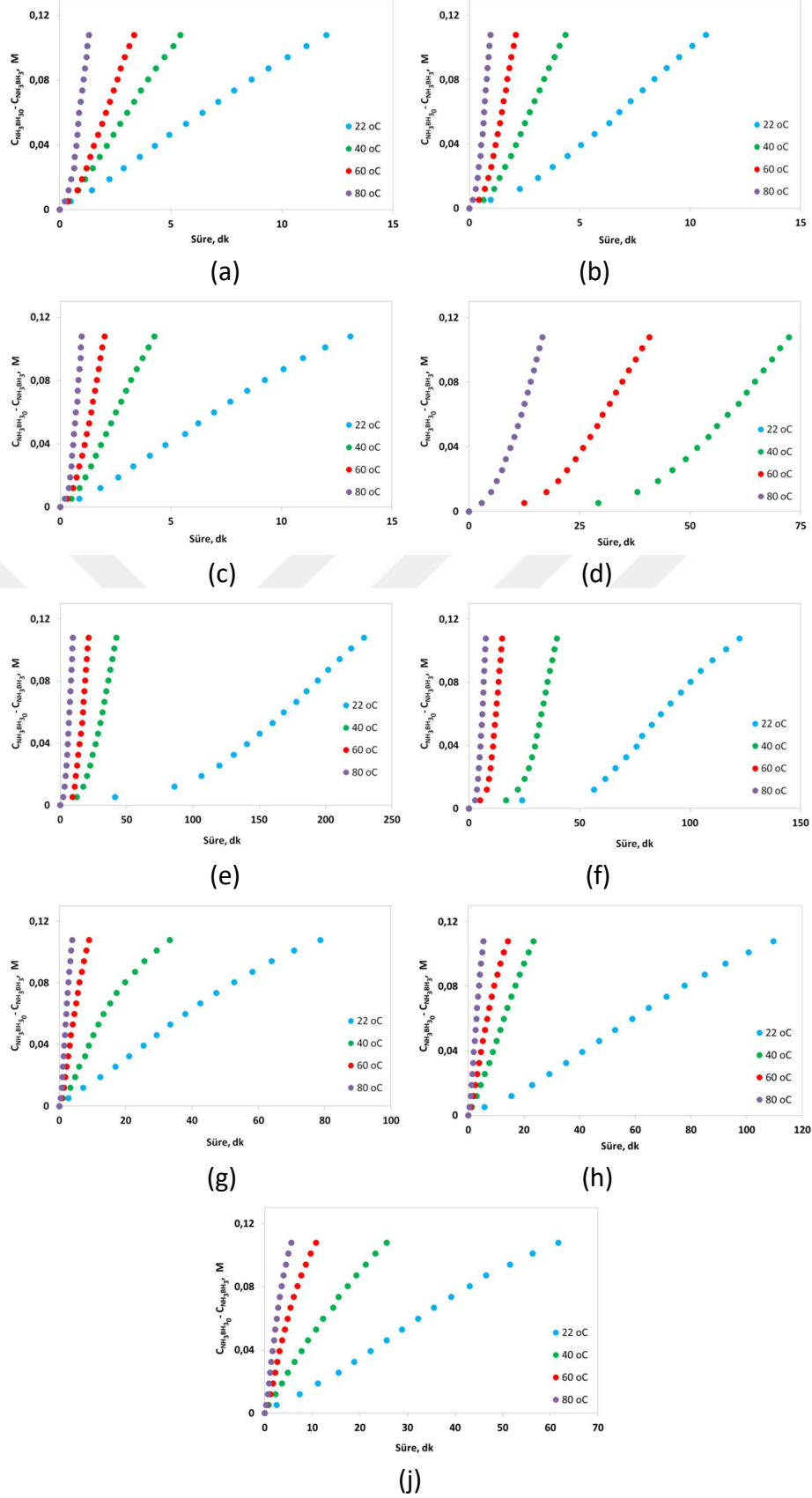
Çizelge 6.11'de referans olarak alınan 60°C H₂ üretim reaksiyonu sıcaklığının üç farklı güç reaksiyon ($n = 0, 1$ ve 2) modeli uygulanması sonucunda elde edilen kolerasyon katsayı değerleri verilmektedir. EK-B-1'de tüm güç modellerine ait grafikler Şekil Ek.B3-9'da sunulmaktadır. R^2 incelendiğinde, tüm bimetal içerikli katalizörün sıfıncı dereceden reaksiyon kinetik modeline uygunluk gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 6.11 Bimetal içerikli katalizörlerin güç modeli R² değerleri

Katalizör	60°C'deki H ₂ üretim için Güç modeli n. derece kinetik model R ² değerleri		
	0.	1.	2.
CoCu-1	0.9992	0.9171	0.6840
CoCu-2	0.9953	0.8923	0.6530
CoCu-3	0.9920	0.8742	0.625
CoNi-1	0.9949	0.8902	0.6469
CoNi-2	0.9866	0.8584	0.6060
CoNi-3	0.9883	0.8671	0.6170
CuNi-1	0.9905	0.9608	0.7582
CuNi-2	0.9851	0.9707	0.7803
CuNi-3	0.9785	0.9775	0.7954

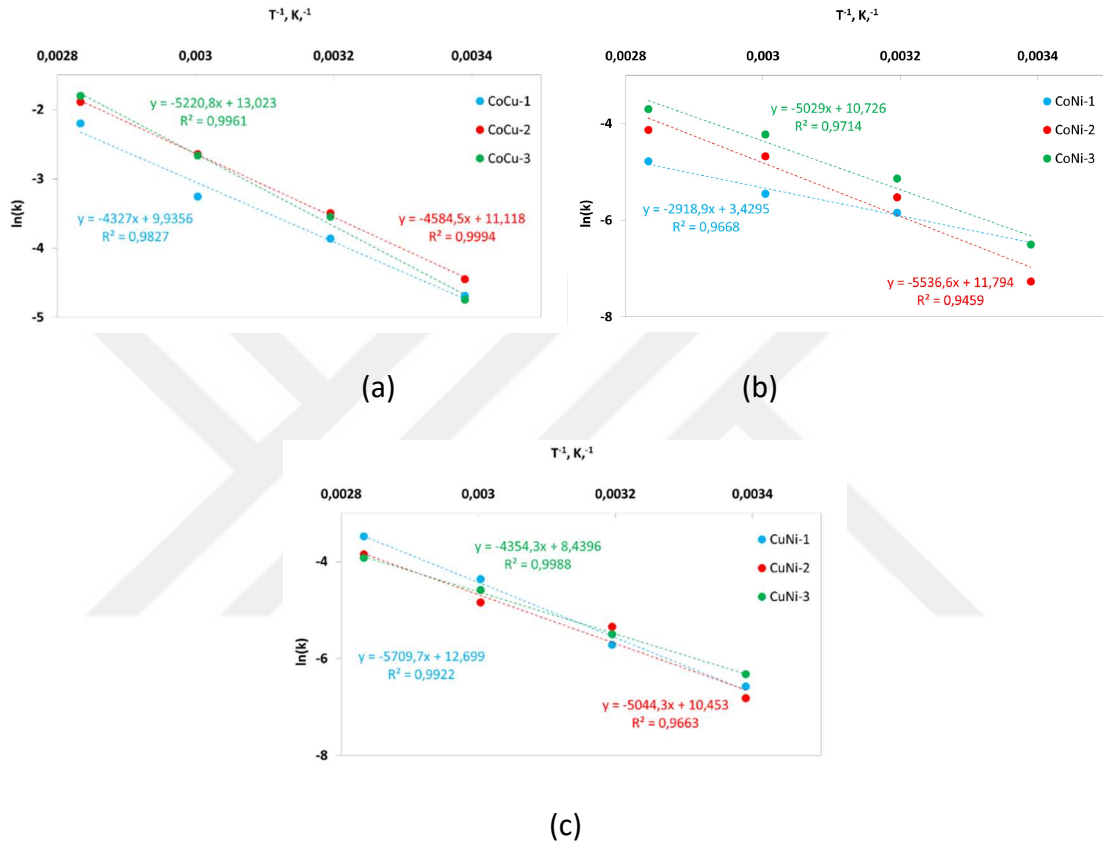
Şekil 6.32'de bimetal katalizörlere ait sıfırıncı derece güç modellerine ait kinetik inceleme grafikleri sergilenmektedir.

Bimetal içerikli katalizörler varlığında AB'nin hidrolizi ile gerçekleşen H₂ üretiminin, sıfırıncı dereceden kinetik davranış sergilediği belirlenmiştir. Bimetal içerikli katalizör kullanımı ile gerçekleştirilen AB'nin hidrolizi ile H₂ üretim reaksiyonu AB konsantrasyonundan bağımsız olarak sabit hızda gerçekleşmektedir.



Şekil 6. 32 CoCu kodlu katalizör varlığında H_2 üretimi 0. derece kinetik modeli:
 (a) CoCu-1, (b) CoCu-2, (c) CoCu-3, (d) CoNi-1, (e) CoNi-2, (f) CoNi-3, (g) CuNi-1,
 (h) CuNi-2, (j) CuNi-3

Şekil 6.37’de bimetal içerikli katalizör varlığında gerçekleştirilen H_2 üretim reaksiyonunun sıfırıncı dereceden reaksiyon modeli Arrhenius grafiği verilmektedir. Çizelge 6.12’de Arrhenius grafikleri kullanılarak bimetal içerikli katalizörlerin varlığında gerçekleştirilen H_2 üretimlerine ait kinetik parametreler verilmektedir. Örneğin; CoCu-1 kodlu katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisi $35.98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti 9.93 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 33 Bimetal içerikli katalizörlerin güç modeli Arrhenius grafikleri:
(a) CoCu, (b) CoNi ve (c) CuNi

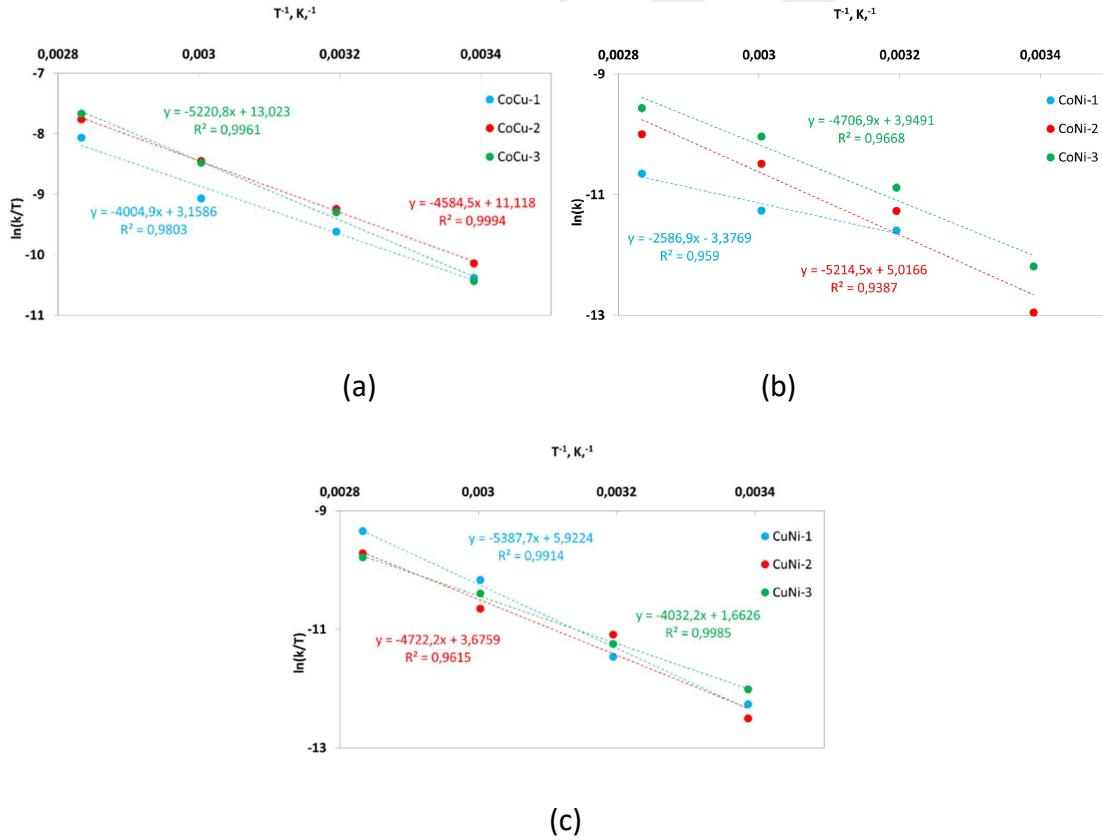
CoCu kodlu bimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleştirilmiş AB hidroliz reaksiyonunun sonuçları incelendiğinde; her üç katalizör varlığında da reaksiyon sıfırıncı dereceden gerçekleşmekte olup en düşük aktivasyon enerjisi CoCu-2 kodlu katalizör için olup $38.12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

CoNi-1 kodlu katalizör varlığında oda sıcaklığında H_2 üretimi gerçekleşmediğinden dolayı; reaksiyon kinetik hesaplamalarına dahil edilmemiştir. CoNi-2 ve CoNi-3 kodlu katalizörlerin reaksiyon kinetik parametrelerinin aynı olduğu görülmüştür.

CuNi kodlu katalizör varlığında AB'nin hidrolizi ile H₂ üretiminde CuNi-3 kodlu katalizör en düşük kinetik parametre değerlerine sahiptir. Katalizör içeriğindeki Cu miktarının artması ile beraber aktivasyon enerjisi ters orantı göstermektedir.

Şekil 6.34'de bimetal içerikli katalizörlere varlığında gerçekleşen H₂ üretim reaksiyonuna ait Eyring grafikleri verilmektedir. Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda; bimetal içerikli katalizörler varlığında AB'nin hidroliz reaksiyonunun en düşük entalpi değeri 33.30 kJ.mol⁻¹ olarak CoCu-1 kodlu katalizörde elde edilmiş olup, en entropi değeri ise CoCu-3 katalizör varlığında -89.27 kJ.K.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

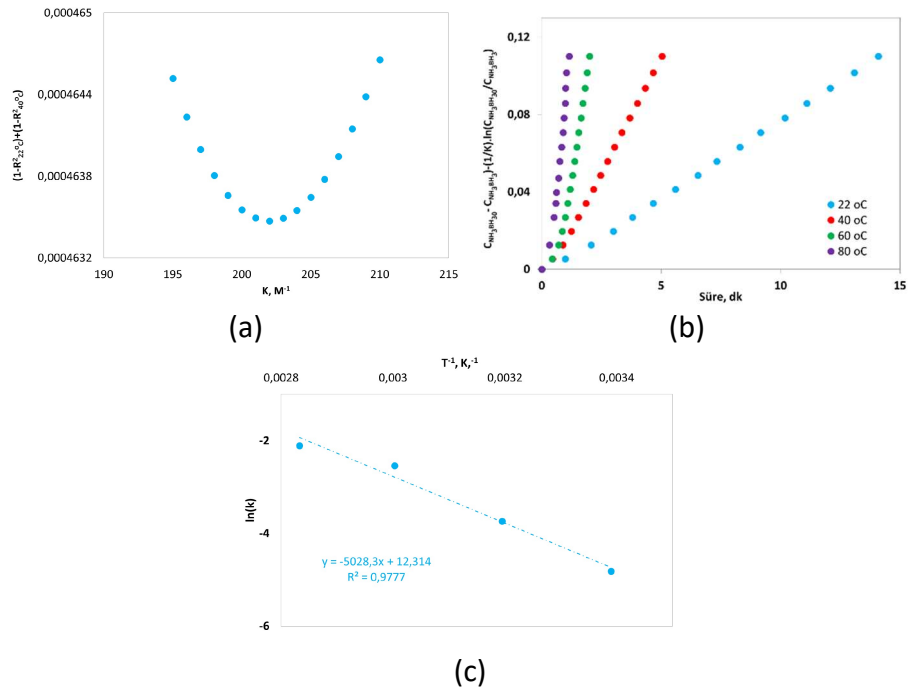
Tüm bimetal içerikli katalizör varlığında gerçekleşen H₂ üretim reaksiyonuna ait Arrhenius ve Eyring denklemleri yardımıyla hesaplanan kinetik sonuçlar Çizelge 6.12'de sunulmaktadır.



Şekil 6. 34 Bimetal içerikli katalizörlerin güç modeli Eyring grafikleri:
(a) CoCu, (b) CoNi ve (c) CuNi

Çizelge 6.12 Bimetal içerikli katalizör varlığında H₂ üretimi 0. dereceden reaksiyon kinetiği sonuçları

Katalizör	E _a , kJ.mol ⁻¹	ln(k ₀), dk ⁻¹	ΔH, kJ.mol ⁻¹	ΔS, kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹
CoCu-1	35.98	9.93	33.30	-171.28
CoCu-2	38.12	11.12	38.12	-105.11
CoCu-3	43.41	13.02	43.41	-89.27
CoNi-1	-	-	-	-
CoNi-2	46.03	11.79	43.35	-155.83
CoNi-3	46.03	11.79	39.13	-164.71
CuNi-1	47.47	12.69	44.79	-148.30
CuNi-2	41.94	10.45	39.26	-166.98
CuNi-3	36.20	8.439	33.52	-183.72



Şekil 6. 35 CoCu-2 kodlu katalizör varlığında L-H kinetik grafikleri: (a) K sabitinin belirlenmesi, (b) L-H kinetik grafiği, (c) Arrhenius grafiği

Şekil 6.35’de en yüksek aktiviteye sahip CoCu-2 kodlu bimetal içerikli katalizörün L-H bimoleküler kinetik K sabiti belirlenmesi ve kinetik parametrelerinin hesaplanmasına ilişkin grafikler verilmektedir. Şekil 6.39’da görüldüğü üzere CoCu-2 kodlu bimetal içerikli katalizör varlığında gerçekleşen H₂ üretim reaksiyon kinetiğine ait K sabiti 204 M⁻¹ olarak hesaplanmış olup, aktivasyon enerjisi 41.80 kJ.mol⁻¹ ve Arrhenius sabiti 12.314 dk⁻¹ olarak belirlemiştir.

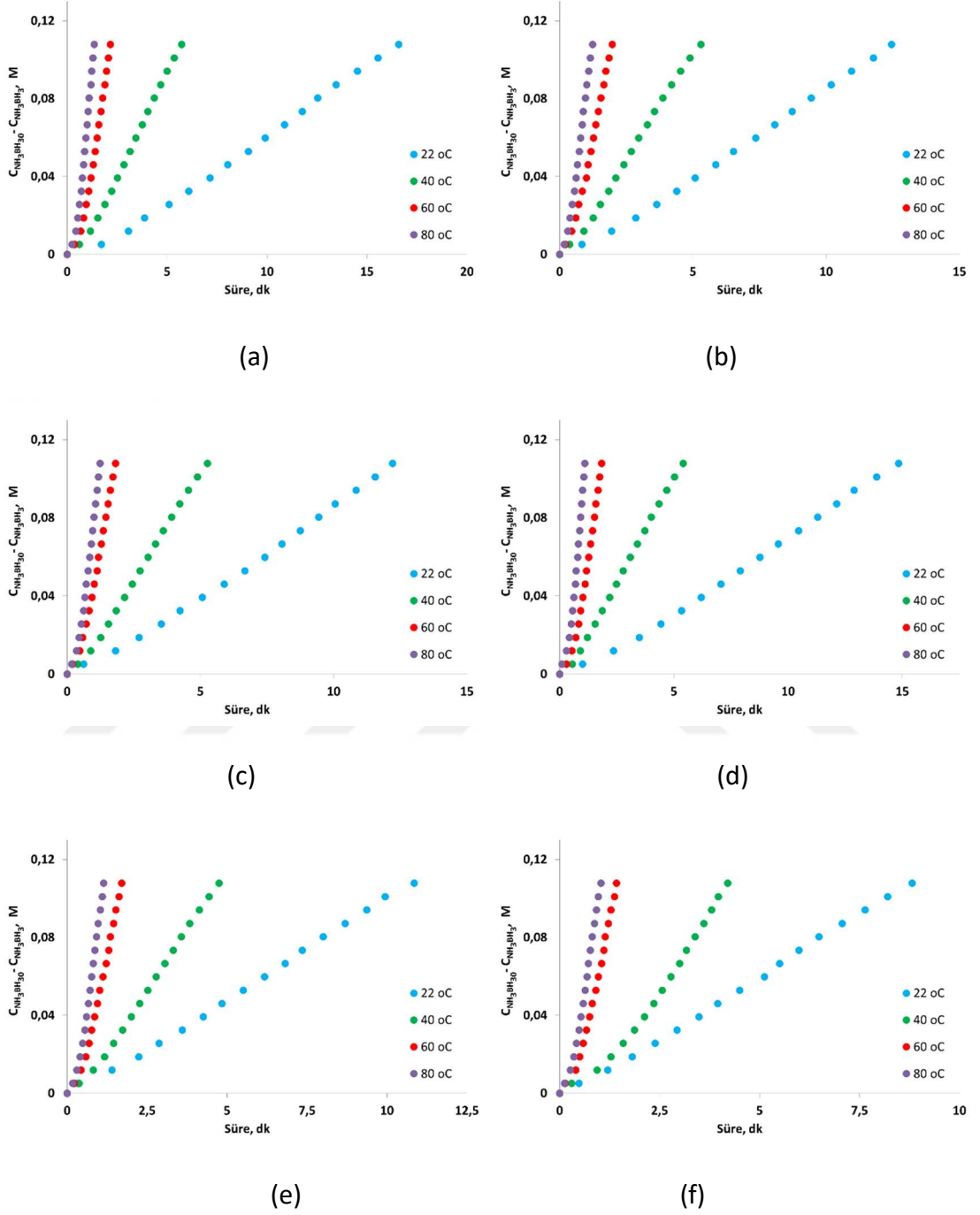
6.4.3 Trimetal içerikli katalizör varlığında

Trimetal içerikli katalizör varlığında AB çözeltisinin hidroliz reaksiyon kinetiğinin incelenmesine dair grafik ve sayısal sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir. Çizelge 6.13’de referans olarak alınan 60°C’de H₂ üretim reaksiyonu güç reaksiyon modellerii uygulanması sonucunda elde edilen kolerasyon katsayı değerleri verilmektedir. EK-B-1’de tüm güç modellerine ait grafikler Şekil EKB.10-15’de sunulmaktadır. R² değerleri incelendiğinde, tüm trimetal içerikli katalizörlerin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik modeline uygunluk gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 6.13 Trimetal içerikli katalizörlerin güç modeli kolerasyon katsayıları

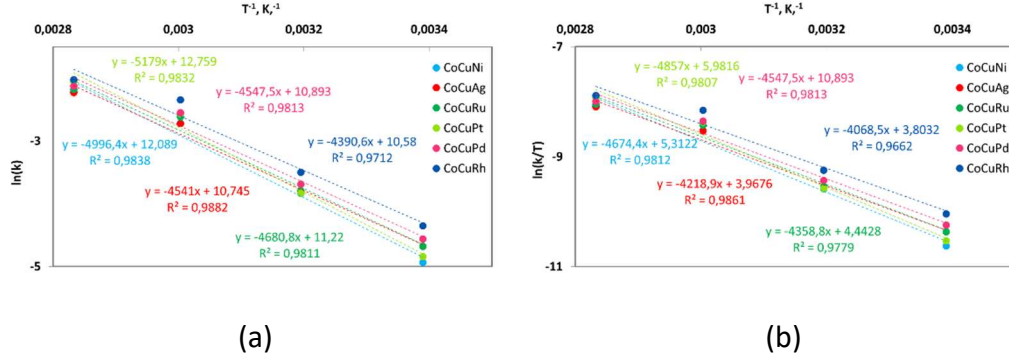
Katalizör	60°C’deki H ₂ üretim için Güç modeli n. Derece kinetik model R ² değerleri		
	0.	1.	2.
CoCuNi	0.9948	0.8839	0.6352
CoCuAg	0.9954	0.8969	0.6579
CoCuRu	0.9960	0.8977	0.6578
CoCuPt	0.9921	0.8807	0.6334
CoCuPd	0.9967	0.8972	0.6545
CoCuRh	0.9946	0.8860	0.6392

Şekil 6.36'da trimetal içerikli katalizörlere ait sıfırıncı derece güç modelleneye ait kinetik inceleme grafikleri sergilenmektedir.



Şekil 6. 36 Trimetal içerikli katalizörler varlığında H₂ üretimi 0. derece kinetik modeli:
(a) CoCuNi, (b) CoCuAg, (c) CoCuRu, (d) CoCuPt, (e) CoCuPd, (f) CoCuRh

Şekil 6.37'de trimetal içerikli katalizör varlığında AB'nin hidroliz ile H₂ üretimi sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik modelleneye ait Arrhenius ve Eyring grafikleri verilmektedir.



Şekil 6. 37 Trimetal içerikli katalizör varlığında H₂ üretimi 0. derece modelleri:
(a) Arrhenius ve (b) Eyring grafiği

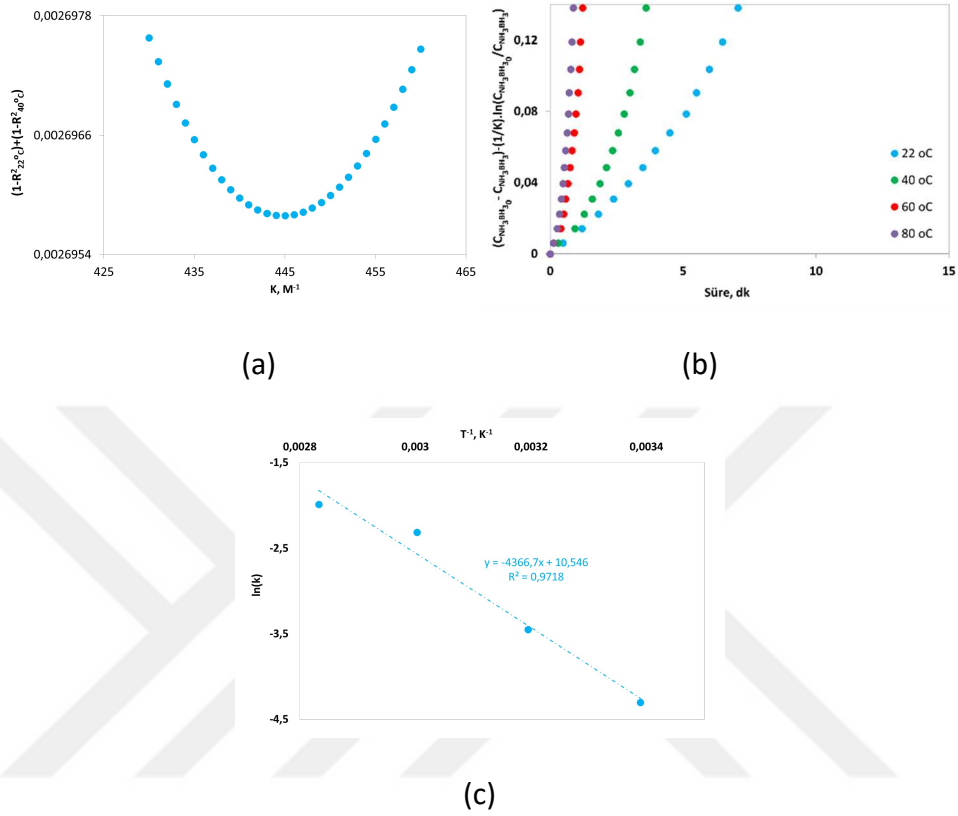
Arrhenius kinetik incelemeleri sonucunda tirmetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleşen H₂ üretimlerine ait reaksiyon kinetik parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 6.14’de verilmiştir.

Çizelge 6.14 Trimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleşen H₂ üretimi 0. derece reaksiyon modeli kinetik parametreleri

Kod	E _a , kJ.mol ⁻¹	ln(k ₀), dk ⁻¹	ΔH, kJ.mol ⁻¹	ΔS, kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹
CoCuNi	41.54	12.09	38.86	-153.37
CoCuAg	37.75	10.75	35.08	-164.55
CoCuRu	38.92	11.22	36.24	-160.60
CoCuPt	43.06	12.76	40.38	-147.81
CoCuPd	37.81	10.89	37.81	-106.97
CoCuRh	36.50	10.58	33.83	-165.92

Trimetal içerikli katalizör varlığında gerçekleşen AB’nin hidrolizi ile H₂ üretimi, tüm katalizörler varlığında konsantrasyondan bağımsız olarak gerçekleşmekte olup, en düşük aktivasyon enerjisini (36.50 kJ.mol⁻¹) ve entalpi değerini (33.83 kJ.mol⁻¹) CoCuRh kodlu katalizör varlığında sahiptir. Bununla beraber, en yüksek entropi değeri (-165.92 kJ.K⁻¹.mol⁻¹) CoCuRh kodlu katalizör varlığında olduğu hesaplanmıştır. H₂ üretim

sonuçlarına göre en aktif katalizör CoCuRh kodlu katalizör olarak belirlenmiştir. CoCuRh kodlu katalizör varlığında AB'den H₂ üretimi reaksiyonuna ait bimoleküler kinetik model incelemeleri Şekil 6.38'de verilmektedir.



Şekil 6. 38 CoCuRh kodlu katalizör varlığında L-H kinetik grafikleri: (a) K sabitinin belirlenmesi, (b) L-H kinetik grafiği, (c) Arrhenius grafiği

CoCuRh kodlu katalizör varlığında gerçekleştirilen H₂ üretimi reaksiyonu L-H adsorpsiyon katsayısı K 445 M⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.38 (a)). AB'den H₂ üretimine ait kinetik parametreler olan E_a 36.30 kJ.mol⁻¹ ve lnk₀ 10.55 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.38 (b) ve (c)).

6.5 Heterojen Katalizörlerin Performanslarının Değerlendirmesi

Tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler kapsamında en yüksek performansa sahip olan CoCu-2 ve trimetal içerikli katalizörlerin performans testlerinin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. CoCu-2 temeline üçüncü bir metalin eklenmesi ile performanstaki değişimlerin değerlendirilmesi aşağıda verilmektedir. Performans testleri üç farklı koşulda gerçekleştirilmiştir.

6.5.1 Tekrar kullanılabilirlik testleri

CoCu temelli katalizörlere ait tekrar kullanılabilirlik test sonuçları Şekil 6.39-45’de verilmektedir. Grafiklerde verilmekte olan iç grafikler, her kullanımdaki H₂ üretim hızını göstermektedir. Tekrar kullanılabilirlik testlerinin hidroliz kinetiğinde gerçekleşebilecek değişimler güç modeli kinetik incelemeleri gerçekleştirilerek EK-B-2’de çizelge olarak sunulmuştur.

Şekil 6.39’de CoCu-2 kodlu katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik test sonuçları verilmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, 1. kullanım sonrasında aktivite de belirgin bir düşüş görülmüş özellikle 5. kullanım sonrası profil değişim göstermiş ve 8. kullanımdan itibaren H₂ üretim süresi uzamıştır (Çizelge EKB.1).

Şekil 6.40’de CoCuNi kodlu katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik test sonuçları ve her kullanımdaki H₂ üretim hız değerleri verilmiştir. Özellikle 6. Kullanım sonrası katalizör performansındaki düşüşün artış gösterdiği, H₂ üretim süresinin artış gösterdiği belirlenmiştir. CoCuNi katalizör varlığında H₂ üretimi reaksiyon kinetiğinde farklılık gözlenmemiştir (Çizelge EKB.2).

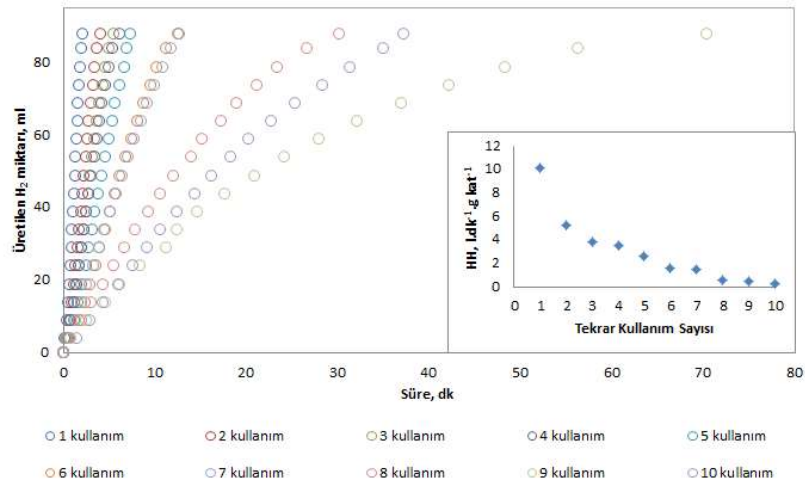
Şekil 6.41’de CoCuAg kodlu katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik test sonuçları ve her kullanımdaki H₂ üretim hız değerleri verilmiştir. CoCuAg katalizör her kullanımda performansında düşüş göstermiş ve 8. kullanım sonrası katalizör performansındaki düşüşün artmıştır. Çizelge EKB.3’de görüldüğü üzere her kullanımda reaksiyon sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiği sergilemektedir.

Şekil 6.42’de CoCuRu trimetal içerikli katalizöre ait tekrar kullanım test sonuçları verilmektedir. Katalizörün 9. ve 10. Performansları aynı sürede tamamlanması göze çarpmaktadır. Ayrıca her performans sonrası gerçekleştirilen reaksiyon kinetik analizinde, 9. ve 10. Kullanım itibari ile sıfıncı derece reaksiyon kinetiği davranışının, birinci dereceden reaksiyon modeli gösterdiği görülmüştür (Çizelge EKB.4).

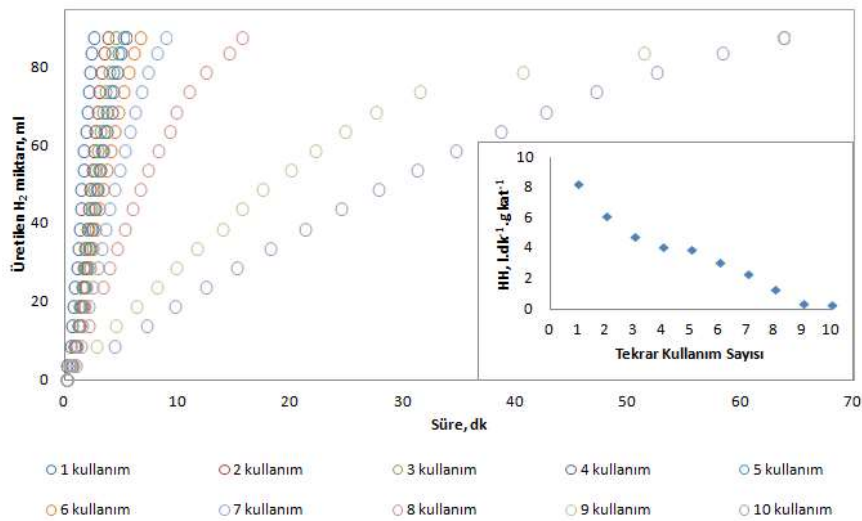
Şekil 6.43’de CoCuPt katalizöre ait tekrar kullanım test sonuçları verilmektedir. CoCuPd kodlu katalizörün performansı kullanım ile doğru orantılı olarak hızda düşüş göstermektedir. Özellikle 6. Kullanım sonrası H₂ üretimindeki hız düşüşü artmış ve reaksiyon kinetik modeli sıfırdan birinci derece reaksiyon kinetik modeline geçiş göstermiştir (Çizelge EKB.5).

Şekil 6.44'de CoCuPd katalizöre ait tekrar kullanım test sonuçları verilmektedir. CoCuPd kodlu katalizörün performansı 6. kullanım itibari ile hızla artış göstermiştir. 9 ve 10. kullanımlarda aynı performans elde edilmiştir. Reaksiyon kinetik davranışı sıfırıncı dereceden olup, kullanım boyunca değişim göstermemiştir (Çizelge EKB.6).

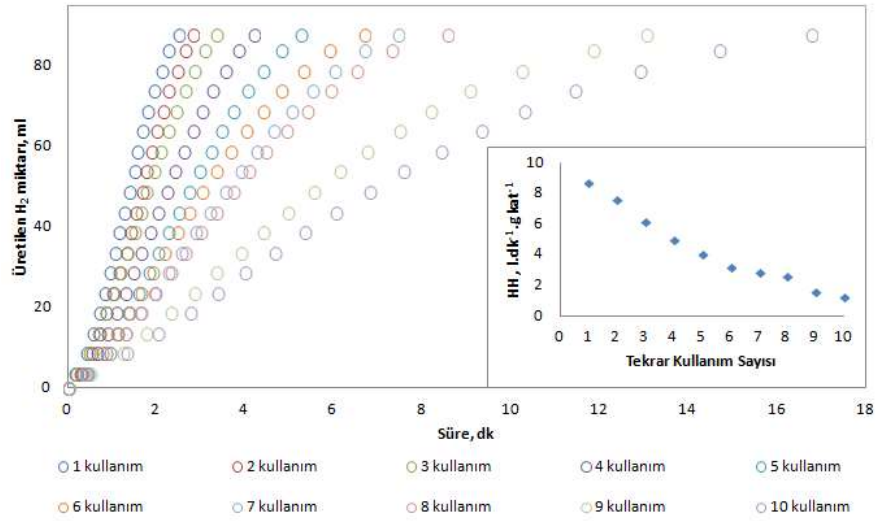
Şekil 6.45'da CoCuRh kodlu katalizörlere ait tekrar kullanım test sonuçları verilmektedir. Diğer katalizörlere benzer olarak ilk kullanım sonrası performans düşüşü göstermiştir. 6. kullanım sonrasında katalizör performansında daha hızlı düşüş gerçekleşmesi göze çarpmaktadır. Bunun yanı sıra, 9 ve 10. kullanım itibari ile H_2 üretim reaksiyon kinetik modeli sıfırdan birinci derece reaksiyon kinetik model davranışı göstermektedir (Çizelge EKB.7).



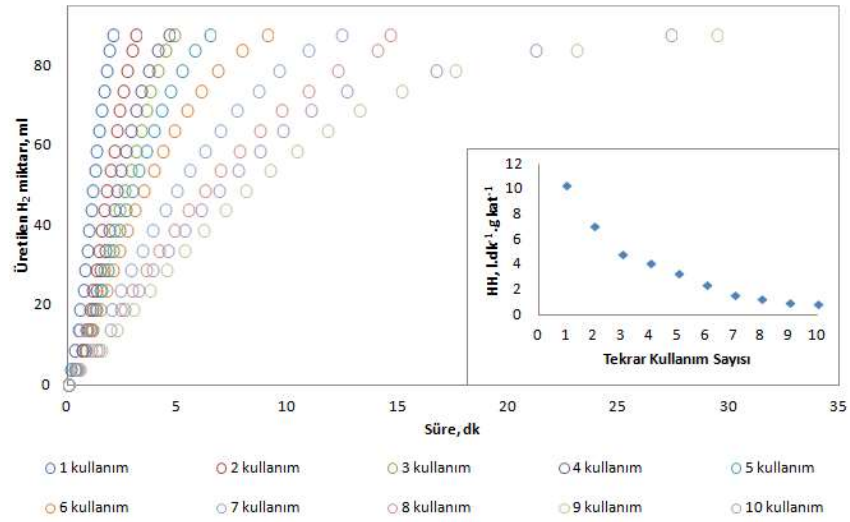
Şekil 6. 39 CoCu-2 kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları



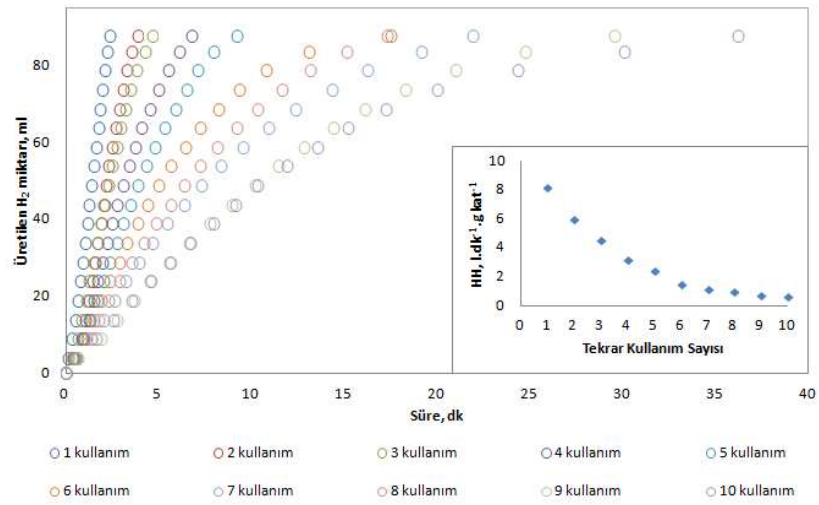
Şekil 6. 40 CoCuNi kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları



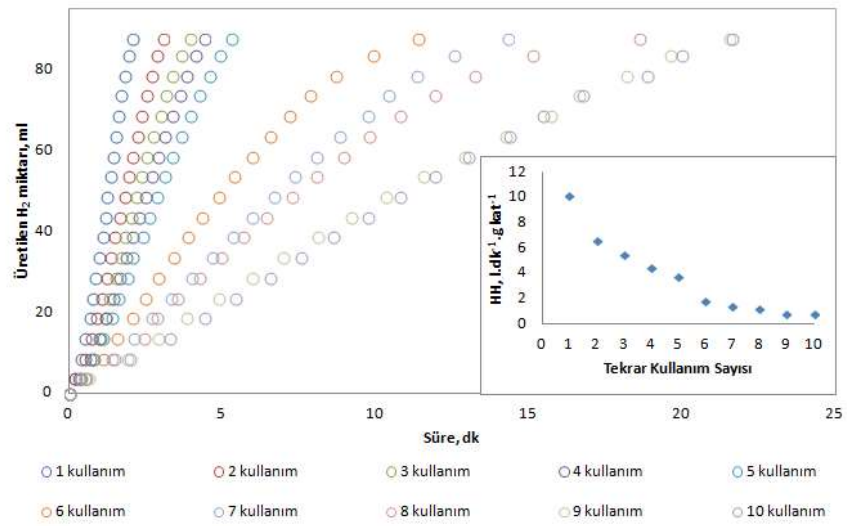
Şekil 6. 41 CoCuAg kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları



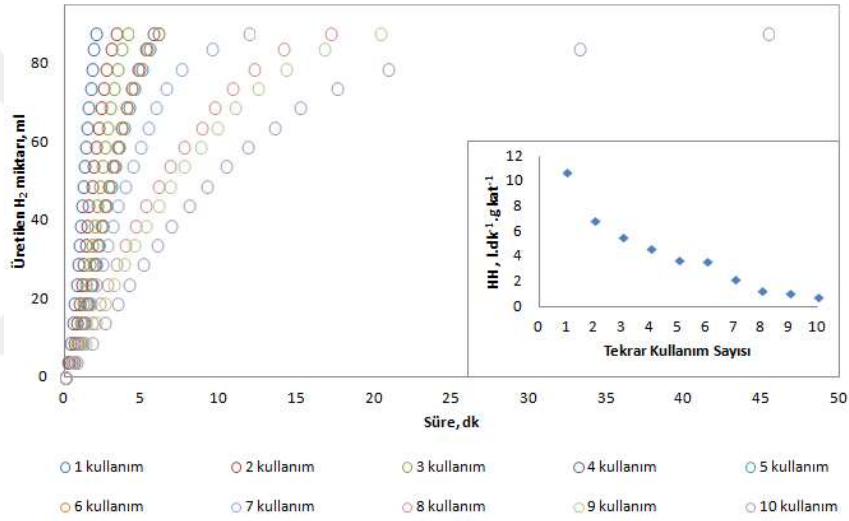
Şekil 6. 42 CoCuRu kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları



Şekil 6. 43 CoCuPt kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları



Şekil 6. 44 CoCuPd kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları



Şekil 6. 45 CoCuRh kodlu katalizör tekrar kullanım test sonuçları

6.5.2 Kullanım ömrü testleri

Şekil 6.46-52'da CoCu ve CoCu temelli trimetal içerikli katalizörlere ait kullanım ömür test sonuçları verilmektedir. Grafiklerde verilmekte olan iç grafikler, her kullanımdaki H₂ üretim hızını göstermektedir. Katalizörlerin kullanım sonucu aktivitelerinde kayıp gerçekleşmesi beklenen bir gerçektir. Ayrıca Çizelge EKB.8-14'de, CoCu temelli katalizörlerin kullanımla beraber gerçekleştirebilecek kinetik davranışları güç reaksiyon modelleri kullanılarak incelenmiş ve çizelge halinde EKB'de sunulmaktadır.

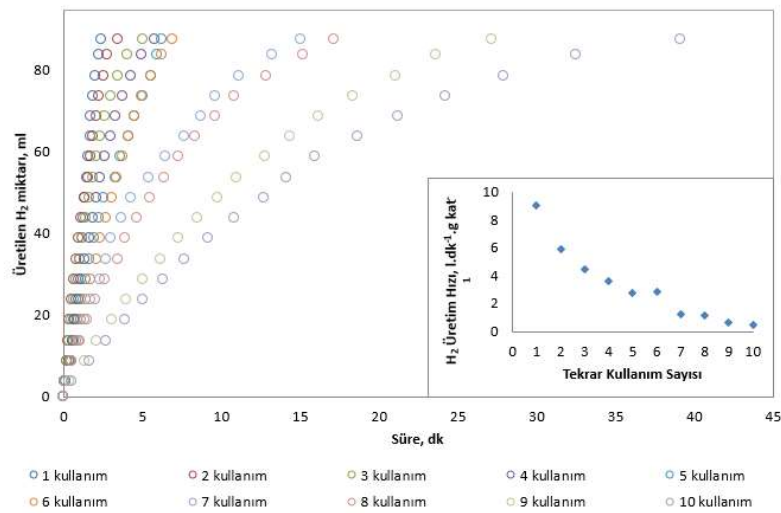
Şekil 6.46'da CoCu kodlu katalizörün kullanım ile aktivitesinin sürekli düşüş gösterdiği ve bu düşüşün özellikle 7. kullanım sonrasında hız kazandığı, 10. kullanım da ise H_2 üretim hızının $0.54 \text{ l } H_2 \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{kat } g^{-1}$ 'e gerilediği görülmüştür (Çizelge EKB.8).

Şekil 6.47'de CoCuNi kodlu katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik test sonuçları ve her kullanımdaki H_2 üretim hız değerleri verilmiştir. Özellikle 6. kullanım sonrası katalizör performansındaki düşüşün artış gösterdiği, H_2 üretim süresinin artış gösterdiği belirlenmiştir. CoCuNi kodlu katalizör 7. kullanıma kadar sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği sergilemiş olup, daha sonraki kullanımlarda yüzeyde gerçekleşen değişimler sebebiyle reaksiyon kinetiğinde farklılık gözlenmemiştir (Çizelge EKB.9).

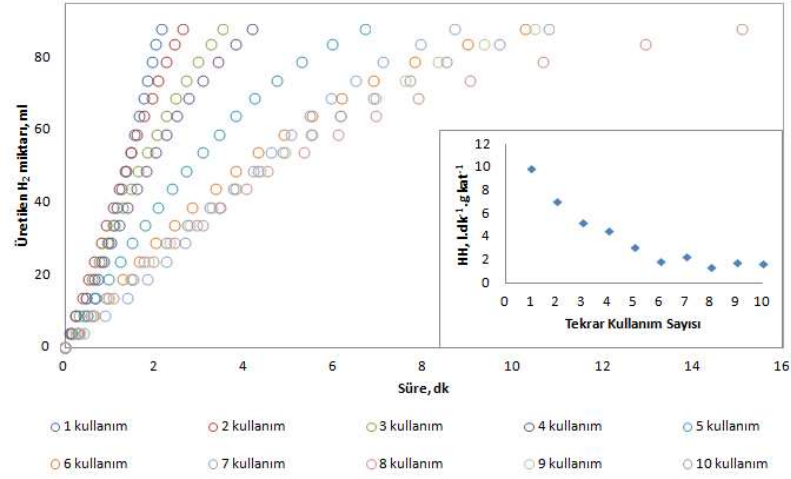
CoCuAg (Şekil 6.48) ve CoCuPt (Şekil 6.50) kodlu katalizörlerin tüm kullanım testi deneylerinde sıfırıncı dereceden kinetik sergilemişler (Çizelge EKB.10 ve 12).

CoCuRu (Şekil 6.49) ve CoCuPd (Şekil 6.51) kodlu katalizörler 6. kullanıma kadar sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği sergilemiş olup, bundan sonraki davranışları da benzer olmuştur (Çizelge EKB.11 ve 13).

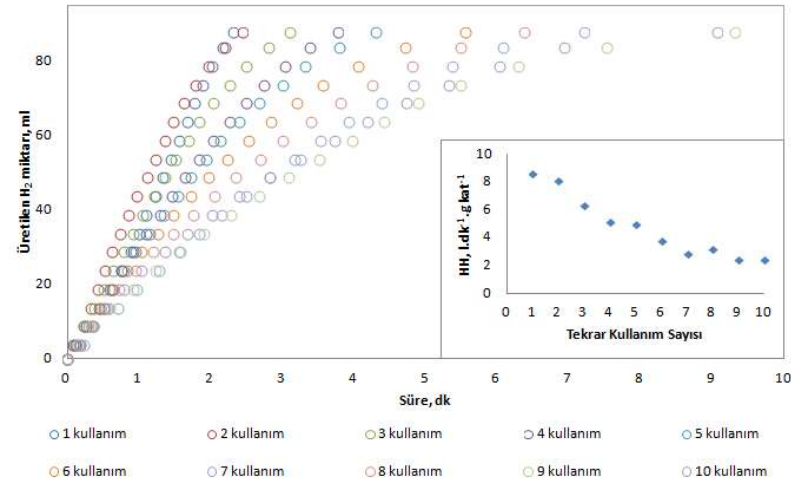
Şekil 6.52'da CoCuRh kodlu katalizöre ait kullanım ömür test sonuçları verilmektedir. Çizelge EKB.14'den de görüldüğü gibi H_2 üretim reaksiyon kinetiği 10 kullanım boyunca AB konsantrasyonundan bağımsız olarak gerçekleşmiştir.



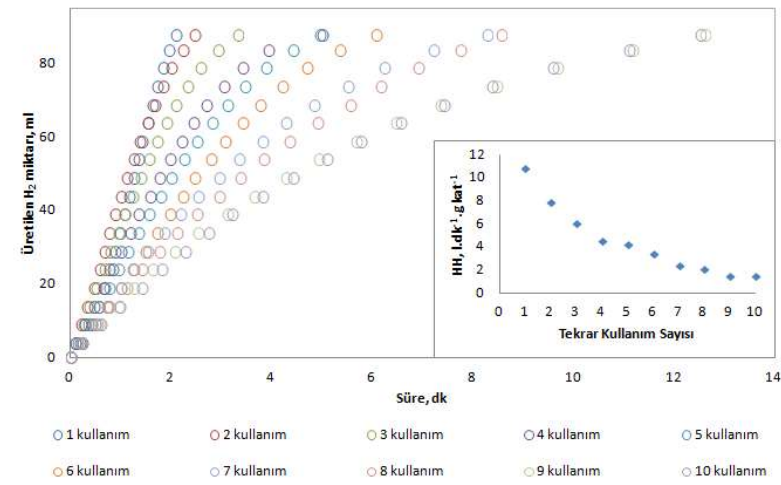
Şekil 6. 46 CoCu kodlu katalizör kullanım ömür testleri



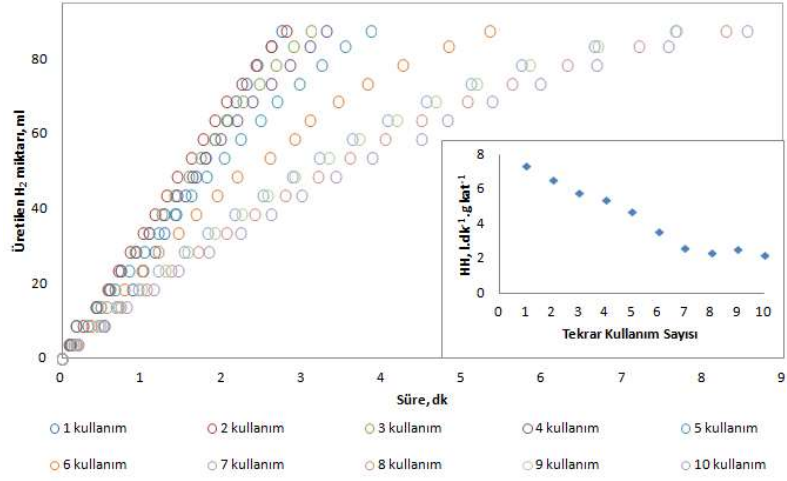
Şekil 6. 47 CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömür testleri



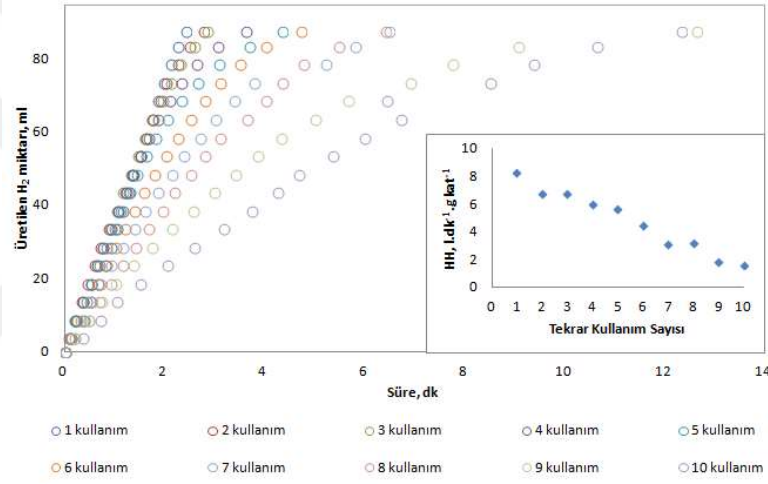
Şekil 6. 48 CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömür testleri



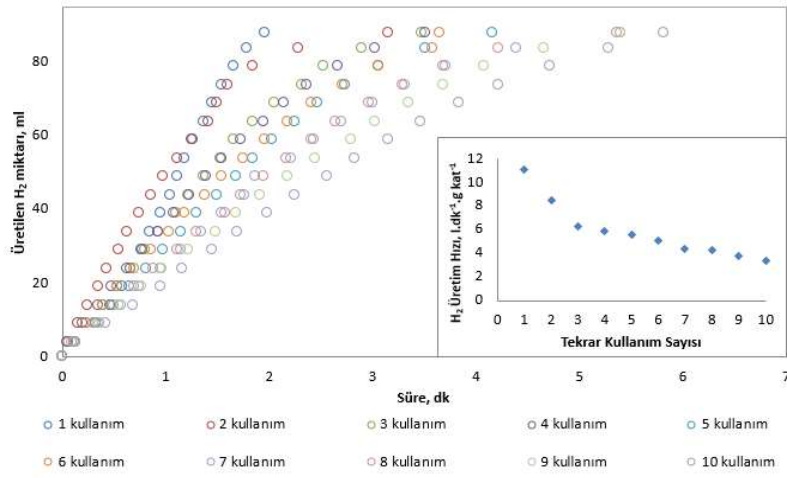
Şekil 6. 49 CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömür testleri



Şekil 6. 50 CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömür testleri



Şekil 6. 51 CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömür testleri

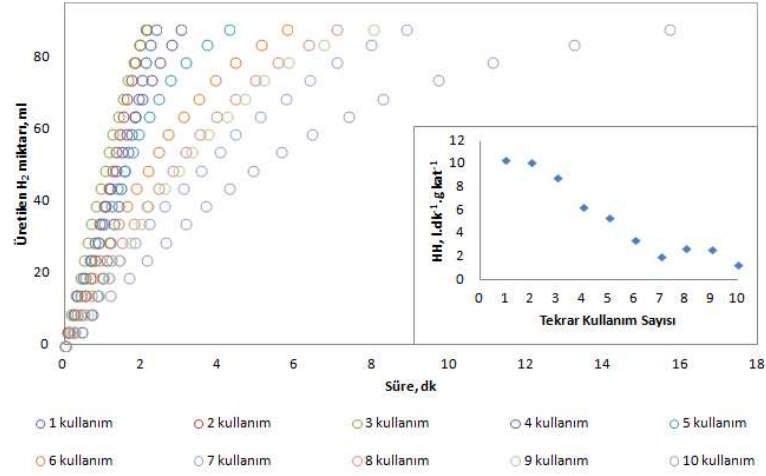


Şekil 6. 52 CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömür testleri

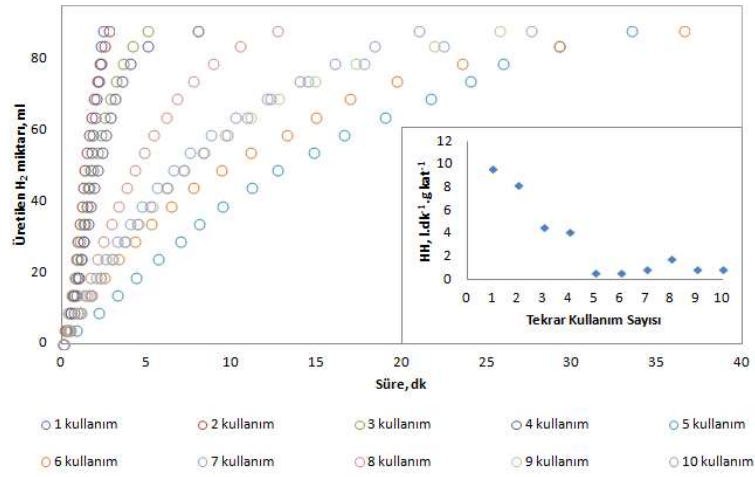
6.5.3 Kullanılmış katalizörlerin aktivitelerinin değerlendirilmesi

Bir kez kullanılmış katalizör, atık yakıt çözeltisi içerisinde üç ay bekletildikten sonra kullanım ömürlerinin değerlendirilebilmesi için, atık çözelti içerisine 12 mmol AB ilave edilerek 10 defa ardarda kullanılmışlardır. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.53-6.60 ve Çizelge 6.15’de verilmektedir. Grafiklerde verilmekte olan iç grafikler, her kullanımdaki H₂ üretim hızını göstermektedir. Ayrıca AB’nin hidrolizi sonucunda katalizörlerin yüzeylerinde gerçekleşen değişimin reaksiyon kinetik modeline olan etkisi güç modelleri uygulanarak incelenmiş ve EK-B’de Çizelge EKB.15-21’de arasında sunulmuştur.

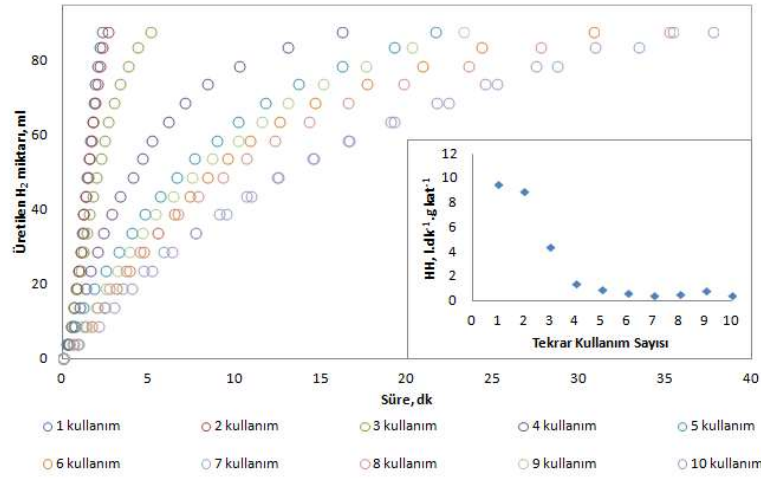
CoCu kodlu katalizör varlığında gerçekleştirilen deneylerde, 10. kullanım itibari ile reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden reaksiyon kinetik modeline kaydığı tespit edilmiştir (Şekil 6.53). Şekil 6.54’de CoCuNi katalizör varlığında gerçekleştirilen performans testleri verilmektedir. İlk 5 kullanımda sıfırıncı dereceden kinetik karakteristik gösterirken, 6. kullanımda itibaren birinci derece reaksiyon kinetiği sergilemiştir (Çizelge EKB.16). Çizelge EKB.17’de de verildiği üzere, CoCuAg ilk 3 kullanımda sıfırıncı dereceden kinetik karakteristik gösterirken, 4. kullanımda itibaren birinci derece reaksiyon kinetiği sergilemiştir. Şekil 6.55’de de CoCuAg katalizör varlığında gerçekleştirilen H₂ üretim performans testleri verilmektedir. Şekil 6.56’da CoCuRu katalizör varlığında gerçekleştirilen performans test sonuçları verilmektedir. Çizelge EKB.18’de verilen sonuçlar incelendiğinde, ilk 5 kullanımda sıfırıncı dereceden kinetik karakteristik gösterirken, 6. kullanımda itibaren birinci derece reaksiyon kinetiği sergilemiştir. CoCuPt kodlu katalizör ilk 4 kullanımda sıfırıncı dereceden kinetik karakteristik gösterirken, 5. kullanımda itibaren 9. kullanıma kadar birinci derece reaksiyon kinetiği sergilemiştir ve 10. kullanımında tekrardan sıfırıncı reaksiyon kinetiğine dönmüş (Şekil 6.57 ve Çizelge EKB.19). Şekil 6.58 ve Çizelge EKB.20’de CoCuPd kodlu katalizöre ait H₂ üretim performans sonuçları verilmiştir. CoCuPd katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonun 8. kullanım itibari ile birinci dereceden reaksiyon kinetiğine geçiş gösterdiği belirlenmiştir. CoCuRh kodlu katalizör ilk 2 kullanımda sıfır, daha sonrasında ise birinci dereceden reaksiyon kinetiği sergilemiştir (Çizelge EKB.21 ve Şekil 6.59). Katalizörler hiçbir kullanımda ikinci dereceden reaksiyon kinetiği sergilememişlerdir.



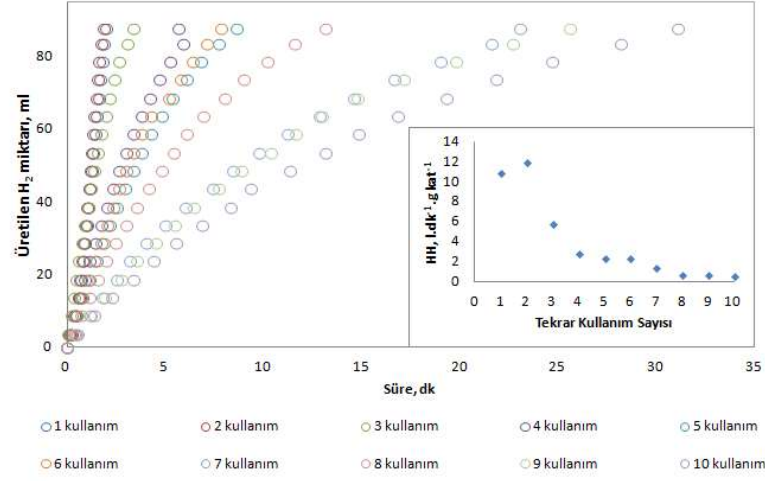
Şekil 6. 53 Kullanılmış CoCu kodlu katalizör kullanım ömür testleri



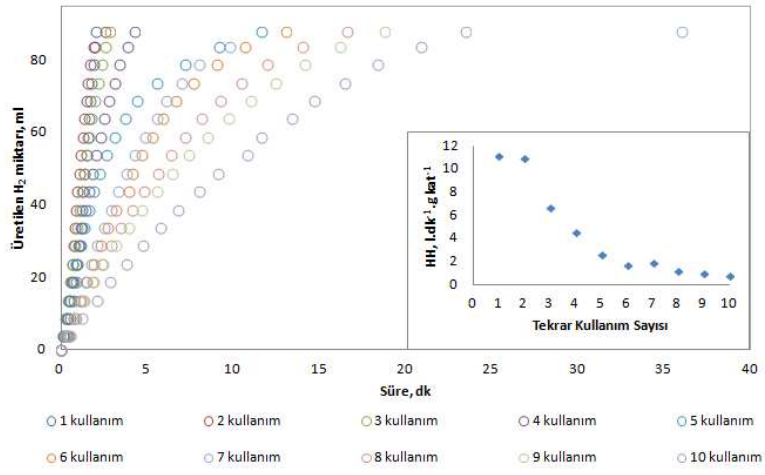
Şekil 6. 54 Kullanılmış CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömür testleri



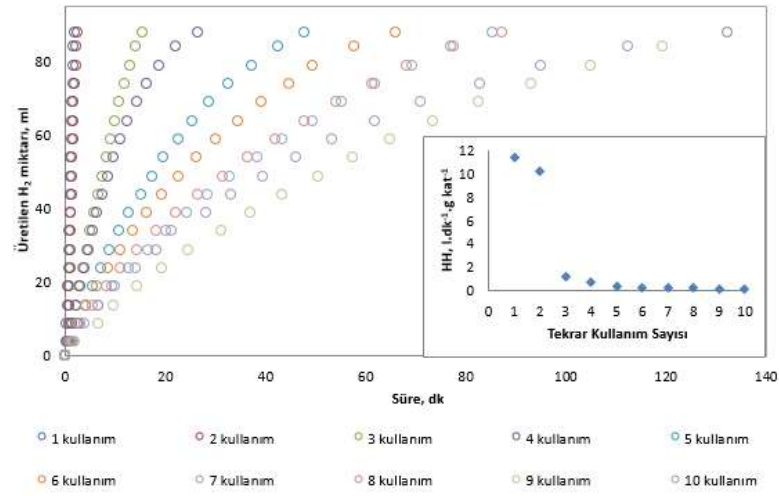
Şekil 6. 55 Kullanılmış CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömür testleri



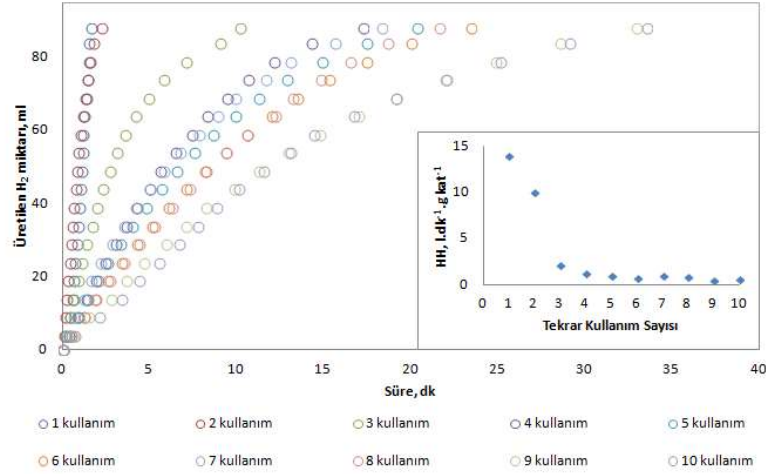
Şekil 6. 56 Kullanılmış CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömür testleri



Şekil 6. 57 Kullanılmış CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömür testleri



Şekil 6. 58 Kullanılmış CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömür testleri



Şekil 6. 59 Kullanılmış CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömür testleri

Çizelge 6.15 Katalizörlerin H₂ üretim performans değerlendirmesi

Katalizör	Hızda azalma, %		
	Tekrar kullanılabilirlik deneyleri	Kullanım ömrü deneyleri	3 ay beklemiş katalizörün kullanım ömrü deneyleri
CoCu	96.97	94.01	86.93
CoCuNi	96.42	81.59	90.26
CoCuAg	85.55	74.43	94.39
CoCuRu	91.31	85.54	94.51
CuCuPt	92.06	69.15	92.68
CoCuPd	91.61	79.95	98.80
CoCuRh	90.92	69.05	95.52

Çizelge 6.15’den görüldüğü üzere en az H₂ üretim hızında düşüşü tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonrasında CoCuAg kodlu trimetal içerikli katalizörde, kullanım ömrü deneyleri sonrasında CoCuRh kodlu katalizörde ve 3 ay bekletilmiş katalizörlerin kullanım ömrü deneyleri sonucunda CoCu kodlu katalizör varlığında gerçekleştiği belirlenmiştir. 10

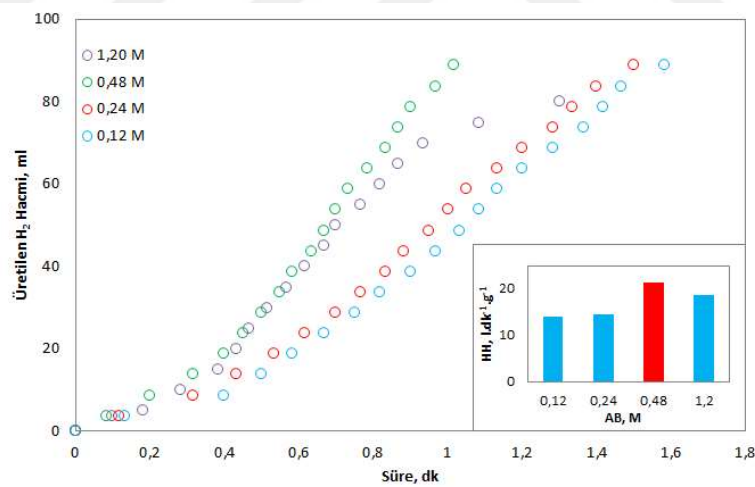
tekrar kullanım sonrasında ve kullanım ömrü denemeleri sonucunda en fazla hız düşüşü CoCu kodlu bimetal içerikli katalizörde meydana gelmiştir. Bununla beraber, 3 ay bekletilmiş katalizörlerde ise en düşük kullanım ömrünün CoCuPd kodlu katalizörde olduğu belirlenmiştir.

6.6 Hidrojen Üretimi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

Optimum hidroliz koşullarının belirlenmesi amacıyla, en aktif ve performansı en yüksek olarak belirlenen CoCuRh kodlu katalizör varlığında gerçekleştirilecek olan AB'nin hidrolizi ile H₂ üretim reaksiyon parametreleri aşağıdaki gibi incelenmiştir.

6.6.1 Konsantrasyonun etkisi

60°C'de gerçekleştirilen denemelerde 5 mg CoCuRh kodlu katalizör varlığında farklı konsantrasyonlardaki AB çözeltilerinden H₂ üretimine ait sonuçlar Şekil 6.60'de verilmektedir. İç grafikler, farklı AB konsantrasyonlarındaki H₂ üretim hızını ifade etmektedir.



Şekil 6. 60 Farklı konsantrasyonlardaki AB'den H₂ üretimi

Şekil 6.60'den görüldüğü üzere, konsantrasyonun artışı ile H₂ üretim hızı 0.48 M AB çözeltilisinde en yüksek 21.21 H₂ l⁻¹.dk⁻¹.g katalizör⁻¹ değerine ulaşmış olup, konsantrasyonun 1.2 M çıkması ile hızda (18.71 H₂ l⁻¹.dk⁻¹.g katalizör⁻¹) belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir.

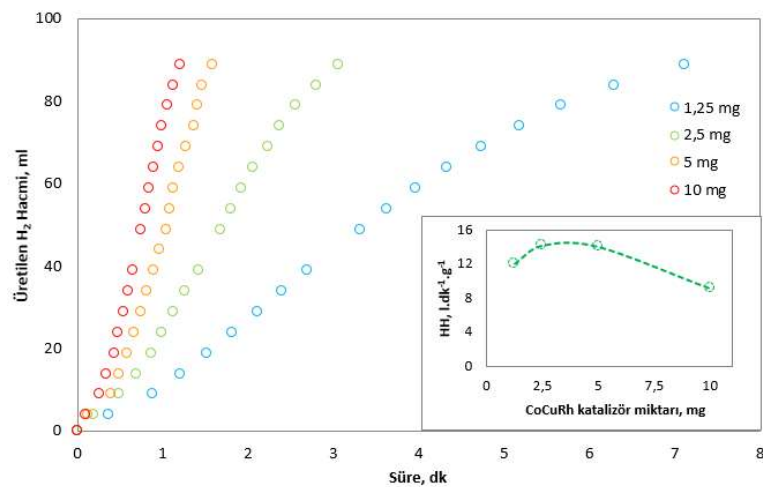
Çizelge 6.16’da verildiği üzere, 60’’de farklı AB konsantrasyonlarında ve CoCuRh kodlu katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyon güç modelleri ile kinetik incelemesi gerçekleştirildiğinde reaksiyon farklı konsantrasyonlarda dahi sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik modeli sergilemektedir. H₂ üretiminin farklı AB konsantrasyonlarında gerçekleştirilmesinin reaksiyon kinetiğine etki etmediği görülmüştür.

Çizelge 6.16 Farklı konsantrasyonlardaki AB’den H₂ üretimi kinetik R² değerleri

[AB], M	Güç modelleri R ² değerleri		
	0. derece	1. derece	2. derece
0.12	0.9957	0.8997	0.6605
0.24	0.9914	0.8922	0.6541
0.48	0.9782	0.8586	0.6126
1.20	0.9894	0.9284	0.7765

6.6.2 Katalizör miktarının etkisi

Şekil 6.61’de farklı miktarda katalizör kullanımını ile AB’den H₂ üretimi incelemesine ait sonuçlar verilmektedir. İç grafikler, farklı katalizör miktarlarında elde edilen H₂ üretim hızını ifade etmektedir.



Şekil 6. 61 Farklı katalizör miktarlarında AB’den H₂ üretimi

CoCuRh katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyon süresinin katalizör miktarı ile ters orantı gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber, ortamdaki reaksiyona girecek olan AB miktarı sabit olduğundan, katalizör miktarının arttırılmasının H_2 üretim hızına pozitif etkisi olmamakta ve optimum katalizör miktarı 2.5 mg'dır. 2.5 mg CoCuRh kodlu katalizör varlığında 60°C'de 0.12 M AB'nin hidrolizinde elde edilen H_2 üretim hızı 14.23 $H_2 \text{ l}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g katalizör}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.17'den de görüldüğü gibi, daha önce gerçekleştirilen güç model kinetik inceleme sonucu, farklı miktarda katalizör kullanımında da 60°C için değerlendirildiğinde katalizörün sıfırıncı dereceden kinetik modele uygunluk göstermektedir. Reaksiyon ortamındaki katalizör miktarının değiştirilmesi, reaksiyon kinetiğine etki etmediği belirlenmiştir.

Çizelge 6.17 Farklı katalizör miktarının kinetik R^2 değerleri

Katalizör miktarı, mg	Güç modelleri R^2 değerleri		
	0.	1.	2.
1.25	0.9950	0.9546	0.7487
2.5	0.9981	0.9241	0.6991
5	0.9910	0.8960	0.6680
10	0.9951	0.9001	0.6640

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, AB'nin ultra-ses destekli metatez reaksiyonu ile sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve sentez parametreleri optimize edilmiştir. AB'den hidrojen üretimi için hidroliz reaksiyonunda kullanılacak olan monometal, bimetal ve trimetal içerikli katalizörler sentezlenmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Farklı metal içerikli heterojen katalizörler varlığında AB'nin hidrolizi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ultra-ses metatez reaksiyonu ile sentezlenen AB'lerin tetragonal kristal sistemde uzay grubu I4mm ve uzay grubu numarası 107 olduğu belirlenmiştir.
- %96 verimle ultra-ses metatez reaksiyonuna ait optimum sentez parametreleri; 40 °C, 120 dk, stokiometrik girdi oranı ve 0.14 M SBH olarak belirlenmiştir.
- AB'nin sentezi sonrasında gerçekleştirilen tekrar kristallenme basamağı sonrasında gerçekleştirilen kurutma işleminde en uygun sıcaklığın 70 °C olduğu belirlenmiştir.
- Heterojen katalizörlerin XRD analizleri sonucunda; monometal içerikli, CoNi ve CoCu-3 kodlu katalizörlerin tek kristal fazlı; CoCu-1, CoCu-2, CuNi ve trimetal içerikli katalizörlerin çift kristal fazlı olduğu belirlenmiştir.
- Metal katkılandırma sonrası CoCu temelli trimetal içerikli katalizörlerin, CoCu bimetal içerikli katalizör ile aynı kristal yapıda olduğu belirlenmiştir.

- Heterojen katalizörlerin yüzey analizleri sonucunda her birinin mezogözenekli yapıda olduğu ve en yüksek yüzey alan değeri $31.87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ değeri ile CoNi-1 kodlu katalizörün sahip olduğu belirlenmiştir.
- Heterojen katalizörlerin FT-IR analizleri sonucunda 450°C 'de gerçekleştirilen nitrat yakma işleminin, sol-jel prosesinde kullanılan organik ligandın yapıdan uzaklaşması için yeterli olduğu belirlenmiştir.
- SEM analizleri sonucunda; tüm bi ve trimetal içerikli heterojen katalizörlerin nano boyutta parçacıkların kümeleşmesi ile mikro boyutta yapılardan oluştuğu belirlenmiştir.
- Ni kodlu katalizörün bu reaksiyon için aktiviteye sahip olmadığı ve Ni kodlu katalizör varlığında H_2 çıkışı olmadığı kaydedilmiştir.
- Katalizörler varlığında gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile H_2 çıkışının tamamlanması için geçen sürenin azaldığı ve H_2 üretim hızının arttığı görülmüştür.
- Metallerin ikili kombinasyonlar halinde kullanımını sonucu gerçekleşen sinerjistik etki sonucu tek başlarına kullanımlarına oranla H_2 üretimi için katalitik etkiyi önemli ölçüde geliştirdiği tespit edilmiştir.
- Ni kodlu katalizör varlığında gerçekleşmeyen hidroliz reaksiyonu, CoNi ve CuNi katalizörler varlığında gerçekleşmiştir.
- 22°C 'de gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarında sadece CoNi-1 kodlu katalizörün aktivite sergilemediği görülmüştür.
- AB'den H_2 üretim için en etkin bileşim 1:1 (mol:mol) bileşime sahip CoCu-2 kodlu katalizör olduğuna karar verilmiştir.
- CoCu-2 temeli hazırlanarak üçüncü bir metalin katkılandırılması ile sentezlenen trimetal içerikli katalizörlerin AB'den H_2 üretimindeki aktivitelerine Ni ve Ag katkısı negatif etki ederken; Ru, Pt, Pd ve Rh katkısı pozitif etki etmiştir.

- CoCu temelli metal içerikli katalizörlerin 60 °C'deki H₂ üretim aktiviteleri değerlendirildiğinde; CoCuRh>CoCuPd>CoCuPt>CoCuRu>CoCu>CoCuNi>CoCuAg dizilimi elde edilmiştir.
- Mono, bi ve trimetal içerikli katalizörler varlığında gerçekleşen 0.12 M AB'den H₂ üretim reaksiyonun 0. dereceden reaksiyon kinetik modeline uyum sağlayarak AB konsantrasyonundan bağımsız olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.
- CoCu temeline üçüncü bir metal katkısının yapılmasının reaksiyon mekanizmasına etki etmediği belirlenmiştir.
- CoNi-2 ve CoNi-3 kodlu katalizörlerin AB çözeltisinin hidrolizi için aynı aktivasyon enerjisi (46.03 kJ.mol⁻¹) ve reaksiyon hız sabiti (11.79 dk⁻¹) değerlerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- AB'den en yüksek H₂ üretim aktivitesine sahip CoCuRh kodlu katalizörün en düşük aktivasyon enerji (36.50 kJ.mol⁻¹) ve hız sabiti (10.58 dk⁻¹) değerlerine sahip olduğu hesaplanmıştır.
- CoCu bimetal ve CoCu temelli trimetal içerikli katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda en az performans düşüşü (% 85.55) CoCuAg ve en fazla performans düşüşü (%96.97) CoCu kodlu katalizörde elde edilmiştir.
- CoCu bimetal ve CoCu temelli trimetal içerikli katalizörlerin kullanım ömür deneyleri sonucunda en fazla aktivasyon kaybı (% 94.01) CoCu ve en az performans kaybı (%69.65) CoCuRh kodlu katalizörde gerçekleşmiştir.
- Üçüncü bir metalin eser miktarda (%0.01 mol) eklenmesi ile katalizör kullanım ömrünün uzatıldığı sonucuna ulaşılmıştır.
- CoCu bimetal ve CoCu temelli trimetal içerikli katalizörlerin üç ay hidroliz atık çözeltisi içerisinde bekletilmesi sonrasında gerçekleştirilen kullanım ömür deneyleri sonucunda en yüksek aktivite düşüşünün Pd katkılandırma yapılmış katalizörde olduğu belirlenmiştir.
- AB'den hidroliz reaksiyonu ile H₂ üretiminde en yüksek aktiviteye sahip katalizör CoCuRh olup 2.5 mg katalizör miktarı ve 0.48 M AB konsantrasyonu optimum

reaksiyon koşulları olarak belirlenmiş olup, bu koşullar altında reaksiyon 0. derece reaksiyon kinetiği sergilediği görülmüştür.

Sonuc olarak, AB'nin metatez reaksiyonu ile sentezlenmesine ultra-ses destekli yaklaşım incelenmiş ve stokiyometrik reaksiyon girdi kullanımı ve yüksek sentez verimi ile üretim sağlaması sebebiyle önerilmektedir. Ekonomik, atmosferik koşullar altında kolaylıkla muhafaza edilebilmesi ve gösterdiği yüksek etkinlik sebebiyle özellikle CoCu temelli bimetal içerikli katalizörlerin H₂  retimi ve enerji sistemlerinde kullanımı önerilmektedir. Ayrıca Rh metali katkılandırması ile elde edilen katalizör en gelişmiş perfomansa sahip olup, eser miktarda katkılandırma ile ekonomik, tekrar kullanılabilirliği yüksek, kullanım ömrü uzun ve AB konsantrasyonundan bağımsız reaksiyon kinetiği sergilemesi sebebiyle H₂  retim sistemlerinde kullanımı önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Peng, B. ve Chen, J., (2008). "Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium", *Energy & Environmental Science*, 1: 479-483.
- [2] Stephens, F.H. Pons, V. ve Baker, R.T., (2007). "Ammoniaâ€borane: the hydrogen source par excellence?" *Dalton Transactions*: 2613-2626.
- [3] Huang, Z. ve Autrey, T., "Boron-nitrogen-hydrogen (BNH) compounds: Recent developments in hydrogen storage, applications in hydrogenation and catalysis, and new syntheses", *Energy & Environmental Science*, 5: 9257-9268.
- [4] Shi, L. Liu, Y. Liu, Q. Wei, B. ve Zhang, G., "Selective reduction of aldehydes and ketones to alcohols with ammonia borane in neat water", *Green Chemistry*, 14: 1372-1375.
- [5] Yang, X. Fox, T. ve Berke, H., "Ammonia borane as a metal free reductant for ketones and aldehydes: a mechanistic study", *Tetrahedron*, 67: 7121-7127.
- [6] Baker, R.T. Gordon, J.C. Hamilton, C.W. Henson, N.J. Lin, P.-H. Maguire, S. Murugesu, M. Scott, B.L. ve Smythe, N.C., "Iron complex-catalyzed ammoniaâ€borane dehydrogenation. A potential route toward Bâ€N-containing polymer motifs using earth-abundant metal catalysts", *Journal of the American Chemical Society*, 134: 5598-5609.
- [7] Johnson, H.C. Hooper, T.N. ve Weller, A.S., *The Catalytic Dehydrocoupling of Amine-Boranes and Phosphine-Boranes*, ed. Synthesis and Application of Organoboron Compounds. Springer, 153-220.

- [8] Shore, S.G. ve Parry, R.W., (1955). "The crystalline compound ammonia-borane, 1 H₃NBH₃", Journal of the American Chemical Society, 77: 6084-6085.
- [9] Hughes, E.W., (1956). "The crystal structure of ammonia-borane, H₃NBH₃", Journal of the American Chemical Society, 78: 502-503.
- [10] Li, H. Yang, Q. Chen, X. ve Shore, S.G., "Ammonia borane, past as prolog", Journal of Organometallic Chemistry, 751: 60-66.
- [11] Lippert, E.L. ve Lipscomb, W.N., (1956). "The structure of H₃NBH₃", Journal of the American Chemical Society, 78: 503-504.
- [12] Klooster, W.T. Koetzle, T.F. Siegbahn, P.E.M. Richardson, T.B. ve Crabtree, R.H., (1999). "Study of the NH⁺...⁻ HB Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH₃NH₃ by Neutron Diffraction", Journal of the American Chemical Society, 121: 6337-6343.
- [13] Hess, N.J. Schenter, G.K. Hartman, M.R. Daemen, L.L. Proffen, T. Kathmann, S.M. Mundy, C.J. Hartl, M. Heldebrant, D.J. ve Stowe, A.C., (2009). "Neutron powder diffraction and molecular simulation study of the structural evolution of ammonia borane from 15 to 340 K", The Journal of Physical Chemistry A, 113: 5723-5735.
- [14] Filinchuk, Y. Nevidomskyy, A.H. Chernyshov, D. ve Dmitriev, V., (2009). "High-pressure phase and transition phenomena in ammonia borane NH₃ BH₃ from X-ray diffraction, Landau theory, and ab initio calculations", Physical Review B, 79: 214111.
- [15] Mayer, E., (1972). "Symmetrical cleavage of diborane by ammonia in solution", Inorganic chemistry, 11: 866-869.
- [16] Bowden, M. ve Autrey, T., "Characterization and mechanistic studies of the dehydrogenation of NH_xBH_x materials", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 15: 73-79.
- [17] Ramachandran, P.V. ve Kulkarni, A.S., "The role of ammonia in promoting ammonia borane synthesis", Dalton Transactions, 45: 16433-16440.

- [18] Parry, R.W., (1997). "Sheldon shore, small boranes, and ammonia", J. Chem. Educ, 74: 512.
- [19] Shore, S.G. ve Boddeker, K.W., (1964). "Large scale synthesis of $H_2B(NH_3)_2$ and BH_4 -and H_3NBH_3 ", Inorganic chemistry, 3: 914-915.
- [20] Mayer, E., (1973). "Conversion of dihydridodiammineboron (III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution", Inorganic chemistry, 12: 1954-1955.
- [21] Jaska, C.A. Temple, K. Lough, A.J. ve Manners, I., (2003). "Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines", Journal of the American Chemical Society, 125: 9424-9434.
- [22] Chen, X. Bao, X. Billet, B. Shore, S.G. ve Zhao, J.C., "Large Scale and Facile Preparation of Pure Ammonia Borane through Displacement Reactions", Chemistry A European Journal, 18: 11994-11999.
- [23] Chen, G. Desinan, S. Rosei, R. Rosei, F. ve Ma, D., "Synthesis of Ni-Ru alloy nanoparticles and their high catalytic activity in dehydrogenation of ammonia borane", Chemistry A European Journal, 18: 7925-7930.
- [24] Choi, H.Y. Park, S.J. Seo, D. Baek, J.-m. Song, H.D. Jung, S.J. Lee, K.J. ve Kim, Y.L., "Low-temperature synthesis of ammonia borane using diborane and ammonia", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 11779-11784.
- [25] Ott, K.C. Linehan, S. Lipiecki, F. ve Aardahl, C.L., (2008). "Down select report of chemical hydrogen storage materials, catalysts, and spent fuel regeneration processes", Richland, WA (US): Pacific Northwest National Laboratory (PNNL).
- [26] Hausdorf, S. Baitalow, F. Wolf, G. ve Mertens, F.O.R.L., (2008). "A procedure for the regeneration of ammonia borane from BNH-waste products", International Journal of Hydrogen Energy, 33: 608-614.
- [27] Ramachandran, P.V. Mistry, H. Kulkarni, A.S. ve Gagare, P.D., "Ammonia-mediated, large-scale synthesis of ammonia borane", Dalton Transactions, 43: 16580-16583.

- [28] Jiang, H.-L. ve Xu, Q., "Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage", *Catalysis Today*, 170: 56-63.
- [29] Yoon, C.W. ve Sneddon, L.G., (2006). "Ammonia triborane: a promising new candidate for amineborane-based chemical hydrogen storage", *Journal of the American Chemical Society*, 128: 13992-13993.
- [30] Neiner, D. Luedtke, A. Karkamkar, A. Shaw, W. Wang, J. Browning, N.D. Autrey, T. ve Kauzlarich, S.M., "Decomposition pathway of ammonia borane on the surface of nano-BN", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114: 13935-13941.
- [31] Luo, J. Kang, X. Fang, Z. ve Wang, P., "Promotion of hydrogen release from ammonia borane with magnesium nitride", *Dalton Transactions*, 40: 6469-6474.
- [32] Tang, Z. Chen, H. Chen, X. Wu, L. ve Yu, X., "Graphene oxide based recyclable dehydrogenation of ammonia borane within a hybrid nanostructure", *Journal of the American Chemical Society*, 134: 5464-5467.
- [33] Zhao, Y. Zhang, J. Akins, D.L. ve Lee, J.W., "Effect of composition on dehydrogenation of mesoporous silica/ammonia borane nanocomposites", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 10024-10028.
- [34] Conley, B.L. Guess, D. ve Williams, T.J., "A robust, air-stable, reusable ruthenium catalyst for dehydrogenation of ammonia borane", *Journal of the American Chemical Society*, 133: 14212-14215.
- [35] Kim, S.-K. Han, W.-S. Kim, T.-J. Kim, T.-Y. Nam, S.W. Mitoraj, M. Piekos, Å.u. Michalak, A. Hwang, S.-J. ve Kang, S.O., "Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation", *Journal of the American Chemical Society*, 132: 9954-9955.
- [36] Wright, W.R.H. Berkeley, E.R. Alden, L.R. Baker, R.T. ve Sneddon, L.G., "Transition metal catalysed ammonia-borane dehydrogenation in ionic liquids", *Chemical Communications*, 47: 3177-3179.
- [37] Shaw, W.J. Linehan, J.C. Szymczak, N.K. Heldebrant, D.J. Yonker, C. Camaioni, D.M. Baker, R.T. ve Autrey, T., (2008). "In situ multinuclear NMR spectroscopic

- studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution", *Angewandte Chemie*, 120: 7603-7606.
- [38] Himmelberger, D.W. Alden, L.R. Bluhm, M.E. ve Sneddon, L.G., (2009). "Ammonia borane hydrogen release in ionic liquids", *Inorganic chemistry*, 48: 9883-9889.
 - [39] Kostka, J.F. Schellenberg, R. Baitalow, F. Smolinka, T. ve Mertens, F., "Concentration Dependent Dehydrogenation of Ammonia Borane/Triglyme Mixtures", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012: 49-54.
 - [40] Yamada, Y. Yano, K. ve Fukuzumi, S., "Catalytic application of shape-controlled Cu₂O particles protected by Co₃O₄ nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane", *Energy & Environmental Science*, 5: 5356-5363.
 - [41] Li, P.-Z. Aranishi, K. ve Xu, Q., "ZIF-8 immobilized nickel nanoparticles: highly effective catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane", *Chemical Communications*, 48: 3173-3175.
 - [42] Hamilton, C.W. Baker, R.T. Staubitz, A. ve Manners, I., (2009). "B-N compounds for chemical hydrogen storage", *Chemical Society Reviews*, 38: 279-293.
 - [43] Baumann, J., (2002). "Physikalisch-chemische untersuchungen zur wasserstoffabgabe von BNH-verbindungen".
 - [44] Stowe, A.C. Shaw, W.J. Linehan, J.C. Schmid, B. ve Autrey, T., (2007). "In situ solid state ¹¹B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9: 1831-1836.
 - [45] Heldebrant, D.J. Karkamkar, A. Linehan, J.C. ve Autrey, T., (2008). "Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications", *Energy & Environmental Science*, 1: 156-160.
 - [46] He, T. Xiong, Z. Wu, G. Chu, H. Wu, C. Zhang, T. ve Chen, P., (2009). "Nanosized Co-and Ni-catalyzed ammonia borane for hydrogen storage", *Chemistry of Materials*, 21: 2315-2318.

- [47] Karahan, S. Zahmak9ran, M. ve Özkar, S., "A facile one-step synthesis of polymer supported rhodium nanoparticles in organic medium and their catalytic performance in the dehydrogenation of ammonia-borane", *Chemical Communications*, 48: 1180-1182.
- [48] Tang, Z. Li, S. Yang, Z. ve Yu, X., "Ammonia borane nanofibers supported by poly (vinyl pyrrolidone) for dehydrogenation", *Journal of Materials Chemistry*, 21: 14616-14621.
- [49] Akdim, O. Demirci, U.B. ve Miele, P., "A bottom-up approach to prepare cobalt-based bimetallic supported catalysts for hydrolysis of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5627-5637.
- [50] Lan, R. Irvine, J.T.S. ve Tao, S., "Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 1482-1494.
- [51] Demirci, U.B. ve Miele, P., "Hydrolysis of solid ammonia borane", *Journal of Power Sources*, 195: 4030-4035.
- [52] Ramachandran, P.V. ve Gagare, P.D., (2007). "Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration", *Inorganic chemistry*, 46: 7810-7817.
- [53] Shrestha, R.P. Diyabalanage, H.V.K. Semelsberger, T.A. Ott, K.C. ve Burrell, A.K., (2009). "Catalytic dehydrogenation of ammonia borane in non-aqueous medium", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2616-2621.
- [54] Chandra, M. ve Xu, Q., (2007). "Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts", *Journal of Power Sources*, 168: 135-142.
- [55] Chandra, M. ve Xu, Q., (2006). "A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Power Sources*, 156: 190-194.

- [56] Chandra, M. ve Xu, Q., (2006). "Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system", *Journal of Power Sources*, 159: 855-860.
- [57] Brockman, A. Zheng, Y. ve Gore, J., "A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 7350-7356.
- [58] Mohajeri, N. ve Ali, T., (2005). "Regeneration of Ammonia-Borane Complex for Hydrogen Storage": Cambridge Univ Press.
- [59] Mohajeri, N. Ali, T. ve Adebisi, O., (2007). "Hydrolytic cleavage of ammonia-borane complex for hydrogen production", *Journal of Power Sources*, 167: 482-485.
- [60] Davis, B.L. Dixon, D.A. Garner, E.B. Gordon, J.C. Matus, M.H. Scott, B. ve Stephens, F.H., (2009). "Efficient regeneration of partially spent ammonia borane fuel", *Angewandte Chemie International Edition*, 48: 6812-6816.
- [61] Staubitz, A. Sloan, M.E. Robertson, A.P.M. Friedrich, A. Schneider, S. Gates, P.J. Guinne, J.R.S.A.D. ve Manners, I., "Catalytic dehydrocoupling /dehydrogenation of N-methylamine-borane and ammonia-borane: synthesis and characterization of high molecular weight polyaminoboranes", *Journal of the American Chemical Society*, 132: 13332-13345.
- [62] KÃÃ, M. Friedrich, A. Drees, M. ve Schneider, S., (2009). "Ruthenium complexes with cooperative PNP ligands: bifunctional catalysts for the dehydrogenation of ammoniaâ€borane", *Angewandte Chemie International Edition*, 48: 905-907.
- [63] Denney, M.C. Pons, V. Hebden, T.J. Heinekey, D.M. ve Goldberg, K.I., (2006). "Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation", *Journal of the American Chemical Society*, 128: 12048-12049.
- [64] Vance, J.R. Robertson, A.P.M. Lee, K. ve Manners, I., "Photoactivated, Ironâ€ Catalyzed Dehydrocoupling of Amineâ€Borane Adducts: Formation of

- Boron-Nitrogen Oligomers and Polymers", Chemistryâ€A European Journal, 17: 4099-4103.
- [65] Shore, S.G. ve Parry, R.W., (1958). "Chemical evidence for the structure of the diammoniate of diborane." II. The preparation of ammonia-borane", Journal of the American Chemical Society, 80: 8-12.
- [66] Hu, M.G. Van Paasschen, J.M. ve Geanangel, R.A., (1977). "New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 39: 2147-2150.
- [67] Lingam, H.K. Chen, X. Zhao, J.C. ve Shore, S.G., "A Convenient Synthesis and a NMR Study of the Diammoniate of Diborane", Chemistryâ€A European Journal, 18: 3490-3492.
- [68] Veeraraghavan Ramachandran, P. Raju, B.C. ve Gagare, P.D., "One-Pot Synthesis of Ammoniaâ€Borane and Trialkylamineâ€Boranes from Trimethyl Borate", Organic letters, 14: 6119-6121.
- [69] Figen, A.K. Pişkin, M.B.i. Coşkuner, B. ve İmamoğlu, V., "Synthesis, structural characterization, and hydrolysis of Ammonia Borane (NH₃ BH₃) as a hydrogen storage carrier", International Journal of Hydrogen Energy, 38: 16215-16228.
- [70] Yan, J.-M. Zhang, X.-B. Shioyama, H. ve Xu, Q., "Room temperature hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by Co nanoparticles", Journal of Power Sources, 195: 1091-1094.
- [71] Lu, Z.-H. Yao, Q. Zhang, Z. Yang, Y. ve Chen, X., "Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazine borane", Journal of Nanomaterials, 2014: 4.
- [72] Pfeil, T.L. Pourpoint, T.L. ve Groven, L.J., "Effects of crystallinity and morphology of solution combustion synthesized Co₃O₄ as a catalyst precursor in hydrolysis of sodium borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 39: 2149-2159.

- [73] Damjanovia, L. Bennici, S. ve Auroux, A., "A direct measurement of the heat evolved during the sodium and potassium borohydride catalytic hydrolysis", *Journal of Power Sources*, 195: 3284-3292.
- [74] Yousef, A. Barakat, N.A.M. El-Newehy, M. ve Kim, H.Y., "Chemically stable electrospun NiCu nanorods@ carbon nanofibers for highly efficient dehydrogenation of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 17715-17723.
- [75] Chen, G. Desinan, S. Nechache, R. Rosei, R. Rosei, F. ve Ma, D., "Bifunctional catalytic/magnetic Ni@ Ru core-shell nanoparticles", *Chemical Communications*, 47: 6308-6310.
- [76] Rachiero, G.P. Demirci, U.B. ve Miele, P., "Bimetallic RuCo and RuCu catalysts supported on γ -Al₂O₃. A comparative study of their activity in hydrolysis of ammonia-borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 7051-7065.
- [77] Cao, N. Hu, K. Luo, W. ve Cheng, G., "RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Alloys and Compounds*, 590: 241-246.
- [78] Lu, Z.-H. Li, J. Feng, G. Yao, Q. Zhang, F. Zhou, R. Tao, D. Chen, X. ve Yu, Z., "Synergistic catalysis of MCM-41 immobilized Cu-Ni nanoparticles in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 13389-13395.
- [79] Jiao, W. Hu, X. Ren, H. Xu, P. Yu, R. Chen, J. ve Xing, X., "Magnetic Ni and Ni/Pt hollow nanospheres and their catalytic activities for hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Materials Chemistry A*, 2: 18171-18176.
- [80] Du, J. Cheng, F. Si, M. Liang, J. Tao, Z. ve Chen, J., "Nanoporous Ni-based catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5768-5774.
- [81] Cheng, F. Ma, H. Li, Y. ve Chen, J., (2007). "Ni_{1-x}Pt_x (x= 0-0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane", *Inorganic chemistry*, 46: 788-794.

- [82] Tong, Y. Lu, X. Sun, W. Nie, G. Yang, L. ve Wang, C., "Electrospun polyacrylonitrile nanofibers supported Ag/Pd nanoparticles for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Power Sources*, 261: 221-226.
- [83] Wang, S. Zhang, D. Ma, Y. Zhang, H. Gao, J. Nie, Y. ve Sun, X., "Aqueous Solution Synthesis of Pt-M (M= Fe, Co, Ni) Bimetallic Nanoparticles and Their Catalysis for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane", *ACS applied materials & interfaces*, 6: 12429-12435.
- [84] Yan, J.-M. Zhang, X.-B. Akita, T. Haruta, M. ve Xu, Q., "One-step seeding growth of magnetically recyclable Au@ Co coreshell nanoparticles: highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *Journal of the American Chemical Society*, 132: 5326-5327.
- [85] Qiu, F.Y. Wang, Y.J. Wang, Y.P. Li, L. Liu, G. Yan, C. Jiao, L.F. ve Yuan, H.T., "Dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by in situ synthesized Fe@Co nano-alloy in aqueous solution", *Catalysis today*, 170: 64-68.
- [86] Jiang, H.L. Umegaki, T. Akita, T. Zhang, X.B. Haruta, M. ve Xu, Q., "Bimetallic Au/Ni nanoparticles embedded in SiO₂ nanospheres: Synergetic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *Chemistry—A European Journal*, 16: 3132-3137.
- [87] Lai, S.-W. Lin, H.-L. Lin, Y.-P. ve Yu, T.L., "Hydrolysis of ammonia@borane catalyzed by an iron@nickel alloy on an SBA-15 support", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 4636-4647.
- [88] Wang, H.-L. Yan, J.-M. Wang, Z.-L. ve Jiang, Q., "One-step synthesis of Cu@ FeNi core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 10229-10235.
- [89] Aranishi, K. Jiang, H.-L. Akita, T. Haruta, M. ve Xu, Q., "One-step synthesis of magnetically recyclable Au/Co/Fe triple-layered core-shell nanoparticles as

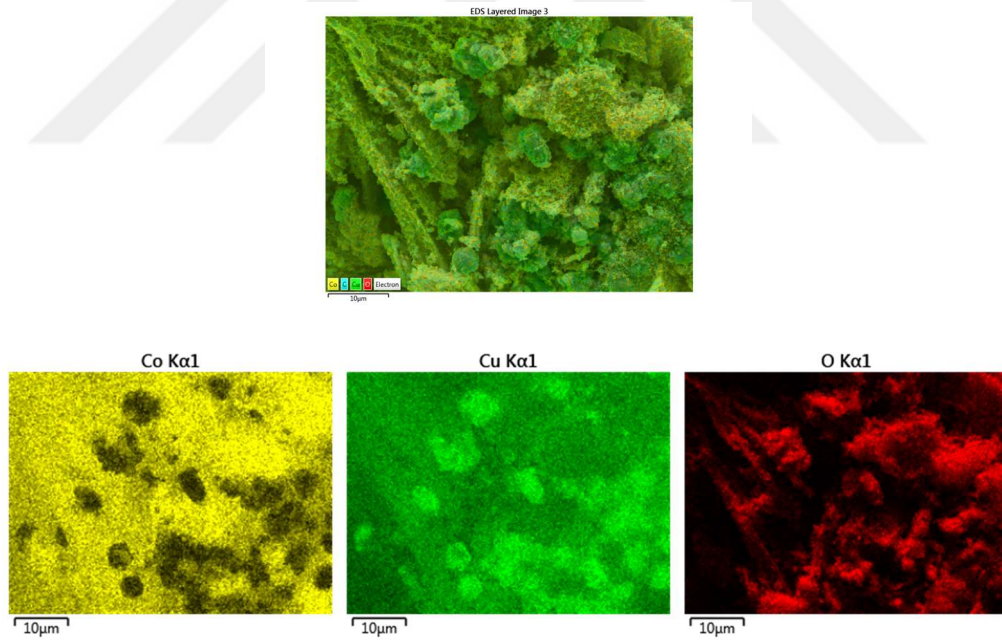
- highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *Nano Research*, 4: 1233-1241.
- [90] Kalidindi, S.B. Indirani, M. ve Jagirdar, B.R., (2008). "First row transition metal ion-assisted ammonia borane hydrolysis for hydrogen generation", *Inorganic chemistry*, 47: 7424-7429.
- [91] Kalidindi, S.B. Sanyal, U. ve Jagirdar, B.R., (2008). "Nanostructured Cu and Cu@Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammoniaborane", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10: 5870-5874.
- [92] Singh, A.K. ve Xu, Q., "Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles", *ChemCatChem*, 5: 652-676.
- [93] Yamada, Y. Yano, K. Xu, Q. ve Fukuzumi, S., "Cu/Co₃O₄ nanoparticles as catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane by hydrolysis", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114: 16456-16462.
- [94] Yan, J.-M. Wang, Z.-L. Wang, H.-L. ve Jiang, Q., "Rapid and energy-efficient synthesis of a graphene/CuCo hybrid as a high performance catalyst", *Journal of Materials Chemistry*, 22: 10990-10993.
- [95] Lu, Z.-H. Li, J. Zhu, A. Yao, Q. Huang, W. Zhou, R. Zhou, R. ve Chen, X., "Catalytic hydrolysis of ammonia borane via magnetically recyclable copper iron nanoparticles for chemical hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5330-5337.
- [96] Wang, H. Zhou, L. Han, M. Tao, Z. Cheng, F. ve Chen, J., "CuCo nanoparticles supported on hierarchically porous carbon as catalysts for hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Alloys and Compounds*, 651: 382-388.
- [97] Zhang, H. Wang, X. Chen, C. An, C. Xu, Y. Huang, Y. Zhang, Q. Wang, Y. Jiao, L. ve Yuan, H., "Facile synthesis of Cu@CoNi core-shell nanoparticles composites for the catalytic hydrolysis of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 12253-12261.

- [98] Ge, Y. Shah, Z.H. Lin, X.-J. Lu, R. Liao, Z. ve Zhang, S., "Highly Efficient Pt Decorated CoCu Bimetallic Nanoparticles Protected in Silica for Hydrogen Production from Ammonia Borane", ACS Sustainable Chemistry & Engineering.
- [99] Bulut, A. Yurderi, M. Ertas, Ä.I.E. Celebi, M. Kaya, M. ve Zahmakiran, M., "Carbon dispersed copper-cobalt alloy nanoparticles: A cost-effective heterogeneous catalyst with exceptional performance in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane", Applied Catalysis B: Environmental, 180: 121-129.
- [100] Wang, J. Ma, X. Yang, W. Sun, X. ve Liu, J., "Self-supported Cu(OH)₂@Co₂CO₃(OH)₂ core-shell nanowire array as a robust catalyst for ammonia-borane hydrolysis", Nanotechnology, 28: 045606.
- [101] Ke, D. Li, Y. Wang, J. Zhang, L. Wang, J. Zhao, X. Yang, S. ve Han, S., "Facile fabrication of poly (amidoamine)(PAMAM) dendrimers-encapsulated Ag/Co bimetallic nanoparticles for highly efficient dehydrogenation of ammonia borane", International Journal of Hydrogen Energy, 41: 2564-2574.
- [102] Figen, A.K. ve Coşkuner, B., "A novel perspective for hydrogen generation from ammonia borane (NH₃BH₃) with Co-B catalysts: Ultrasonic Hydrolysis", International Journal of Hydrogen Energy, 38: 2824-2835.
- [103] Filiz, B.C. ve Figen, A.K.r., "Fabrication of electrospun nanofiber catalysts and ammonia borane hydrogen release efficiency", International Journal of Hydrogen Energy, 41: 15433-15442.
- [104] Basu, S. Brockman, A. Gagare, P. Zheng, Y. Ramachandran, P.V. Delgass, W.N. ve Gore, J.P., (2009). "Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis", Journal of Power Sources, 188: 238-243.
- [105] Ozay, O. Inger, E. Aktas, N. ve Sahiner, N., "Hydrogen production from ammonia borane via hydrogel template synthesized Cu, Ni, Co composites", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 8209-8216.

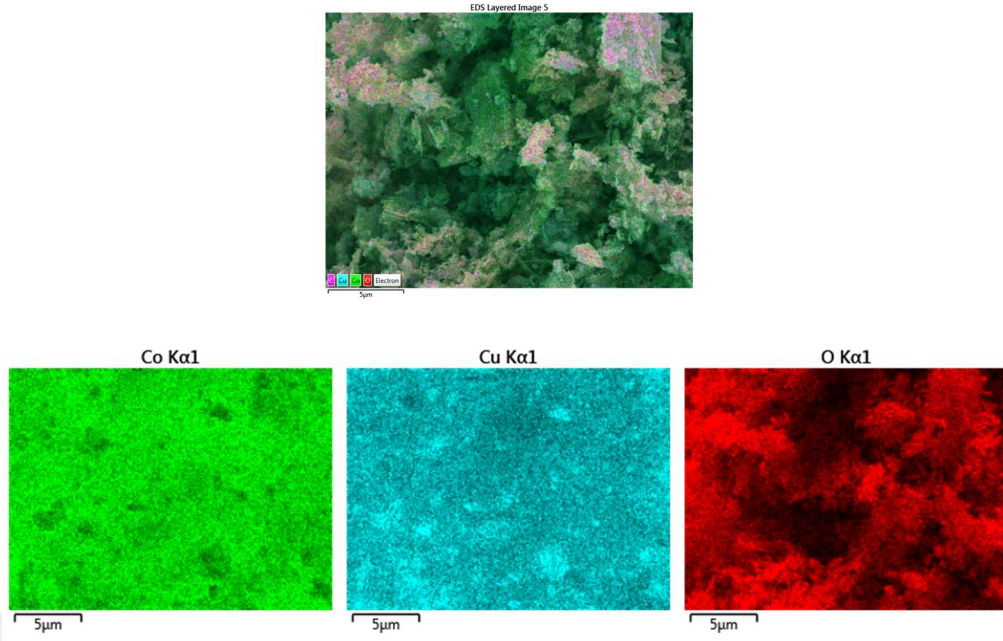
- [106] Yao, C.F. Zhuang, L. Cao, Y.L. Ai, X.P. ve Yang, H.X., (2008). "Hydrogen release from hydrolysis of borazane on Pt-and Ni-based alloy catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 2462-2467.
- [107] Xu, Q. ve Chandra, M., (2006). "Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia borane at room temperature", *Journal of Power Sources*, 163: 364-370.
- [108] Levenspiel, O. ve Levenspiel, C., (1972). *Chemical reaction engineering*: Wiley New York etc.
- [109] Fogler, H.S., (1999). "Elements of chemical reaction engineering".
- [110] Wu, Z. Mao, X. Zi, Q. Zhang, R. Dou, T. ve Yip, A.C.K., "Mechanism and kinetics of sodium borohydride hydrolysis over crystalline nickel and nickel boride and amorphous nickel-boron nanoparticles", *Journal of Power Sources*, 268: 596-603.
- [111] Ozerova, A.M. Simagina, V.I. Komova, O.V. Netskina, O.V. Odegova, G.V. Bulavchenko, O.A. ve Rudina, N.A., "Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride", *Journal of Alloys and Compounds*, 513: 266-272.
- [112] Ziparo, C. Colognesi, D. Giannasi, A. ve Zoppi, M., "Raman Spectra of Ammonia Borane: Low Frequency Lattice Modes", *The Journal of Physical Chemistry A*, 116: 8827-8832.

EDS SONUÇLARI

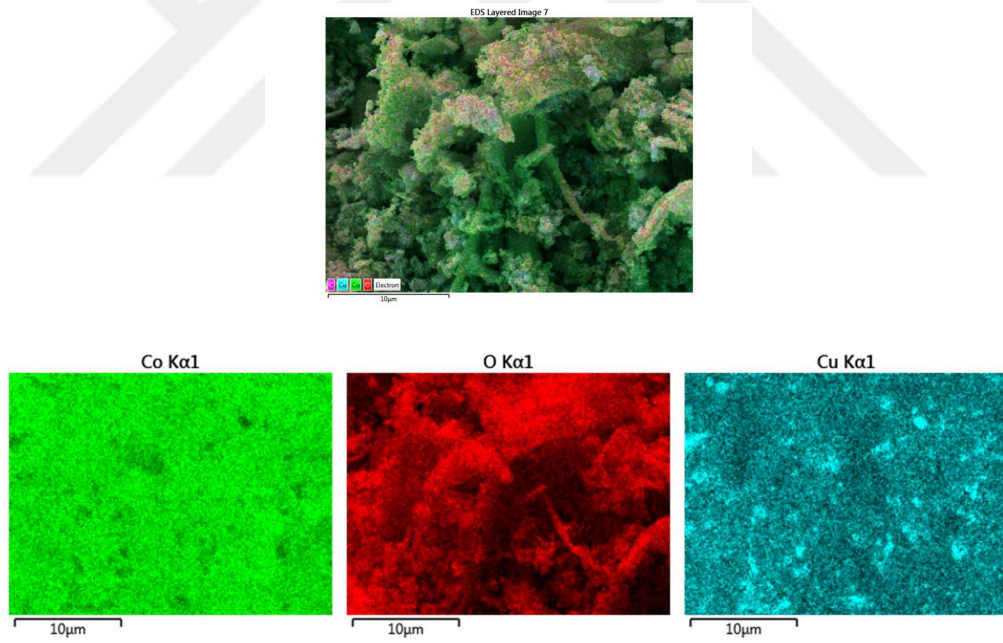
Bimetal ve trimetal içerikli katalizörlere ait elementel harita görüntüleri aşağıda verilmektedir.

A-1 Bimetal İçerikli Katalizörlerin Elementel Harita Görüntüsü

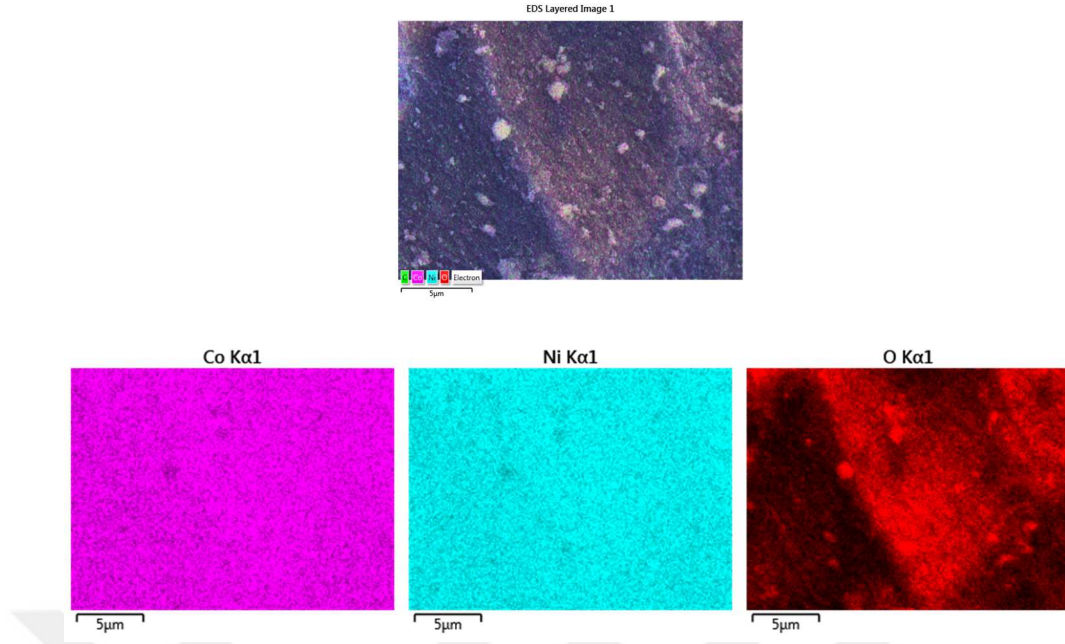
Şekil EKA. 1 CoCu-1 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



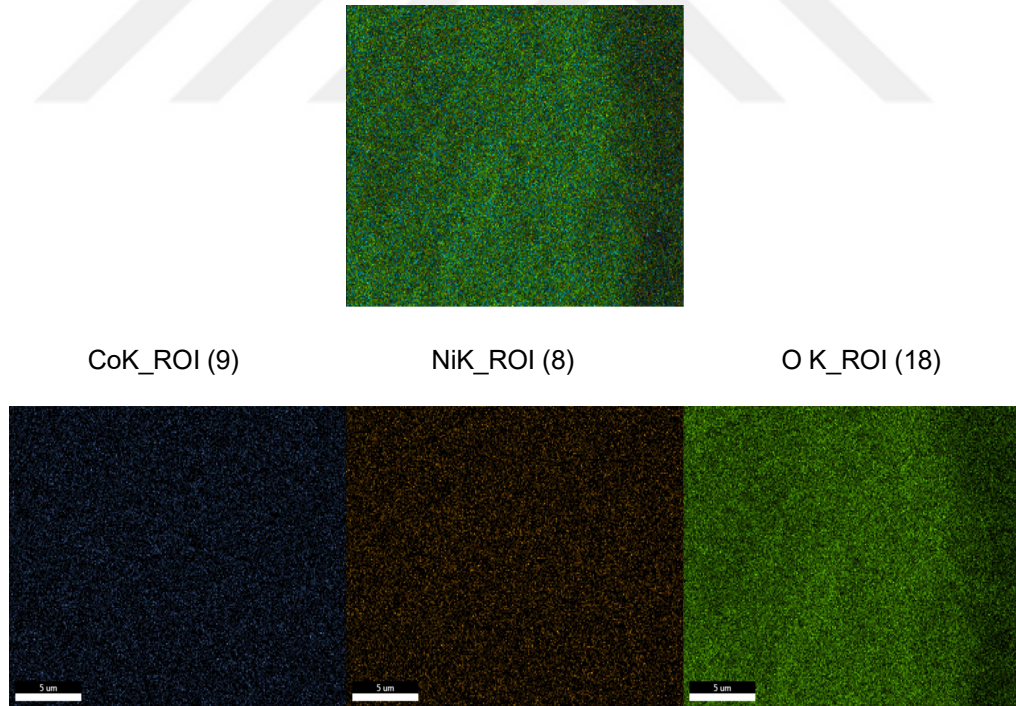
Şekil EKA. 2 CoCu-2 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



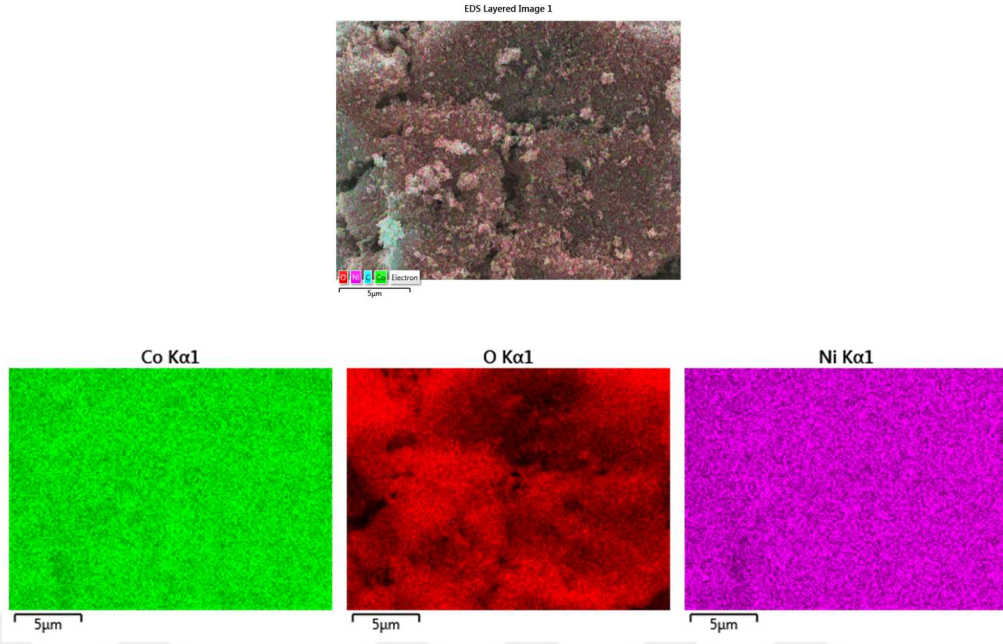
Şekil EKA. 3 CoCu-3 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



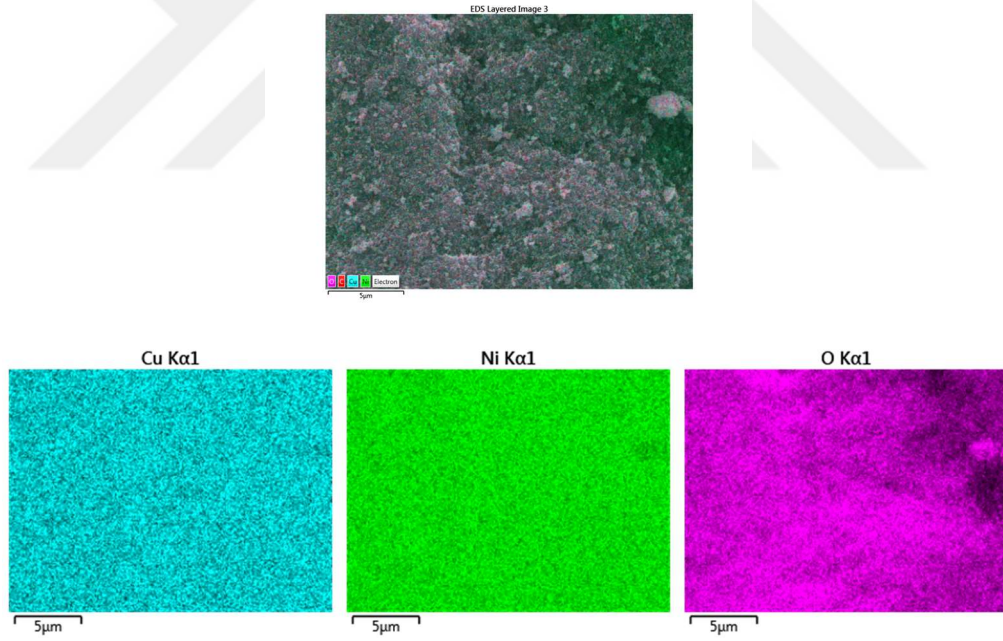
Şekil EKA. 4 CoNi-1 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



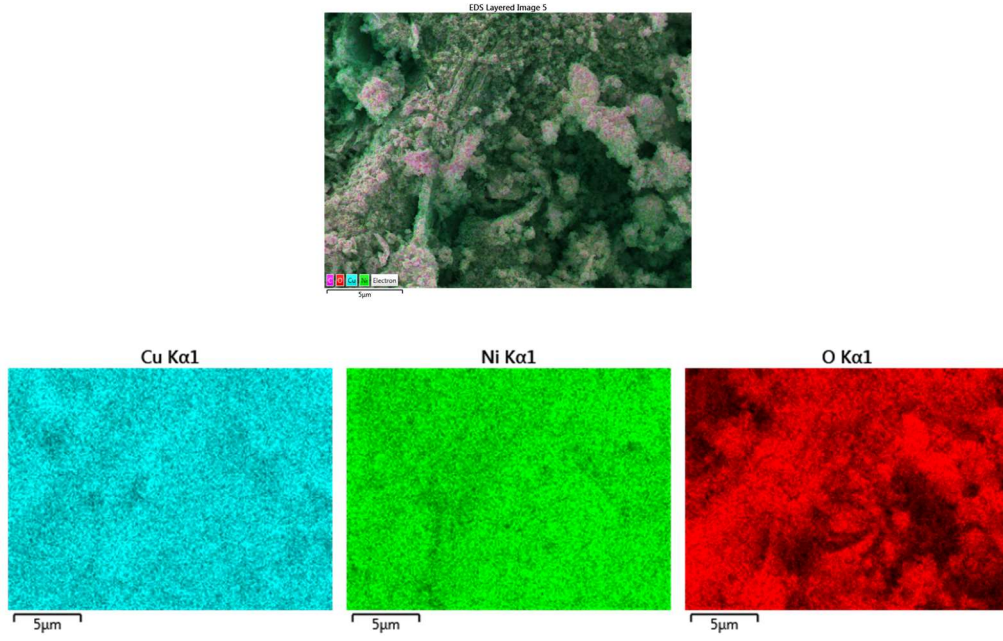
Şekil EKA. 5 CoNi-2 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



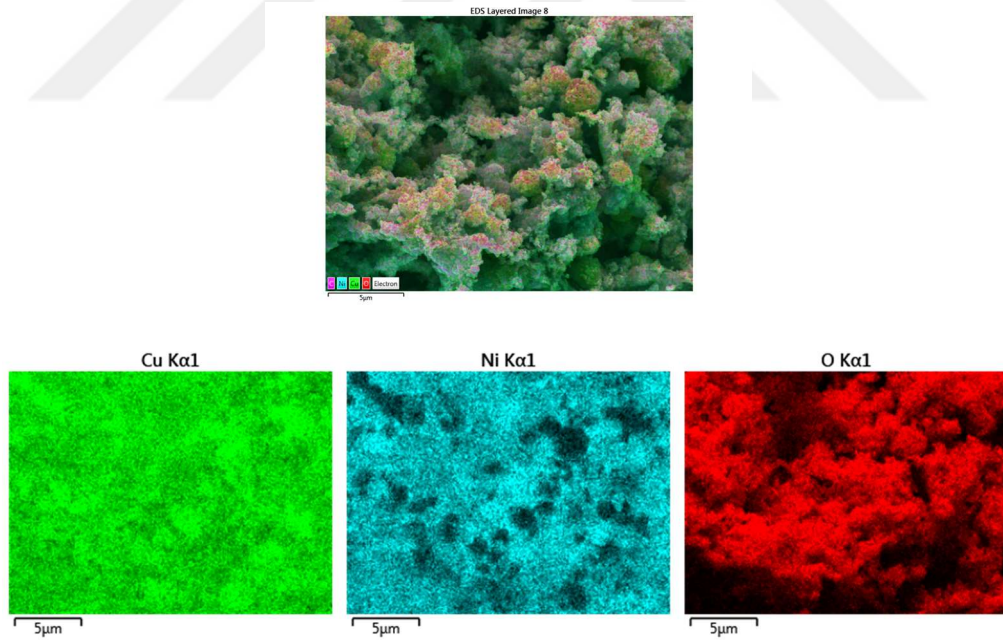
Şekil EKA. 6 CoNi-3 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



Şekil EKA. 7 CuNi-1 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü

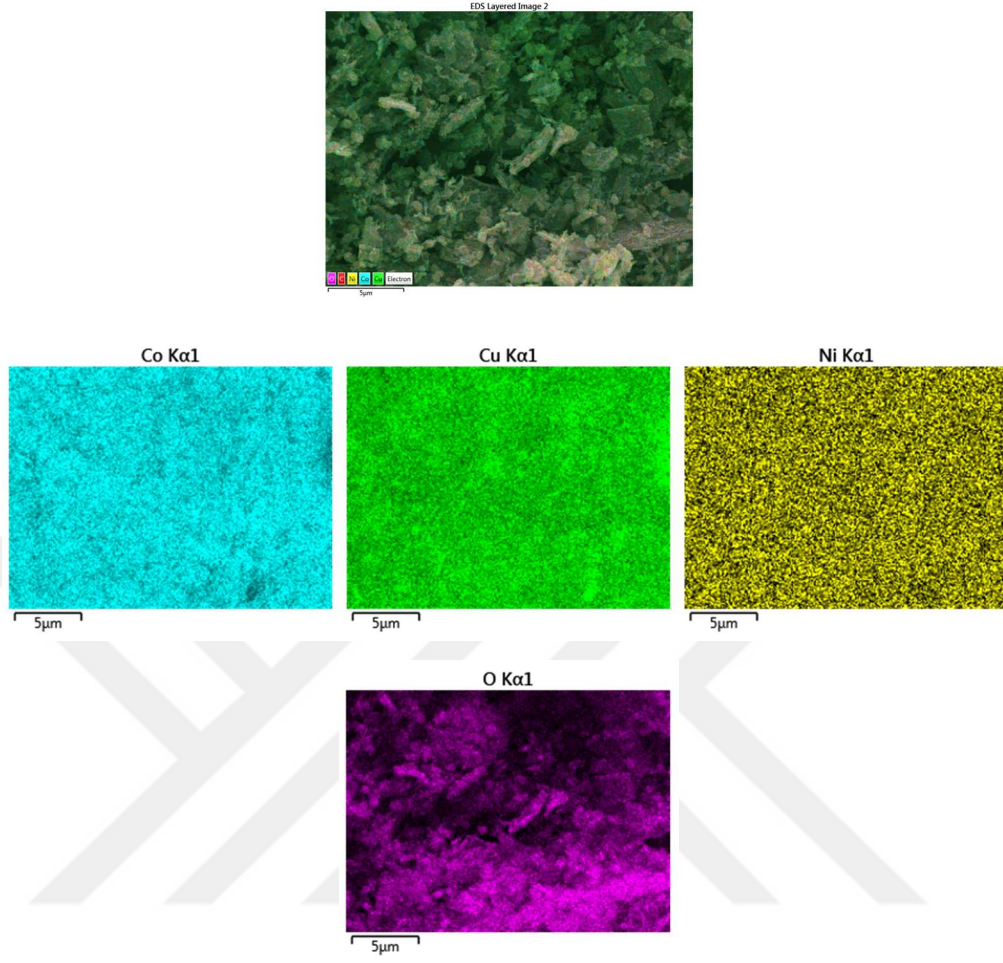


Şekil EKA. 8 CuNi-2 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü

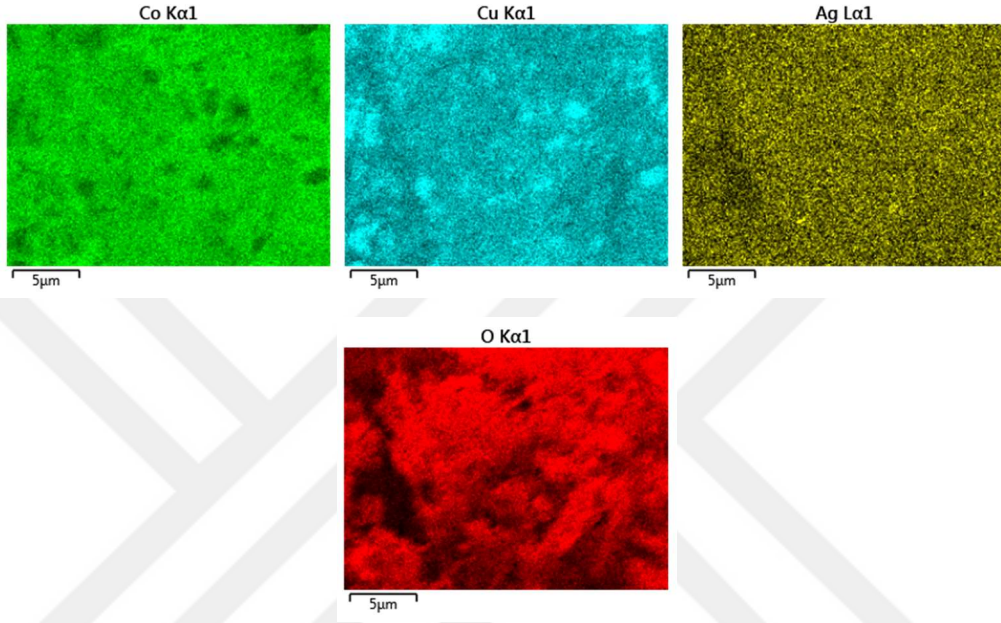


Şekil EKA. 9 CuNi-3 kodlu katalizör elementel harita görüntüsü

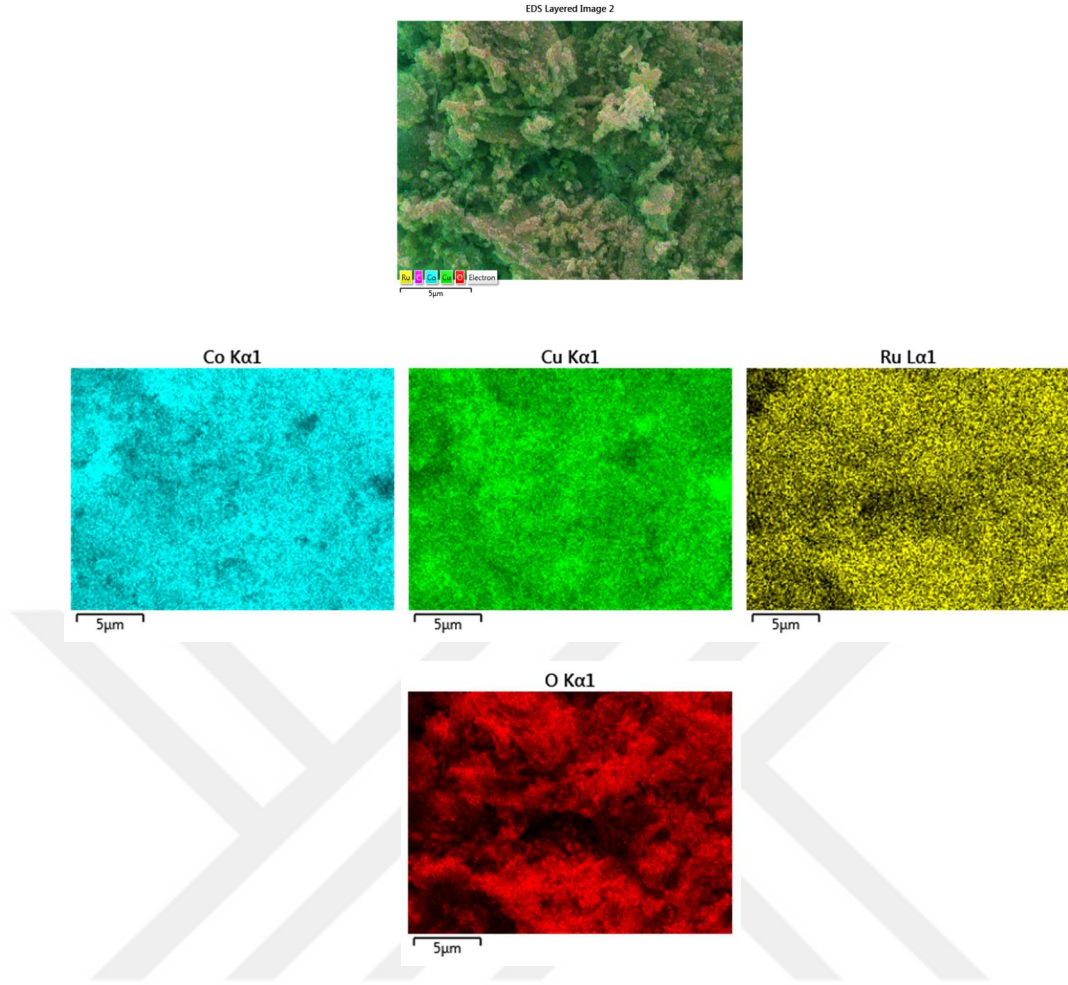
A-2 Trimetal İçerikli Katalizörlerin Elementel Harita Görüntüsü



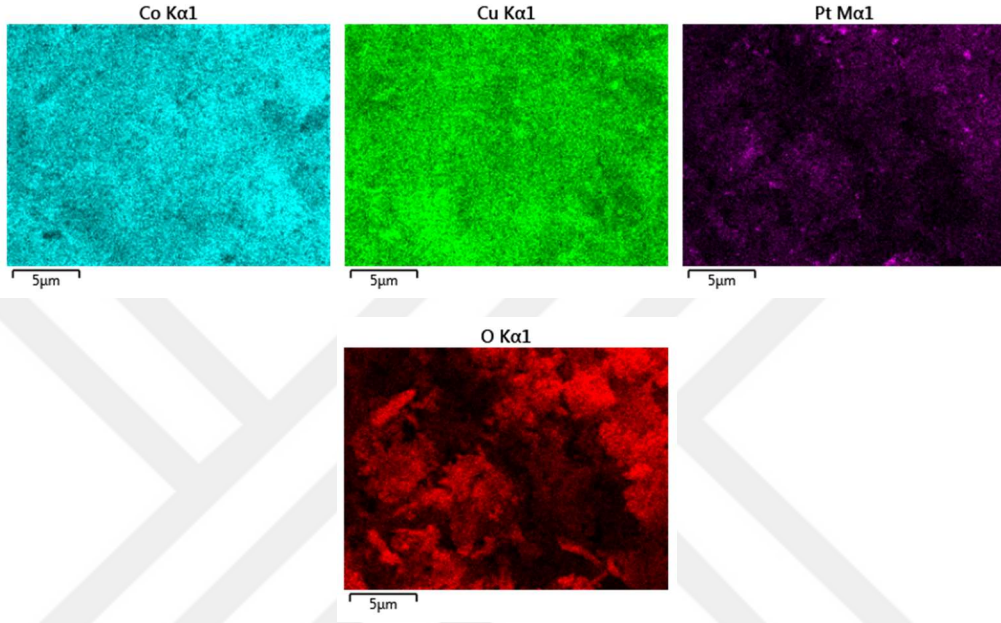
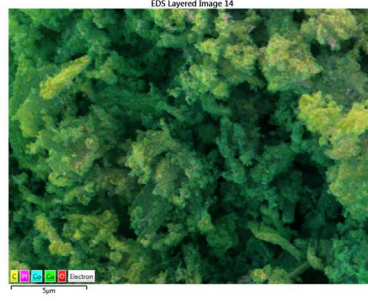
Şekil EKA. 10 CoCuNi kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



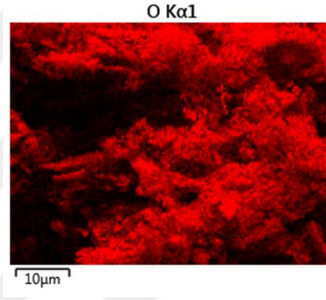
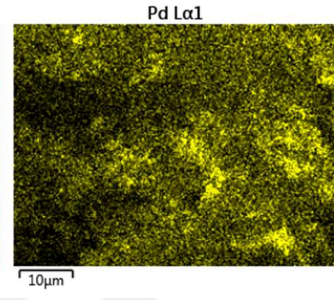
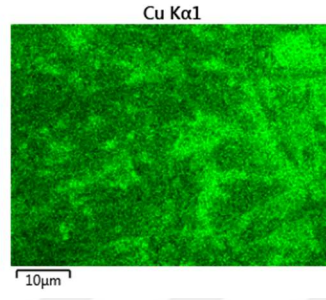
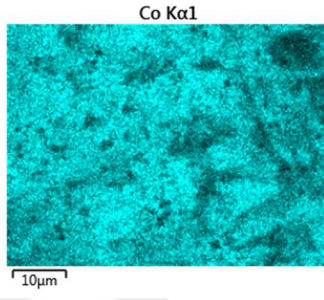
Şekil EKA. 11 CoCuAg kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



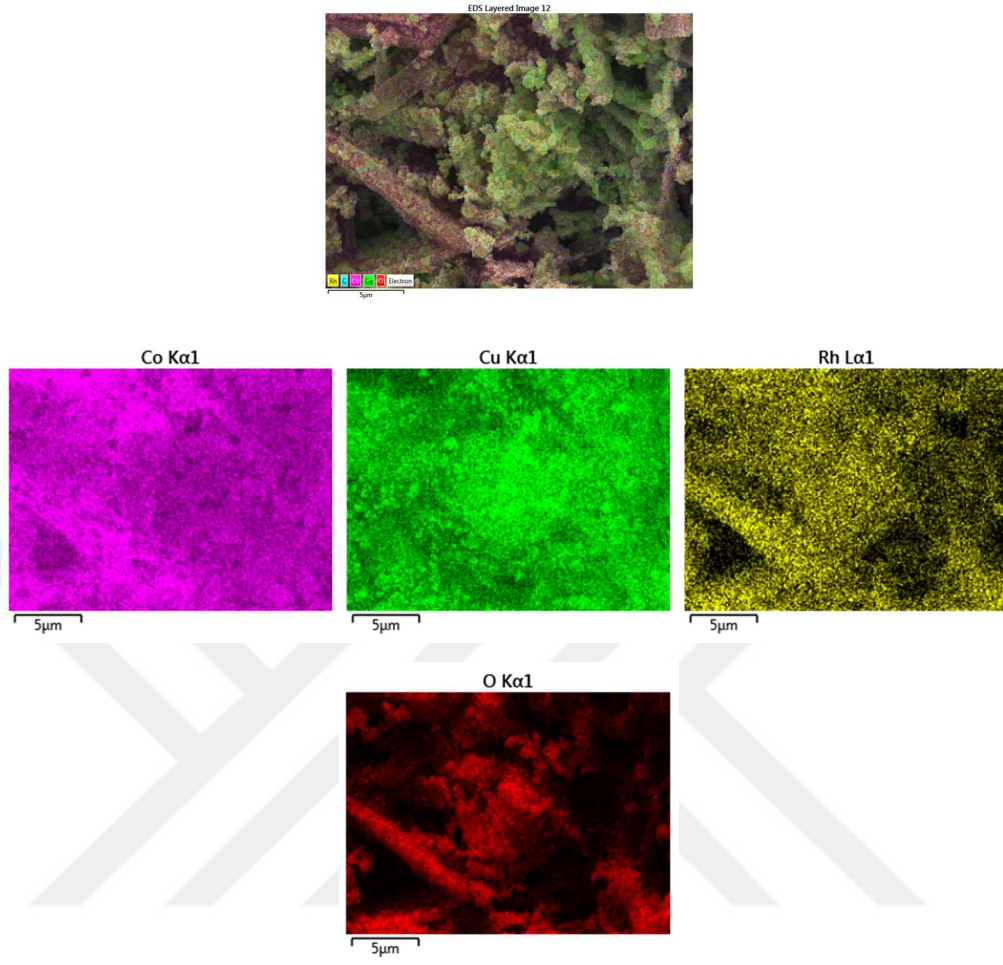
Şekil EKA. 12 CoCuRu kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



Şekil EKA. 13 CoCuPt kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



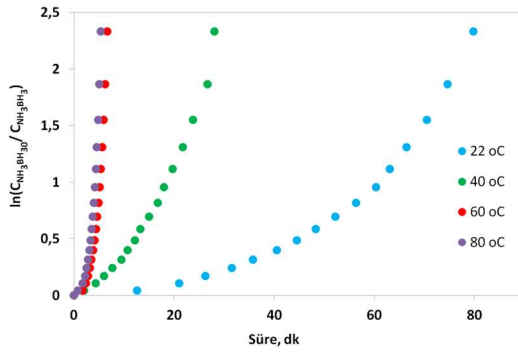
Şekil EKA. 14 CoCuPd kodlu katalizör elementel harita görüntüsü



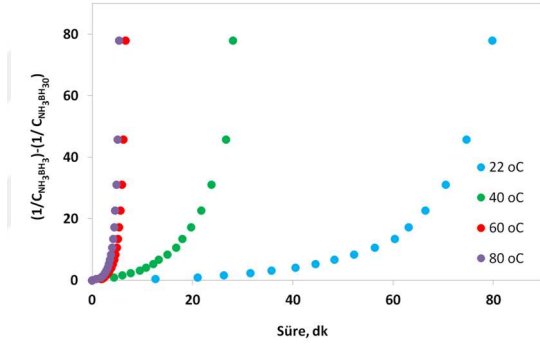
Şekil EKA. 15 CoCuRh kodlu katalizör elementel harita görüntüsü

HİDROJEN ÜRETİM SONUÇLARI

B-1 Güç Modeli Kinetik İncelemeleri



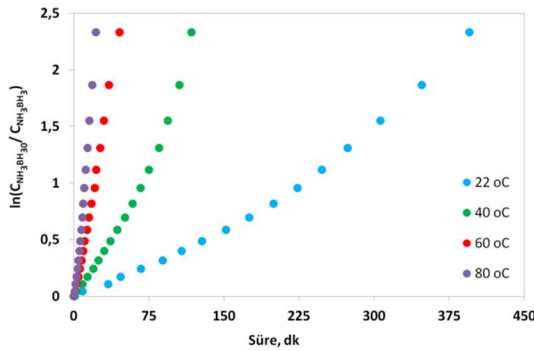
(a)



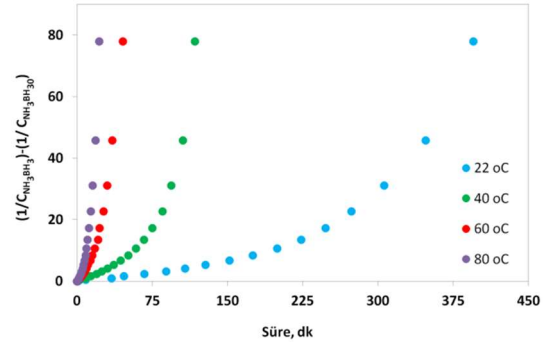
(b)

Şekil EKB. 1Co kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:

(a) 1. derece model , (b) 2. derece model



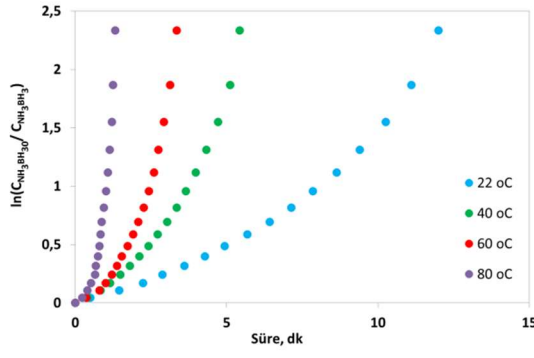
(a)



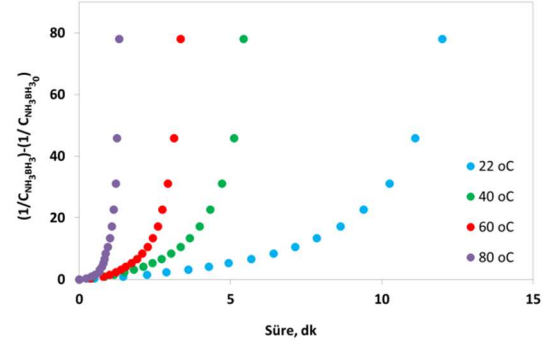
(b)

Şekil EKB. 2 Cu kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:

(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

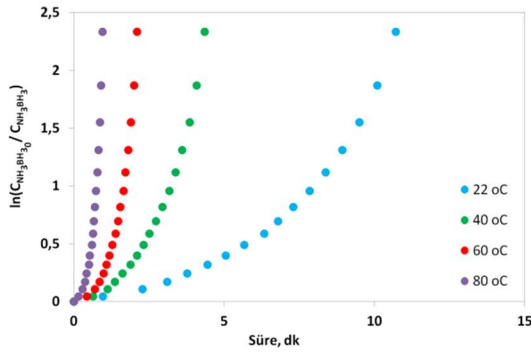


(a)

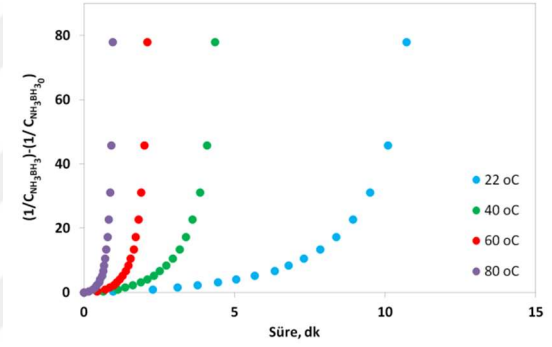


(b)

Şekil EKB. 3 CoCu-1 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

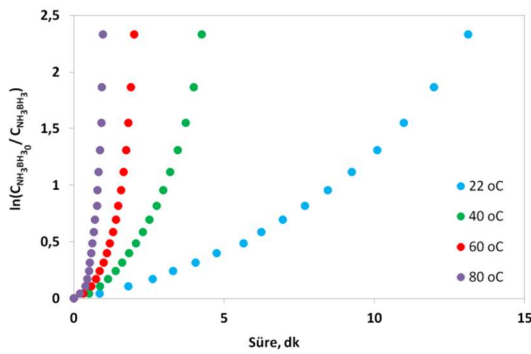


(a)

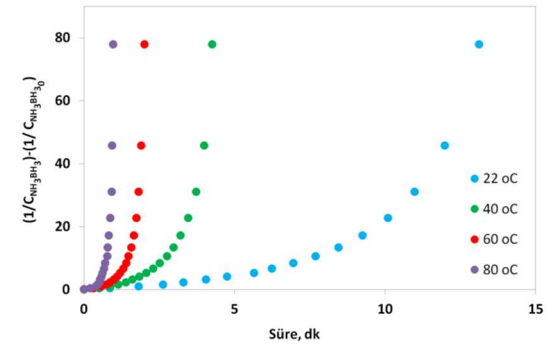


(b)

Şekil EKB. 4 CoCu-2 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

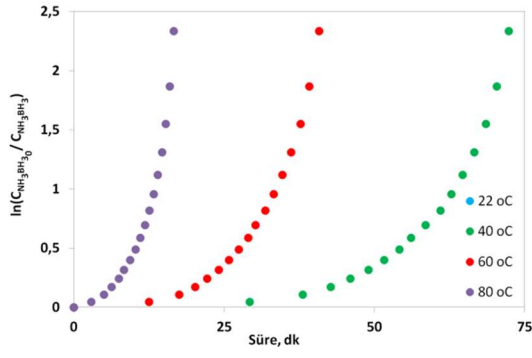


(a)

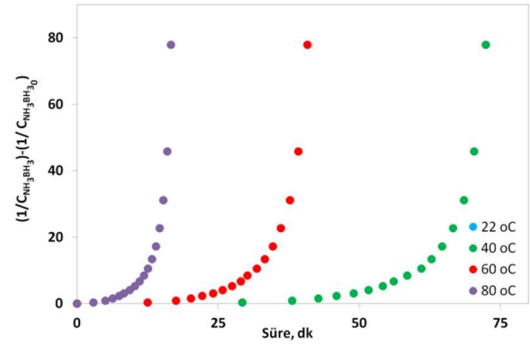


(b)

Şekil EKB. 5 CoCu-3 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

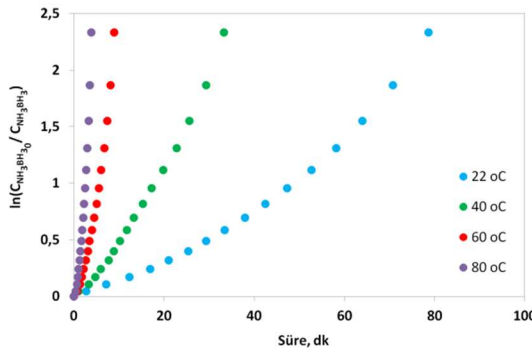


(a)

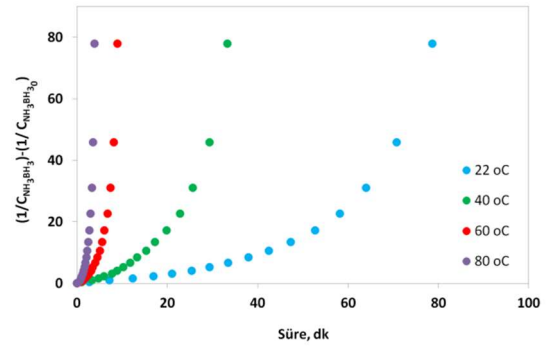


(b)

Şekil EKB. 6 CoNi-1 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

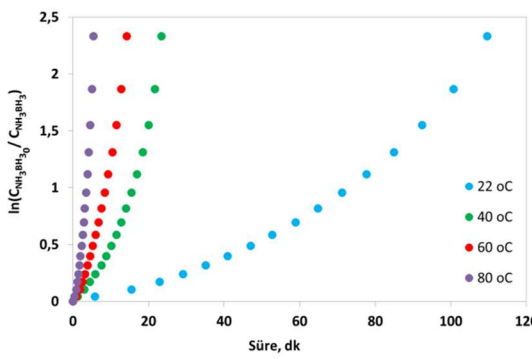


(a)

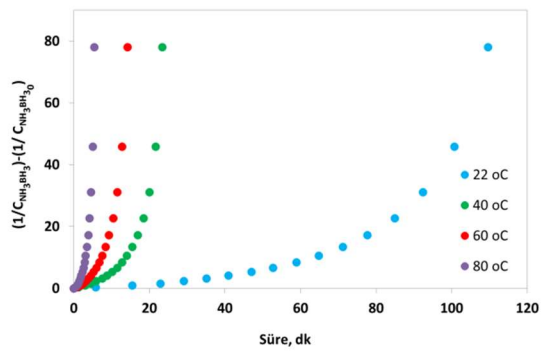


(b)

Şekil EKB. 7 CuNi-1 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

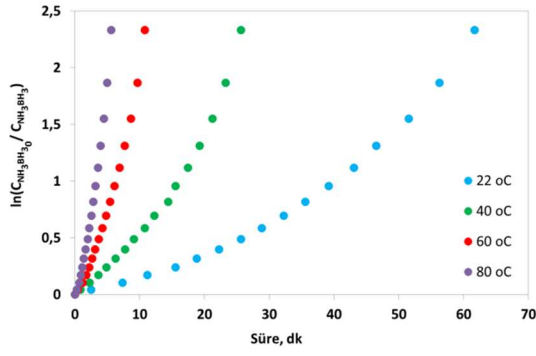


(a)

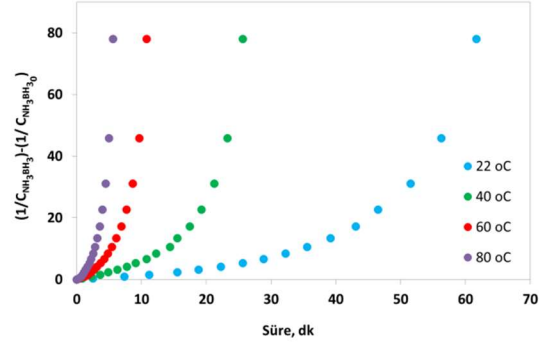


(b)

Şekil EKB. 8 CuNi-2 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

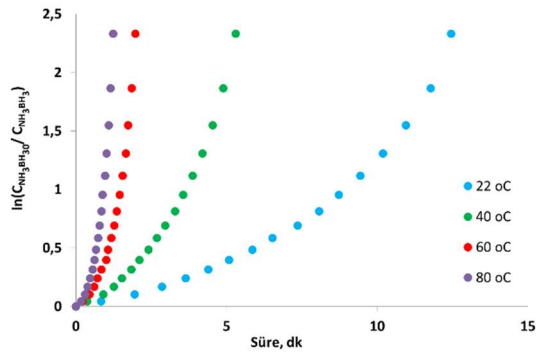


(a)

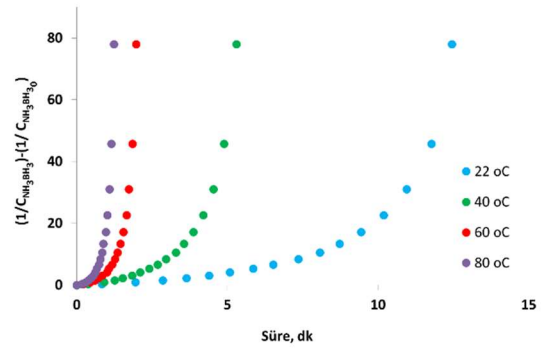


(b)

Şekil EKB. 9 CuNi-2 kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

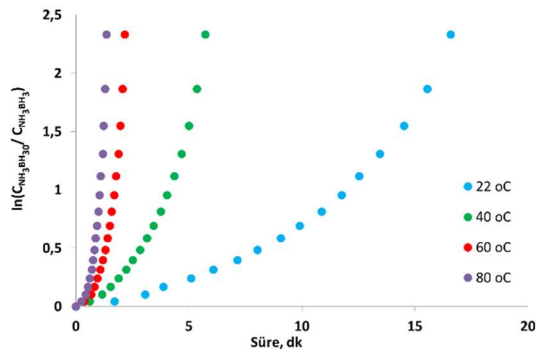


(a)

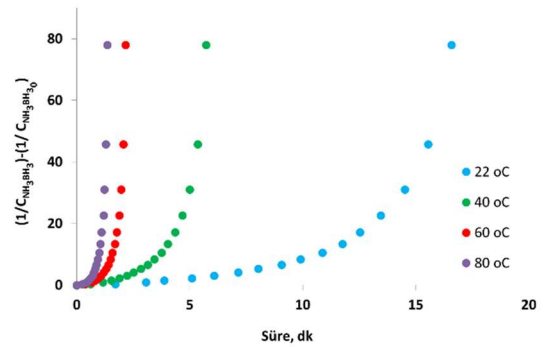


(b)

Şekil EKB. 10 CoCuAg kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

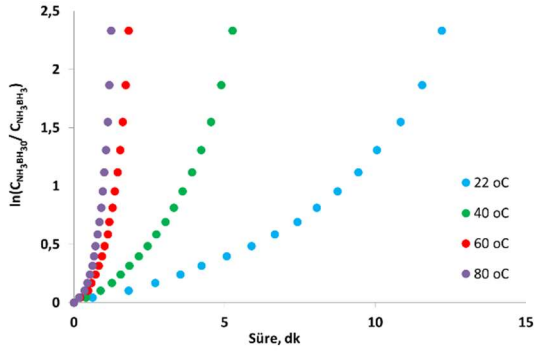


(a)

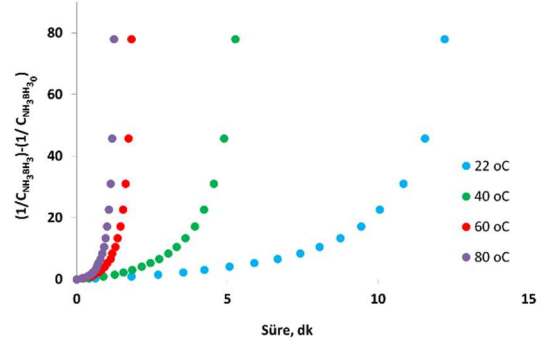


(b)

Şekil EKB. 11 CoCuNi kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

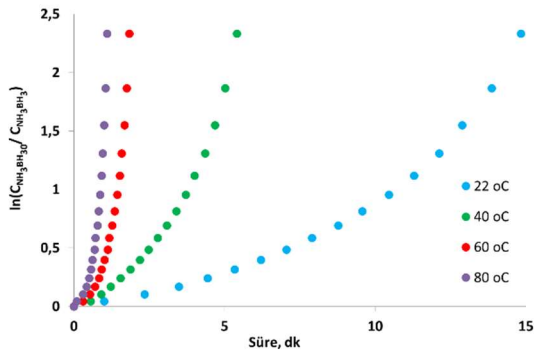


(a)

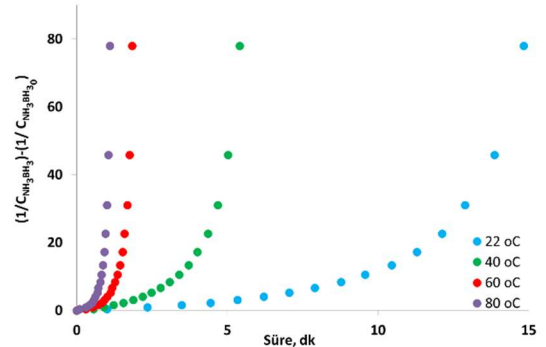


(b)

Şekil EKB. 12 CoCuRu kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

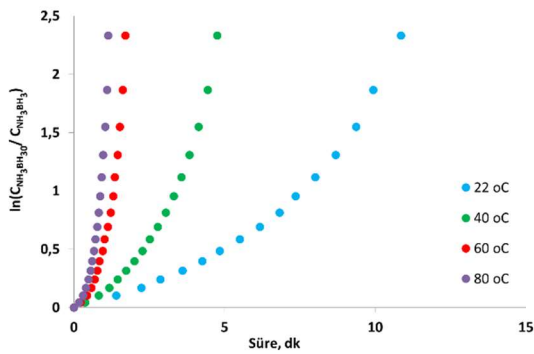


(a)

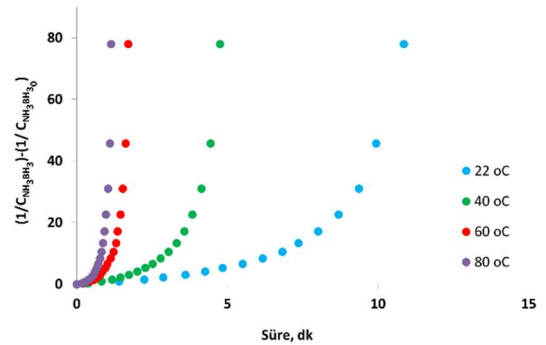


(b)

Şekil EKB. 13 CoCuPt kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model



(a)



(b)

Şekil EKB. 14 CoCuPd kodlu katalizör varlığında H₂ üretimi kinetik incelemesi:
(a) 1. derece model , (b) 2. derece model

B-2 Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Çizelge EKB.1 CoCu-2 kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R^2 değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0	1	2
1	0.9984	0.9100	0.6751
2	0.9986	0.9128	0.6781
3	0.9993	0.9244	0.6745
4	0.9981	0.9334	0.7109
5	0.9975	0.9124	0.6794
6	0.9970	0.9416	0.7228
7	0.9983	0.9374	0.7154
8	0.9886	0.9638	0.7631
9	0.9862	0.9687	0.7747
10	0.9631	0.9873	0.8243

Çizelge EKB.2 CoCuNi kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R² değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0	1	2
1	0.9983	0.9086	0.6694
2	0.9978	0.9201	0.6909
3	0.9980	0.9366	0.6743
4	0.9959	0.9076	0.7096
5	0.9968	0.9345	0.7096
6	0.9949	0.9485	0.7374
7	0.9959	0.9453	0.7310
8	0.9868	0.9555	0.7560
9	0.9539	0.9878	0.8558
10	0.9915	0.9600	0.7566

Çizelge EKB.3 CoCuAg kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R² değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0	1	2
1	0.9965	0.9162	0.6894
2	0.9965	0.9111	0.6811
3	0.9984	0.9287	0.7034
4	0.9982	0.9348	0.7131
5	0.9979	0.9208	0.6921
6	0.9934	0.9556	0.7496
7	0.9955	0.9496	0.7376
8	0.9931	0.9563	0.7509
9	0.9876	0.9646	0.7705
10	0.9891	0.9673	0.7705

Çizelge EKB.4 CoCuRu kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R² değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9974	0.9138	0.6835
2	0.9990	0.9266	0.6982
3	0.9989	0.9264	0.6951
4	0.9958	0.9453	0.7348
5	0.9954	0.9447	0.7295
6	0.9771	0.9797	0.8024
7	0.9828	0.9570	0.7601
8	0.9825	0.9649	0.7746
9	0.9679	0.9873	0.8870
10	0.9330	0.9942	0.8257

Çizelge EKB.5 CoCuPt kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R² değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9969	0.9028	0.6646
2	0.9973	0.9324	0.7105
3	0.9962	0.9473	0.7337
4	0.9850	0.9703	0.7791
5	0.9918	0.9577	0.7539
6	0.9661	0.988	0.8270
7	0.9766	0.9793	0.8003
8	0.9623	0.988	0.8286
9	0.9565	0.9808	0.8063
10	0.9765	0.9927	0.8517

Çizelge EKB.6 CoCuPd kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R² değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0	1	2
1	0.9944	0.8858	0.6406
2	0.9982	0.9077	0.6702
3	0.9981	0.9347	0.7097
4	0.9992	0.9200	0.6872
5	0.9975	0.9158	0.6840
6	0.9929	0.9570	0.7512
7	0.9979	0.9391	0.7165
8	0.9909	0.9602	0.7580
9	0.9965	0.9429	0.7181
10	0.9968	0.9412	0.7297

Çizelge EKB.7 CoCuRh kodlu katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri R² değerleri

Tekrar Kullanım Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0	1	2
1	0.9955	0.9747	0.6593
2	0.9931	0.9385	0.7227
3	0.9984	0.9298	0.7070
4	0.9932	0.9551	0.7502
5	0.9974	0.9273	0.7027
6	0.9944	0.9523	0.7454
7	0.9819	0.9747	0.7923
8	0.9785	0.9768	0.7938
9	0.9565	0.9837	0.8135
10	0.9723	0.9930	0.8477

B-3 Kullanım Ömrü Testleri

Çizelge EKB.8 CoCu-2 kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9951	0.9056	0.6780
2	0.9911	0.9521	0.7389
3	0.9779	0.9791	0.8022
4	0.9801	0.9769	0.7965
5	0.9787	0.9684	0.7736
6	0.9949	0.9507	0.7422
7	0.9515	0.9847	0.8239
8	0.9662	0.9873	0.8255
9	0.9757	0.9808	0.8054
10	0.9687	0.9860	0.8206

Çizelge EKB.9 CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9974	0.8951	0.6497
2	0.9988	0.9331	0.7067
3	0.9945	0.9518	0.7395
4	0.9915	0.9599	0.7576
5	0.9925	0.9577	0.7516
6	0.9970	0.9384	0.7905
7	0.9805	0.9755	0.7217
8	0.9630	0.9899	0.8351
9	0.9902	0.9602	0.7545
10	0.9868	0.9667	0.7695

Çizelge EKB.10 CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9988	0.9075	0.6688
2	0.9940	0.9530	0.7434
3	0.9936	0.9552	0.7482
4	0.9937	0.9551	0.7476
5	0.9920	0.9586	0.7568
6	0.9819	0.9745	0.7889
7	0.9919	0.9587	0.7547
8	0.9830	0.9724	0.7832
9	0.9858	0.9693	0.7783
10	0.9778	0.9762	0.7917

Çizelge EKB.11 CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9982	0.9045	0.6649
2	0.9949	0.9502	0.7382
3	0.9921	0.9588	0.7562
4	0.9875	0.9674	0.7752
5	0.9921	0.9586	0.7546
6	0.9884	0.9657	0.5772
7	0.9741	0.9813	0.8055
8	0.9815	0.9733	0.784
9	0.9668	0.9858	0.8189
10	0.9742	0.9816	0.8066

Çizelge EKB.12 CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9980	0.9016	0.6599
2	0.9993	0.9291	0.7009
3	0.9984	0.9273	0.7005
4	0.9980	0.9365	0.7144
5	0.9970	0.9435	0.7239
6	0.9899	0.9593	0.7557
7	0.9837	0.9723	0.7834
8	0.9864	0.9686	0.7747
9	0.9855	0.9700	0.7784
10	0.9894	0.9623	0.7613

Çizelge EKB.13 CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9991	0.9163	0.6821
2	0.9980	0.9208	0.6912
3	0.9961	0.9470	0.7309
4	0.9867	0.9685	0.7778
5	0.9844	0.9706	0.7847
6	0.9865	0.9689	0.7764
7	0.9348	0.9890	0.8799
8	0.9877	0.9612	0.7564
9	0.9602	0.9892	0.8553
10	0.9772	0.9586	0.7757

Çizelge EKB.14 CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9965	0.9080	0.6754
2	0.9925	0.9511	0.7418
3	0.9070	0.9601	0.7596
4	0.9909	0.9612	0.7609
5	0.9968	0.9446	0.7290
6	0.9868	0.9687	0.7772
7	0.9878	0.9652	0.7701
8	0.9912	0.9597	0.7598
9	0.9932	0.9548	0.7459
10	0.9929	0.9570	0.7526

B-4 Kullanılmış Katalizörlerin Kullanım Ömrü Testleri

Çizelge EKB.15 Kullanılmış CoCu-2 kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9953	0.8923	0.6503
2	0.9973	0.9017	0.6626
3	0.9973	0.9403	0.7188
4	0.9921	0.9571	0.7519
5	0.9881	0.9659	0.7714
6	0.9799	0.9767	0.7951
7	0.9859	0.9697	0.7752
8	0.9835	0.9695	0.777
9	0.9815	0.9737	0.7867
10	0.9643	0.9888	0.8300

Çizelge EKB.16 Kullanılmış CoCuNi kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9948	0.8839	0.6352
2	0.9878	0.9630	0.7696
3	0.9820	0.9740	0.7899
4	0.9833	0.9723	0.7912
5	0.9784	0.9764	0.7920
6	0.9524	0.9921	0.8449
7	0.9245	0.9997	0.8910
8	0.9724	0.9841	0.8161
9	0.9540	0.9932	0.8463
10	0.9690	0.9841	0.8140

Çizelge EKB.17 Kullanılmış CoCuAg kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9966	0.8986	0.687
2	0.9978	0.9177	0.6591
3	0.9819	0.9749	0.7954
4	0.9326	0.9987	0.8809
5	0.9667	0.9867	0.8222
6	0.9337	0.9983	0.8691
7	0.9403	0.9975	0.8792
8	0.9706	0.9831	0.8106
9	0.9547	0.9918	0.8409
10	0.9686	0.9824	0.8077

Çizelge EKB.18 Kullanılmış CoCuRu kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9960	0.8977	0.6578
2	0.9943	0.8840	0.6371
3	0.9901	0.9625	0.7620
4	0.9878	0.9665	0.7696
5	0.9880	0.9665	0.7710
6	0.9716	0.9790	0.8049
7	0.9733	0.9820	0.8077
8	0.9680	0.9844	0.8146
9	0.9699	0.9853	0.8200
10	0.9736	0.9806	0.8033

Çizelge EKB.19 Kullanılmış CoCuPt kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9925	0.8853	0.6416
2	0.9972	0.9401	0.7183
3	0.9956	0.9485	0.7352
4	0.9915	0.9593	0.7551
5	0.9190	0.9999	0.8981
6	0.9684	0.9856	0.8268
7	0.9733	0.9830	0.8119
8	0.9738	0.9821	0.8089
9	0.9741	0.9805	0.8030
10	0.9864	0.9662	0.7690

Çizelge EKB.20 Kullanılmış CoCuPd kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9970	0.9041	0.6649
2	0.9927	0.9529	0.7514
3	0.9968	0.9450	0.7276
4	0.9659	0.9880	0.8270
5	0.9793	0.9765	0.7930
6	0.9770	0.9779	0.7948
7	0.9821	0.9716	0.7797
8	0.9748	0.9756	0.7890
9	0.9609	0.9887	0.7860
10	0.9815	0.9737	0.8286

Çizelge EKB.21 Kullanılmış CoCuRh kodlu katalizör kullanım ömrü testleri R² değerleri

Kullanım Ömrü Deney Sayısı	n. dereceden kinetik model		
	0.	1.	2.
1	0.9943	0.8868	0.6415
2	0.9844	0.9715	0.7823
3	0.9323	0.9990	0.8814
4	0.9751	0.9811	0.8058
5	0.9734	0.9817	0.8063
6	0.9760	0.9803	0.8034
7	0.9711	0.9822	0.8078
8	0.9863	0.9669	0.7698
9	0.9706	0.9838	0.8126
10	0.9633	0.9889	0.8323

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bilge COŞKUNER FİLİZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.01.1987 Fatih
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : bilgecoskuner@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
	Makine Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	50. Yıl Sabancı Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-14	Amsterdam Üniversitesi	Doktora Araştırmacısı
2009	Arçelik A.Ş.	Stajyer Proje Mühendisi
2008	Embil İlaç. A.Ş.	Stajyer
2008	Yeni Recordati İlaç. A.Ş.	Stajyer



YAYINLARI

Makale

1. Kantürk Figen A., **Coşkuner B.** (2013). A Novel Perspective for Hydrogen Generation from Ammonia Borane (NH_3BH_3) with Co-B Catalysts: “Ultrasonic Hydrolysis”, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 6, 2824-2835. (SCI INDEX)
2. **Coşkuner B.**, Kantürk Figen A., Piskin S. (2013). Solid State Preparation and Reaction Kinetics for Co/B as a Catalytic/Acidic Accelerator for NaBH_4 Hydrolysis, Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis, 109, 375-392. (SCI INDEX)
3. Kantürk Figen A., Pişkin M.B., **Coşkuner B.**, İmamoğlu, V. (2013). Synthesis, Structural Characterization, and Hydrolysis of Ammonia Borane (NH_3BH_3) as a Hydrogen Storage Carrier, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 36, 16215-16228. (SCI INDEX)
4. Kantürk Figen A., **Coşkuner B.**, Pişkin M.B., Dere Özdemir Ö. (2013). Effect of Cobalt Sources on Properties of Co-B Catalysts Synthesized By Sol-Gel Method, Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies, 7, 1, 43-53.
5. **Coşkuner B.**, Pişkin M.B., Kantürk Figen A. (2013). Investigation of $\text{Co}_{(1-x)}\text{-B}_x$ Catalyst Characteristics By Boron Sources Effect, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science The special issue : 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Special Issue-1, 490-497.
6. **Coşkuner B.**, Kantürk Figen A., İmamoğlu V., Pişkin S. (2013) Study of Cobalt Precious Effect on Impregnation Method and Characteristic Properties of Co-B Catalysts, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science The special issue : 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, 2, 573-579.

7. **Coşkuner B.**, Kantürk Figen A., Pişkin S. (2014). Sonochemical Approach to Synthesis of Co-B Catalysts and Hydrolysis of Alkaline NaBH_4 Solutions, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry, Article ID 185957, 9 <http://dx.doi.org/10.1155/2014/185957>. (SCI Expanded INDEX)
8. Kantürk Figen A., **Coşkuner B.**, Pişkin S. (2014). Hydrogen desorption kinetics of MgH_2 synthesized from modified waste magnesium, Materials Science-Poland, 32, 3,385-390. (SCI Expanded INDEX)
9. **Coşkuner B.**, Kantürk Figen A., Pişkin M.B. (2014) The Use of Boric Acid (H_3BO_3) and Boron Oxide (B_2O_3) for CoPrecipitation Synthesis of Cobalt–Boron Catalysts: Catalytic Activity in Hydrogen Generation, Kinetics and Catalysis, 55, 6, 809–823. (SCI INDEX)
10. Kantürk Figen A., **Coşkuner B.**, Pişkin S. (2015). Hydrogen Generation From Waste Mg Based Material In Various Saline Solutions (NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2), International Journal of Hydrogen Energy, 40, 27, 7483-7489. (SCI INDEX)
11. Kantürk Figen A., **Coşkuner Filiz B.** (2015). Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 46, 16169-16177. (SCI INDEX)
12. **Coşkuner Filiz, B.**, Figen, A.K. (2016). Fabrication of electrospun nanofiber catalysts and ammonia borane hydrogen release efficiency. International Journal of Hydrogen Energy, 41, 34, 15433–1544. (SCI INDEX)
13. **Coşkuner Filiz, B.**, Pişkin, S. (2016). Investigation on Activities of Metal Oxides Catalyzed Ammonia Borane Hydrolysis, Sigma, 34, 2, 159-173, 2016.

14. Sarı, H., Kantürk Figen, A., **Coşkuner Filiz, B.**, Ünal, Y., & Pişkin, S. (2017). Devolatilization Kinetics of Olive Leaves with Application as a Precursor for Activated Carbon Production. Instrumentation Science & Technology, 45, 4, 440-458. (SCI Expanded INDEX)
15. Öz, Ç., **Coşkuner Filiz, B.** & Figen, A. K. (2017). The Effect of Vinegar-Acetic Acid Solution on the Hydrogen Generation Performance of Mechanochemically Modified Mg Granules, Energy, 127, 328-334. (SCI INDEX)

Bildiri

1. **Coşkuner B.**, Kantürk Figen A., Pişkin S., Alkaline NaBH₄ Hydrolysis by Co Impregnated Boron Catalyst, Euro-Mediterranean Hydrogen Technologies Conference (EMHyTec 2012), Hammamet, Tunisia, September 11-14, 2012. (POSTER BİLDİRİ)
2. **Coşkuner B.**, Pişkin M.B., Kantürk Figen A., Sol-gel Preparation of Co-B₂O₃ Catalyst for Alkaline NaBH₄ Hydrolysis, Euro-Mediterranean Hydrogen Technologies Conference (EMHyTec 2012), Hammamet, Tunisia, September 11-14, 2012.
3. **Coşkuner B.**, Shiju N.R., Rothenberg G., Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid Derivatives to γ -Valerolactone Under Mild Conditions, Engineering for Sustainable Future Symposium, March 18, 2014. (POSTER BİLDİRİ)
4. **Coşkuner B.**, Kantürk Figen A., Pişkin S., Düşük Ağırlıklı Kompleks Hidrürlerin Hidrolizi İçin CoB Katalizörlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, I Ulusal Kataliz Yaz Okulu, İnönü Üniversitesi-Kataliz Derneği, Malatya, Türkiye, 24-28 Ağustos, 2013. (POSTER BİLDİRİ)

5. Üncel, D., **Coşkuner Filiz, B.**, Ergüven, H., Kantürk Figen, A., Pişkin, S., Thermolysis and Hydrolisis Properties of Ammonia Borane, International Conference On Advances In Mechanical Engineering Istanbul 2016 (ICAME'16), Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey, 10-13 May 2016. (SUNUM)
6. Öz, Ç., **Coşkuner Filiz, B.**, Kantürk Figen, A., Investigation of Hydrogen Production in Presence of Nickel Ions From Magnesium Waste, International Congress on Fundamental and Applied Sciences (ICFAS2016), Istanbul-Turkey, 22-26 August 2016. (POSTER BİLDİRİ)
7. Keskin, E., **Coşkuner Filiz, B.**, Kantürk Figen, A., Amonyum Boran Pelletlerinin Farklı Koşullar Altında Depolanmasının İncelenmesi: Fiziksel, Stabilitate Ve Performans Testleri, 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 16-18 Mayıs 2017. (POSTER BİLDİRİ)

Proje

1. Uv-Kürlenenebilir Boyalar ve Kaplamalar, ARÇELİK A.Ş. Ar-Ge Malzeme Departmanı, 01/06/2011-15/09/2011, Araştırmacı
2. Kendi Kendini Temizleyebilir Boyalar Ve Kaplamalar, ARÇELİK A.Ş. Ar-Ge Malzeme Departmanı, 01/06/2011-15/09/2011, Araştırmacı
3. Düşük Ağırlıklı Kompleks Hidrürlerin Hidrolizi İçin CoB Katalizörlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Y.T.Ü. Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, 2012-07-01-YL02, 02/01/2012-02/10/2012, Araştırmacı
4. Hidrojen Depolama için Amonyum Boran (NH_3BH_3) Üretimi ve Proses Optimizasyonu, BOREN, 2012.Ç0324, 01/03/2012 – 28/06/2013, Araştırmacı
5. Bor İçerikli Katalizörlerin Sol-Jel Tekniğiyle Sentezi ve Amonyum Boran (NH_3BH_3) Hidrolizi İçin Kullanımının İncelenmesi, Y.T.Ü. Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, 2012-07-01-GEP01, 02/07/2012-18/11/2013, Araştırmacı

6. Electrospinning Yöntemiyle Co, Co ve Ni İçerikli Nano Katalizörlerin Sentezi ve Hidrojen Üretiminde Katalitik Aktivitelerin İncelenmesi, Y.T.Ü. Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, 2013-07-01-GEP01, 14/06/2013-02/05/2016, Araştırmacı
7. Antrakinon ve Bileşiklerinin Farklı Özellikteki Katı Asit Katalizörler Varlığında Sentezlenmesi, Heterogeneous Catalysis and Sustainable Chemistry, Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, 01/ 10/2013-31/07/2014, Araştırmacı
8. Destekli Ru katalizörleri Varlığında Levulinik Asitten γ -valerolakton Sıvı Faz Hidrojenasyonu, Heterogeneous Catalysis and Sustainable Chemistry, Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, 01/ 10/2013-31/07/2014, Araştırmacı
9. Levulinat Esterlerini Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonunun Farklı Katı Katalizörler Varlığında İncelenmesi, Heterogeneous Catalysis and Sustainable Chemistry, Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, 01/ 10/2013-31/07/2014, Araştırmacı
10. Destekli Ru Katalizörler Varlığında Gerçekleştirilen Organosilanlardan Organosilanol Üretimi Çok Fazlı Su Oksidasyon Reaksiyonlarına Katalizör Hazırlama Yöntemlerinin Etkisi Heterogeneous Catalysis and Sustainable Chemistry, Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, 01/10/2013-31/07/2014, Araştırmacı
11. Magnezyum Atıklarından Hidrojen Üretimi İçin Farklı Metal Tuzlarının Etkisinin İncelenmesi ve Hidroliz Reaksiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, Y.T.Ü. Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, 2014-07-01-GEP02, 10/02/2014-02/05/2016, Araştırmacı

12. Hidrojen Depolama Ortamı Olarak B-N Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Hidrojen Üretim Özelliklerinin İncelenmesi, Y.T.Ü. Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, 2015-07-01-DOP01, 26/01/2015-26/01/2018, Araştırmacı

ÖDÜLLERİ

1. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Programı, Bölüm Üçüncülüğü, 2010.
2. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Programı, Onur Öğrencisi, 2010.
3. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (TÜBİTAK-BİDEB), Yurtiçi Yüksek Lisans Bursiyerliği, 01/10/2010-31/08/2012.
4. Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Makine Mühendisliği Programı, Yüksek Onur Öğrencisi, 2012.
5. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (TÜBİTAK-BİDEB), Yurtiçi Doktora Bursiyerliği, 11/10/2012-31/08/2017.
6. Avrupa Birliği Eğitim ve Gençlik Programları, Hayat Boyu Öğrenme Programı Yurtdışı Doktora Bursiyerliği, 01/10/2013-01/08/2014
7. Yayın Teşvik Ödülü, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi (TÜBİTAK-ULAKBİM), 2013.
8. Yayın Teşvik Ödülü, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi (TÜBİTAK-ULAKBİM), 2014.

9. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'nce desteklenen projeler arasından en çok yayın yapan proje ikinci proje, 2014.
10. Yayın Teşvik Ödülü, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi (TÜBİTAK-ULAKBİM), 2015.
11. Yayın Teşvik Ödülü, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi (TÜBİTAK-ULAKBİM), 2016.

