

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ETİLENDİAMİN BİSBORENDEN HİDROLİZ İLE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

Melih ENGİN

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ETİLENDİAMİN BİSBORENDEN HİDROLİZ İLE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

Melih ENGİN
Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **26/01/2018**

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Özgür ÖZAY

ÇANAKKALE

Melih ENGİN tarafından Doç. Dr. Özgür ÖZAY yönetiminde hazırlanan ve **26/01/2018** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Etilendiamin Bisborenden Hidroliz İle Hidrojen Gazı Üretimi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Özgür ÖZAY .....
Başkan

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU .....
Üye

Doç. Dr. Mustafa TEKE .....
Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2017-1092

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Melih ENGİN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde ve yüksek lisans eğitimim süresince bana bilgi ve deneyimleri ile destek olup yol gösteren ve çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Özgür ÖZAY' a, saygılarımla teşekkür ederim.

Çalışma süresince karşılaştığım bütün zorlukları benimle göğüsleyen, maddi manevi desteğini benden esirgemeyen hayatımın her evresinde bana destek olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FYL-2017-1092 numaralı proje ile desteklenmiştir. Bu sebeple adı geçen kuruma teşekkür ederim.

Melih ENGİN

Çanakkale, Ocak 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

µg	Mikrogram
mg	Miligram
g	Gram
kg	Kilogram
%	Yüzde oranı
s	Saniye
dk	Dakika
mL	Mililitre
L	Litre
T	Sıcaklık
K	Kelvin
mJ	Milijoule
kJ	Kilojoule
MJ	Megajoule
h	Planck sabiti
k	Hız sabiti
A	Frekans faktörü
R	İdeal gaz sabiti
k_B	Bolztman sabiti
E_a	Aktivasyon Enerjisi
ΔH	Aktivasyon Entalpisi
ΔS	Aktivasyon Entropisi
AB	Amonyak Boran
EDABB	Etilendiamin bisboren
AAC	Akrilik Asit
VİM	Vinil İmidazol
MBA	Metilen Bisakrilamid
APS	Amonyum Persülfat
TEMED	Tetra Metil Etilen Diamin
SEM	Scanning Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	X ışını Difraksiyonu

AAm	Akrilamid
HA	Hidroksiapatit
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
NIPAAm	N-izopropil akrilamid
MMA	Metil metakrilat

ÖZET

ETİLENDİAMİN BİSBORENDEN HİDROLİZ İLE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

Melih ENGİN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Özgür ÖZAY
26/01/2018, 51

Bu çalışmada hidrojen depo maddesi olarak amin boren türevi bir bileşik olan etilen diamin bisboren(EDABB) maddesi sentezlendi ve sentezlenen bu bileşikten hidrojen üretim koşulları araştırıldı. Hidrojen üretimi için kullanılacak metal katalizörlerini desteklemek için p(akrilik asit-co-vinil imidazol) hidrojeli sentezlenerek hidrojel ağ yapılarında Cu, Ni, Co nanopartiküller oluşturuldu. Hazırlanan hidrojel ağ yapılarındaki metal nanopartiküllerin Taramalı elektron misroskobu(SEM), Geçirimli elektron mikroskobu(TEM) ve X ışınları difraksiyonu(XRD) kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra hidrojen depo materyalinin konsantrasyonu, katalizör için kullanılan metalin çeşidi ve konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör aktivitesi gibi çeşitli değişkenler test edilerek hidrojen üretimi için en uygun koşullar belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Hidrojen Enerjisi, Hidrojen Üretimi, Katalizör, Metal Kompozit Nanopartiküller, Yenilenebilir Enerji.

ABSTRACT

HYDROGEN GAS PRODUCTION FROM ETHYLENEDIAMINE BISBORANE BY HYDROLYSIS

Melih ENGİN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Energy Resources and Management Department

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Özgür ÖZAY

26/01/2018, 51

In this study, the amine borane derivative ethylene diamine bisborane (EDABB) was synthesized as a hydrogen storage material and the conditions for hydrogen production from this material were investigated. Cu, Ni, and Co nanoparticles were formed on p(acrylic acid-co-vinyl imidazole) hydrogel, which was synthesized as a support for the metal catalyst to be used for hydrogen production. The metal nanoparticles in the hydrogel networks were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). Subsequently, various parameters, such as the concentration of the hydrogen storage material, the metal type used for the catalyst and its concentration, temperature, and catalyst activity, were tested to determine the optimal conditions for hydrogen production.

Keywords: Hydrogen Energy, Hydrogen Production, Catalyst, Metal Composite Nanoparticles, Renewable Energy.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI ii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Hidrojen Enerjisi 1
1.1.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri 2
1.1.2. Hidrojenin Kimyasal Özellikleri 2
1.1.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları ve Dezavantajları 3
1.2. Hidrojenin Üretilmesi 3
1.3. Hidrojenin Depolanması 4
1.3.1. Sıvı veya Gaz Halde Depolanması 5
1.3.2. Fiziksel Olarak Karbon Malzemelerde Depolama 5
1.3.3. Kimyasal Depolama 6
1.3.3.1. Hidrür Şeklinde Depolama 6
1.3.3.2. Bor-Azot Esaslı Bileşikler Şeklinde Depolama 7
1.4. Katalizörler ve Katalizör Destek Materyalleri 7
1.4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması 8
1.4.2. Katalizör Bileşenleri 9
1.4.3. Destekli Katalizörler 9
1.4.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri 10
1.4.4.1. Çöktürme Yöntemi 10
1.4.4.2. Emdirme (İmpregnasyon) Yöntemi 10
1.5. Hidrojeller 10
1.5.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması 12
1.5.1.1. Hazırlama Yöntemine Göre 12
1.5.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre 12

1.5.1.3. Yapılarındaki Yan Gruplara Göre 12
1.5.1.4. Çapraz Bağ Şekillerine Göre 13
1.5.1.5. Kaynaklarına Göre 13
1.5.1.6. İçeriklerindeki Su Miktarına Göre 13
1.5.2. Hidrojellerin Uygulama Alanları 13
1.6. Hidrojen Enerjisinin Uygulama Alanları 14
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 16
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM 21
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 21
3.2. Kullanılan Cihazlar 21
3.3. Yöntem 21
3.3.1. Akrilik Asit-Vinil İmidazol Kopolimer Hidrojelinin Sentezlenmesi 21
3.3.2. Katalizörlerin Hazırlanması 22
3.3.3. EDABB Sentezlenmesi 22
3.3.4. Hidrojen Üretimi 23
3.3.5. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması 24
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 25
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonları 25
4.1.1. Sentezlenen p(akrilik asit-co-vinil imidazol) Hidrojelinin Görüntüleri 25
4.1.2. Bakır, Kobalt, Nikel Bağlanmış ve İndirgenmiş Hidrojellerin Görüntüleri 26
4.1.3. Hidrojellerin SEM, TEM, EDX ve XRD Sonuçları 26
4.2. Hidrojen Üretimi 29
4.2.1. Bakır, Kobalt, Nikel Bağlanmış Hidrojel-Metal Katalizörü Kullanılarak Hidrojen Üretimi 29
4.2.2. Katalizör Aktivitesinin Zamanla Değişiminin İncelenmesi 35
4.2.3. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi 35
4.2.4. Tepkime Ortamının Hidrojen Üretimine Etkisinin İncelenmesi 36
4.3. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması 37
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 42
KAYNAKLAR 46
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Karbon nanotüplerde hidrojen depolanması 5
Şekil 1.2. Hidrojenin metal hidrit kristallerinin içine yerleşmesi 6
Şekil 1.3. Çapraz bağlanma sırasındaki aşamaların gösterimi 11
Şekil 1.4. Su absorplayan hidrojelin yapısı 11
Şekil 3.1. Hidrojen üretim düzeneği 23
Şekil 4.1. Sentezlenen hidrojellerin digital kamera görüntüleri 25
Şekil 4.2. Bakır, kobalt ve nikel absorbe olmuş hidrojellerin ve indirgenmiş hallerinin digital kamera görüntüleri 26
Şekil 4.3. Metal tutmamış boş hidrojelin XRD ve SEM görüntüleri 26
Şekil 4.4. Bakır bağlanmış indirgenmiş hidrojelin XRD, TEM, SEM, EDX görüntüleri 27
Şekil 4.5. Kobalt bağlanmış, indirgenmiş hidrojelin XRD, TEM, SEM, EDX görüntüleri 28
Şekil 4.6. Nikel bağlanmış, indirgenmiş hidrojelin XRD, TEM, SEM, EDX görüntüleri 29
Şekil 4.7. Hidrojel-metal (bakır, kobalt, nikel) katalizörü eşliğinde EDABB maddesinden hidrojen üretimine sıcaklığın etkisinin incelenmesi 30
Şekil 4.8. Bakır, kobalt, nikel katalizörleri eşliğinde depo maddesi olarak kullanılan EDABB' nin derişiminin hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi 32
Şekil 4.9. EDABB maddesinden hidrojen üretiminde hidrojel-katalizör miktarının değişiminin üretime etkisinin incelenmesi 34
Şekil 4.10. Bakır metali katalizörlüğünde EDABB' den hidrojen üretimi için katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi 36
Şekil 4.11. Farklı çözücülerde hidrojen üretim oranı 37
Şekil 4.12. Hidrojel-Cu^0 katalizörü ile EDABB hidrolizi lnk-1/T grafiği (Arrhenius eşitliği) ve ln(k/T)-1/T grafiği (Eyring eşitliği) 38
Şekil 4.13. Hidrojel-Co^0 katalizörü ile EDABB hidrolizi lnk-1/T grafiği (Arrhenius eşitliği) ve ln(k/T)-1/T grafiği (Eyring eşitliği) 39
Şekil 4.14. Hidrojel-Ni^0 katalizörü ile EDABB hidrolizi lnk-1/T grafiği (Arrhenius eşitliği) ve ln(k/T)-1/T grafiği (Eyring eşitliği) 40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Enerji santrali maliyetleri 1
Çizelge 1.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla özelliklerinin karşılaştırılması 3
Çizelge 1.3. Çeşitli hidrojen üretim yöntemleri 4
Çizelge 1.4. Bazı kompleks hidrürler ve hidrojen kapasiteleri 6
Çizelge 1.5. Katalizörlerin sınıflandırılması 8
Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde hidrojellerin şişme oranları 25
Çizelge 4.2. Farklı çözücülerin hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi 37
Çizelge 4.3. 4 farklı sıcaklıkta bakır, kobalt ve nikele ait hız sabiti değerleri 38
Çizelge 4.4. Bakır, kobalt ve nikel için hesaplanan aktivasyon parametreleri 41

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Dünyanın enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fakat bu fosil yakıtlar gün geçtikçe azalmakta, nüfus artışı ve gelişen teknoloji sonucu da ülkelerin enerji ihtiyaçları sürekli artmaktadır (Ozay ve ark, 2011; Sahiner ve ark, 2011). Bu artan enerji ihtiyacını karşılamak için petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtların yerine doğayı kirletmeyen temiz bir enerji kaynağı arayışına girilmiştir. Bu yakıtların sebep olduğu asit yağmurları, hava kirliliği ve sera etkisi gibi birçok zararlı sonuç bu yeni temiz enerji arayışında oldukça artış sağlamaktadır.

Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olabilecek yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Fakat alternatif enerji kaynaklarının üretiminin yüksek maliyetli olması ve sürekli olmaması sorunları bu çalışmalara engel olmaktadır.

Çizelge 1.1. Enerji santrali maliyetleri (Kaya ve Koç, 2015)

Santral Tipi	**Kurulum Maliyeti ($/kW)**	**Sabit İşletme Maliyeti ($/kW-yıl)**	**Değişken İşletme Maliyeti ($/MWh)**
Doğalgaz Yakıtlı	917	13,17	3,6
Kömür Yakıtlı	3246	37,8	4,47
Hidroelektrik	2936	14,13	-
Rüzgâr Santrali (kara)	2213	39,55	-
Güneş Enerjisi	3873	24,69	-
Biyokütle Enerjisi	4114	105,63	5,26
Jeotermal	4362	100	-
Rüzgâr Santrali(deniz üstü)	6230	74	-
Nükleer Santral	5530	93,28	2,14

1.1. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen protonyum, döteryum ve trityum olmak üzere üç adet izotopa sahip molekül yapısı (H_2) bağlı iki hidrojen atomundan oluşmaktadır. Bu atomlar farklı fiziksel özelliklere sahip olsalar da aynı kimyasal özellikler gösteren orto ve para hidrojen atomlarıdır. Hidrojen enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde geleceğin enerjisi olarak kabul edilmektedir. Hidrojen ilk olarak 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda ise

yanabilme özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Evrende en çok bulunan ve evrenin en basit elementi olup renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve zehirsiz bir gazdır.

Hidrojen diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında birim kütle başına oldukça yüksek bir enerji içeriğine sahiptir (üst ısıl değeri: 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri: 120,7 MJ/kg). Hidrojen enerjisin diğer tercih sebepleri ise patlama ve ısı enerjisi gerekli olan her alanda kullanımı, yandığı zaman zararlı atıklar ortaya çıkarmaması, yenilenebilir ve doğal olması, sürekliliğinin olması gibi birçok sebep, alternatif enerji kaynakları içerisinde hidrojeni oldukça ön plana çıkarmaktadır (Santos, 2011; Barbir, 2005).

1.1.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Havaya göre hidrojenin yoğunluğu 0,07' dir. Hidrojenin gözenekli ortamlara nüfuz etme yeteneği diğer elementlerden daha yüksektir. İridyum, platin ve kızgın demir gibi metallerden imal edilmiş kaplardan sızar. Hidrojen, helyum gazından sonra en zor sıvılaştırılabilen gazdır. Atmosfer basıncında -253 ^{o}C' de kaynar, -259 ^{o}C'de katılaşır. İyi bir ısı iletkenidir. Fosil yakıtlar sadece zengin karışımlarda yanarken hidrojen, havası zayıf olan karışımlarda da yanar (Yerebakan, 2008).

1.1.2. Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

Sıcakta ve katalizör eşliğinde pek çok tepkimeye girebilir fakat soğukta reaksiyon verme özelliği azdır. Belirgin bir elektropozitif özellik taşır. Orta kuvvette bir indirgendir ve pek çok metal oksidi indirgeyebilir. Bunun yanında alkali metal oksitleri indirgeyemez. Oksijenle ya düşük sıcaklıkta ya da kızıl derecede katalizör eşliğinde birleşerek suyu oluşturur. Mavi bir alev şeklinde yanar. Azotla bir katalizör eşliğinde ve yüksek basınçta birleşerek amonyak elde edilmesini sağlar. Kokusuz ve görünmez olan hidrojen gazı diğer elementlerle bileşik yapmış halde de bulunur. Yanması sonucunda yalnızca su buharı açığa çıkar. Yanma işlemi sonucunda hiçbir zehirli atık, kül veya zararlı atıklar meydana getirmez. Ağırlık olarak 1 kg benzine göre 1 kg hidrojen 2,75 kat daha fazla enerji açığa çıkarır. Tutuşma sıcaklığı ve alev parlaklığı benzine göre iki kat daha yüksektir. Doğal gaza göre daha emniyetlidir. Doğal gaz kullanılan tesisatta herhangi bir değişiklik olmadan hidrojen yakıt olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca hidrojenin yoğunluğu doğal gaza göre daha az olduğundan dolayı boruların akım kapasitesi artırılıp daha fazla gaz taşınması sağlanabilir (Yerebakan, 2008).

Çizelge 1.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla özelliklerinin karşılaştırılması (Grupta, 2008)

Yakıt	LHV (MJ/kg)	HHV MJ/kg)	Stokiyometrik Hava/Yakıt Oranı(kg)	Havada Alevlenme Aralığı(%)	Havada Ateşlenme Sıcaklığı(ºC)
Metanol	18	22,7	6,5	6,7-36	460
Propan	45,6	50,3	15,6	2,1- 9,5	450
Oktan	47,9	15,1	0,31	0,95-6	415
Dizel	42,5	44,8	14,5	0,6-5,5	180-320
Metan	50	55,5	17,2	5-15	540-630
Benzin	44,5	47,3	14,6	1,3-7,1	260-460
Hidrojen	120,7	140,9	34,3	4-75	585

1.1.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları ve Dezavantajları

Hidrojen, yüksek enerji içeriğine sahip bir yakıttır, petrole göre sıvı hidrojenin birim kütlesinin ısıl değeri 140,9 MJ/kg olup petrolden 3,2 kat daha fazladır. Bunun yanı sıra fosil yakıtlar yalnızca zengin karışımlarda yanabilirken hidrojen, havası olan zayıf karışımlarda da kolaylıkla yanabilmektedir. Bu verimliliğinden dolayı bir yolcu uçağında benzin yerine hidrojen kullanıldığında %19, otomobillerde ise %60' a kadar enerji tasarrufu sağlanabilir. Temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen yanması sonucu çevreye atık olarak sadece su ve su buharı verilmektedir. Yanma esnasında kül, zehirli atık gibi zararlı maddeler meydana gelmez

Tüm bunların yanında doğal gaz veya hidrokarbonlardan elde edilen hidrojenin saflaştırılması gerekmektedir ve bu pahalı bir işlemdir. Aynı zamanda hidrojen yanıcı bir olduğundan dolayı üretimi, taşınması ve depolanması işlemlerinde büyük riskler bulunmaktadır (Yerebakan, 2008).

1.2. Hidrojenin Üretilmesi

Araştırmalar, hidrojenin diğer yakıtlara göre yaklaşık olarak üç kat daha pahalı olduğunu ve hidrojenin yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için maliyeti azaltıcı teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Doğal bir yakıt olmayan hidrojen, değişik hammaddeler kullanılarak ve birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak üretilebilen sentetik bir yakıttır. Tüm enerji kaynakları hidrojen üretiminde kullanılabilmektedir. Hidrojen üretiminde fosil yakıtlar (kömür, doğalgaz) kullanılabildiği gibi yenilenebilir enerji kaynakları (biokütle, güneş, rüzgâr) da kullanılabilmektedir. Mevcut

durumdaki hidrojenin üretimi %48 doğalgaz kullanılarak üretilmektedir, %18 kömürden, %30 petrolden ve %4' ü de elektroliz yoluyla üretilmektedir. Aşağıdaki çizelgede hidrojen üretim yöntemleri detaylı bir şekilde verilmektedir (Yerebakan, 2008).

Çizelge 1.3. Çeşitli hidrojen üretim yöntemleri

Güneş Enerjisi	Suyun elektrolizi, Fotolitik ve termal parçalanması
Rüzgâr Enerjisi	Suyun elektrolizi
Jeotermal Enerji	Yüksek sıcaklık elektrolizi, Suyun elektrolizi
Nükleer Enerji	Suyun elektrolizi, Suyun termal parçalanması
Biokütle	Fermantasyon, Gazlaştırma, Piroliz
Doğal Gaz	Piroliz, Buhar ve Plazma reformasyonu
Kömür, petrol	Gazlaştırma, Kısmi oksidayon
Dalga Enerjisi, Hidroelektrik	Suyun elektrolizi

1.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen depolanabilir bir özelliktedir fakat hala büyük miktarlarda depo etmek uygun bir yöntem bulunamamıştır. Bu yüzden hidrojen enerji sistemlerinde en büyük sorunlar hidrojenin depolanması ve taşınmasıdır. Çünkü düşük yoğunluklu olan hidrojenin birim enerji başına hacmi oldukça yüksektir ve sıvılaştırılmış olarak veya basınçlı gaz olarak taşınması sırasında ciddi güvenlik sorunları oluşmaktadır. Hidrojen sıvı veya gaz olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon malzemelerde (nanotüpler) veya kimyasal olarak da hidrür şeklinde ve B-N bileşikleri şeklinde depolanabilmektedir. Tüm bu sorunların çözümü için aşağıdaki depolama işlemleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Hirscher, 2010; Gavrilyuk, 2013).

- Metal hidrürler (NaH, MgH_2)
- Gözenekli malzemeler (karbon materyaller, organik polimerler)
- Kompleks hidrürler ($NaBH_4$, Li_3AlH_6)
- Çeşitli nanomalzemeler ve çeşitli nanopartiküller
- B-N bileşikleri (Amonyak boran – NH_3BH_3, Hidrazin boran – $N_2H_4BH_3$, Dimetilamin boran – $(CH_3)_2NHBH_3$). (Hirscher, 2010; Gavrilyuk, 2013).

1.3.1. Sıvı veya Gaz Halde Depolama

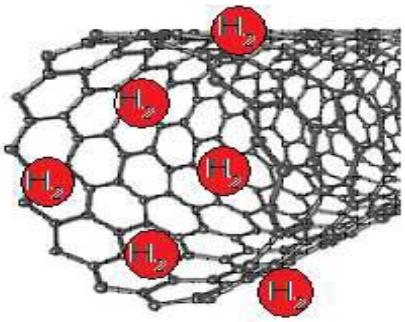
Hidrojen sıkıştırılarak veya sıvılaştırılarak uygun çelik tanklarda sıvı ya da gaz olarak depolanabilir. Ancak buradaki gerekli olan düşük sıcaklık ve yüksek basınç nedeniyle tank ağırlıkları, tankların yalıtımı ve sağlamlığı problem yaratmakta ayrıca ciddi enerji tüketimlerine sebep olmaktadır (Gavrilyuk, 2013).

Hidrojeni bu yöntemle depolamanın en ucuz şekli doğal gaza benzer bir biçimde yer altındaki tükenmiş doğal gaz veya petrol rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti bu yönteme göre biraz daha fazla olsa da maden ocaklarındaki mağaralar da depolama için kullanılabilmektedir.

Hidrojen petrolün 4 katı kadar daha fazla hacim kaplar ve bu hacmi küçültmek için hidrojenin sıvı halde depolanması gerekir. Bu da ancak yüksek basınç ve düşük sıcaklık ile mümkündür. Bu yöntem küçük ve orta ölçekte depolama için uygun olsa da büyük miktarlar için uygun değildir çünkü hidrojen enerjisinin 4'te 1'i sıvılaştırma için harcanmaktadır bu da büyük enerji kayıplarına sebep olmaktadır (Gavrilyuk, 2013).

1.3.2. Fiziksel Olarak Karbon Malzemelerde Depolama

Bu yöntemde hidrojen molekülleri malzemenin yüzeyine absorbe olur. Bu amaçla gözenekli yapıdaki karbon malzemeler (nanotüpler), aktif karbon, mikro gözenekli metal malzemeler, zeolitler ve bazı endüstriyel atıklar kullanılmaktadır. Burada karbon nanotüpler grafit tabakaların tüp şeklindeki halidir. Çapları birkaç nanometre boyları ise mikron seviyesindedir. Bu malzemeler çok duvarlı veya tek duvarlı olarak üretilebilmektedir. Karbon nanotüplere hidrojen depolanması işleminde C atomlarının hidrojen moleküllerine uygulamış olduğu Van Der Walls kuvvetlerinden faydalanılmaktadır. Karbon nanotüplerdeki düşük sentetik saflıkta metal kümelenmesi, salım sıcaklıkları, işlem belirsizlikleri ve stabilite sorunlarından dolayı bu malzemelerin kullanımı sınırlıdır (Niaz ve ark., 2015).



Şekil 1.1. Karbon nanotüplerde hidrojen depolanması (Niaz ve ark., 2015)

1.3.3. Kimyasal Depolama

1.3.3.1. Hidrür Şeklinde Depolama

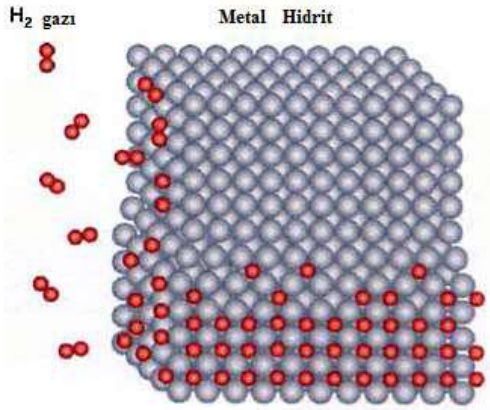
Kimyasal olarak hidrojen metaller, ametaller ve alaşımlarda hidrür biçiminde depolanabilmektedir. Yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sebebiyle bor ve alüminyum içeren kompleks hidrürlerden olan amitler, alanatlar ve borhidrürler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Niaz ve ark., 2015; Hirscher, 2010). Bor esaslı sistemlerde sodyum borhidrür esas alınmaktadır. Sodyum borhidrür katı halde ağırlıkça %10,5 oranında hidrojen ihtiva etmektedir.

$$NaBH_{4(s)} + H_2O \longrightarrow 4H_2 + NaBO_2 \qquad (1.1)$$

Sodyum borhidrür çözelti halinde üstteki tepkimeye göre hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata ($NaBO_2$) dönüşmektedir. Sodyum hidroksit ilavesi ile sıvı içerisindeki sodyum borhidrür miktarı ağırlıkça %20-35 arasına gelebilmektedir. Bu şekilde depolamanın en önemli artısı depo edilen hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve bu işlemin katalizör kullanılarak kolayca kontrol altına alınabilmesidir.

Çizelge 1.4. Bazı kompleks hidrürler ve hidrojen kapasiteleri (Towler, 2014)

Hidrojen kapasiteleri (Ağırlıkça %)				
	Amitler			
	$LiNH_2$ (8,78)	$NaNH_2$ (5,15)	$Ca(NH_2)_2$ (5,59)	KNH_2 (3,66)
	Alanatlar			
	$NaAlH_4$ (7,4)	$LiAlH_4$ (10,5)	$Mg(AlH_4)_2$ (9,3)	$KAlH_4$ (5,7)
	Borhidrürler			
	$NaBH_4$ (10,5)	$LiBH_4$ (18,4)	$Ca(BH_4)_2$ (11,5)	$Al(BH_4)_3$(16,8)



Şekil 1.2. Hidrojenin metal hidrit kristallerinin içine yerleşmesi (Rand ve Dell, 2005)

1.3.3.2. Bor-Azot Esaslı Bileşikler Şeklinde Depolama

Yüksek hidrojen içeriği açısından bor ve azot ihtiva eden bileşikler hidrojen depolamada ve aynı zamanda hidrojen depolama kapasiteleri bakımından öne çıkmaktadırlar. Örneğin bu B-N bileşiklerinden amonyak boran ağırlıkça %19,6, hidrazin boran ağırlıkça %15,4 ve dimetilamin boran ağırlıkça %16,9 ve etilendiamin bisboren ağırlıkça %11,4 hidrojen kapasitesine sahiptir. Bu bileşikler çözeltileri içinde termal dehidrojenasyon ve uygun bir katalizör ile solvoliz reaksiyonu sonucu yüksek oranda hidrojen üretebilirler (Burg, 1951; Toche, 2014).

1960'lı yıllarda ilk olarak sentezlenmiş olan EDABB son dönemlerde hidrojen depolama uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Molekül formülü $C_2H_{14}B_2N_2$ olan EDABB düşük molekül ağırlığına sahiptir, oda sıcaklığında ve havada kararlı özelliktedir ve %11,4 hidrojen içeriğine sahip hidrojen taşıyıcı B-N esaslı bir bileşiktir. EDABB ile hidroliz çalışması yoktur bu bileşik bünyesindeki hidrojeni belirli bir sıcaklıkta (470 K) termoliz olarak bırakır (Leardini ve ark., 2014).

1.4. Katalizörler ve Katalizör Destek Materyalleri

Katalizörler, kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek hızını yükselten buna karşılık yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Günümüzde endüstriyel olarak üretilen katalizörler ile kimyasal çalışmalar ve laboratuvar çalışmalarında maliyeti düşürürken aynı zamanda verimi ve ürünün kalitesini de artırması hedeflenmektedir.

Endüstriyel süreçlerin çoğunda heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Çünkü bu katalizörlerin düşük maliyet, düşük zehirlilik ve yeniden kullanılabilirlik gibi birçok avantajı vardır. Bunun yanında tek başlarına katalitik aktiviteleri yoktur ve inert maddelerdir. Kullanılan kimyasal malzemeden hidrojen gazı üretmek için kullanılacak olan katalizör tutunacağı bir destek materyaline de ihtiyaç duyar. Bu yüzden heterojen katalizörlerin en geniş grubunu destekli katalizörle oluşturur ki bunlar ekonomik açıdan çok yararlıdır. Bu amaçla polimer metal kompozitleri, seramik kapsüller, zeolitler ve çeşitli endüstriyel atıklar yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada destek malzemelerinin kullanılmasındaki amaç, metalin yüzey alanı büyük bir destek malzemesi üstünde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak katalizörün kullanım esnasında oluşabilecek partikül topaklaşmasını önlemektir. Ayrıca katalizör olarak kullanılan metallerin tek başlarına kullanıldığı zaman oksitlenip kararlılıklarını kaybetmesinin önüne geçmektir (Gürünlü, 2012).

Gelişen teknoloji ve nanobilim ile hidrojen üretimi için birçok yeni malzeme ve katalizörler tasarlanıp bu alanda faydalı çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda kullanılan geçiş metali katalizör sistemleri şunlardır:

- İntrazeolit paladyum Pd(0)
- Co-B ince film
- Cobalt Co(0), Rodyum Rh(0), Bakır Cu(0) nanokümeler
- Suda çözünür kararlı polimer Nikel Ni(0), Rodyum Rh(0), Rutenyum Ru(0) ve Paladyum Pd(0) nanokümeler
- $Ni_{1-x}Co_x$, $Ni_{1-x}Fe_x$, Pt_xNi_{1-x} nanopartiküller
- Cu/Co_3O_4 nanopartiküller
- Elektroliz Co-P katalizörü
- Manyetik geri dönüşümlü Altın(Au)@Kobalt(Co) core-shell nanopartiküller
- Co, Ni, Rh nanopartiküller
- Co nanoküreler
- Bimetalik Au-Ni (Ozay ve ark, 2011; Toche, 2014; Akbayrak, 2012).

1.4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Genel olarak katalizörler katı, sıvı veya gaz fazında bulunabilirler. Çoğunlukla endüstriyel alanlarda katı ve sıvı katalizörler kullanılmaktadır. Kullanıldıkları alanlara ve süreçlere göre homojen ve heterojen katalizörler, biyokatalizörler yani enzimler, heterojenleştirilmiş katalizörler olmak üzere gruplandırabiliriz (Hagen, 1999).

Çizelge1.5. Katalizörlerin Sınıflandırılması (Hagen, 1999)

Homojen Katalizörler	**Heterojen Katalizörler**	**Biyokatalizörler (enzimler)**	**Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler**
Asit/Baz Katalizörler Geçiş Metal Bileşikleri	Yığın Katalizörler Destekli Katalizörler		

Homojen katalizörler reaksiyonlarda reaktanlar ile aynı fazdadırlar ve bu yüzden katalizörleri ortamdan ayırmak zor olmaktadır bunun gibi dezavantajlardan dolayı çok tercih edilmemektedirler. Heterojen katalizörler ise genel olarak katıdırlar ve gaz veya sıvı

reaktanlarla temas halindedirler. Gaz veya sıvı haldeki bu reaktanlar katalizörün yüzeyi üzerine tutunurlar. Sürecin kontrolünün iyi yapılabilmesi ve ürün kalitesinin yüksek olması bakımından yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Solomons ve ark., 1999).

Heterojen katalizör çeşidi olan destekli katalizörler alüminyum oksit, magnezyum oksit, titanyum oksit, zeolitler, silika jel, aktif karbon gibi katı inert madde yüzeylerine metaller gibi aktif maddelerin uygulanması ile oluşan katalizör çeşididir (Tanaka, 1999).

1.4.2. Katalizör Bileşenleri

Heterojen katalizörler 3 farklı bileşene ayrılırlar bunlar; aktif bileşen, destek bileşeni ve güçlendirici bileşenlerdir. Aktif bileşen, bir kimyasal tepkimeden sorumlu olan ve üretilecek katalizörü tasarlarken ilk karar verilmesi gereken bileşendir. Destek maddeleri ise bu aktif bileşenin tutunması için yüzey alanı sağlarlar. Bunun yanında katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirirler ve bu sayede katalizörün daha kolay kullanımı ve daha uzun süre kullanılabilmesini sağlarlar. Bir destek malzemesinin ideal olarak kullanılabilmesi için yan reaksiyonlara neden olacak bir katalitik aktiviteye sahip olamaması gerekmektedir. Üçüncü bileşen olan güçlendiriciler destek bileşeni ve aktif bileşene yardımcı olması için az miktarlarda ilave edilen ve istenilen aktiviteye ulaşılmasını sağlayıp katalizörün kararlılığı ve seçiciliğini artıran maddelerdir (Levenspiel, 1972).

1.4.3. Destekli Katalizörler

Daha çok kimya endüstrisinde kullanılan destekli katalizörler, seçicilik, aktivite, yenilenebilirlik ve maliyet açısından tercih edilmektedirler. Heterojen katalizörlerin büyük bir kısmı destekli katalizörlerden oluşmaktadır. Bu katalizörler katalitik bakımdan aktif bileşenlere sahiptirler ve bu aktif bileşenlerin çoğu metallerdir (Hagen, 1999).

Destek maddeleri yalnız başlarına katalitik aktiviteye sahip değillerdir. Destek maddelerinin asıl görevi aktif fazın dağılmasını sağlayıp bunun yanında da aktif yapının bütünlüğünü sağlamaktır. Tek olarak aktif olmasalar da titanyum oksit, alüminyum oksit, aktif karbon gibi destek maddeleri reaksiyona ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak katalitik aktiviteye etki ederler. Buna zayıf katalizörlerde mekanik gücün artırılıp aktiviteye artırıcı etkide bulunmaları örnek olarak verilebilir. Bu tip katalizörler genellikle emdirme ya da çöktürme yöntemleriyle üretilmektedirler (Indovina, 1998).

1.4.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

En önemli, en çok kullanılan temel katalizör hazırlama yöntemleri sol-gel yöntemi, çöktürme yöntemi ve emdirme (impregnasyon) yöntemleridir. Emdirme yöntemi çöktürme yöntemine göre daha çok kullanılan ve uygulaması daha kolay olan bir yöntemdir.

1.4.4.1. Çöktürme Yöntemi

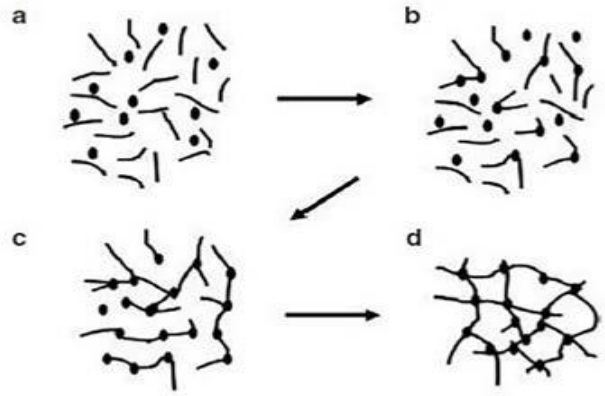
Çöktürme yöntemi, iki veya daha fazla sayıda çözeltinin bir araya getirilmesiyle kolloidal bir yapı oluşturulması ve daha sonra santrifüj işlemiyle çöktürme yapılması esasına dayanır. Genel olarak bu yöntem içeriğinde yoğun olarak metal bulunduran katalizörlerde tepkime sonunda meydana gelen ürünün homojenliği, katalizörün kararlılığı ve küçük boyutlarda metal kristallerinin oluşturulması için daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Bu şekilde üretim yapılan katalizörlerin içeriğindeki aktif bileşen (metal) ve destek bileşenleri yoğun bir etkileşim içindedirler. Ancak bu yöntem ile katalizör hazırlanması esnasında çevre koşulları çok önemlidir. Bu çevre koşullarına örnek olarak pH ve sıcaklık değişimlerine dikkat edilmesi gerekmektedir (Campanati, 2003).

1.4.4.2. Emdirme (İmpregnasyon) Yöntemi

Emdirme yönteminde temel prensip aktif bileşenli çözeltinin destek maddesi tarafından emilmesini sağlamaktır. Genel olarak bu yöntem kullanılan aktif bileşen maliyet olarak pahalı ise tercih edilmektedir. Bu yöntemin çöktürme yöntemine göre en büyük avantajı üretilen katalizörlerin yüzey alanlarının daha büyük olmasıdır bu da reaksiyon koşullarını önemli ölçüde etkileyebilecek bir parametredir (Campanati, 2003).

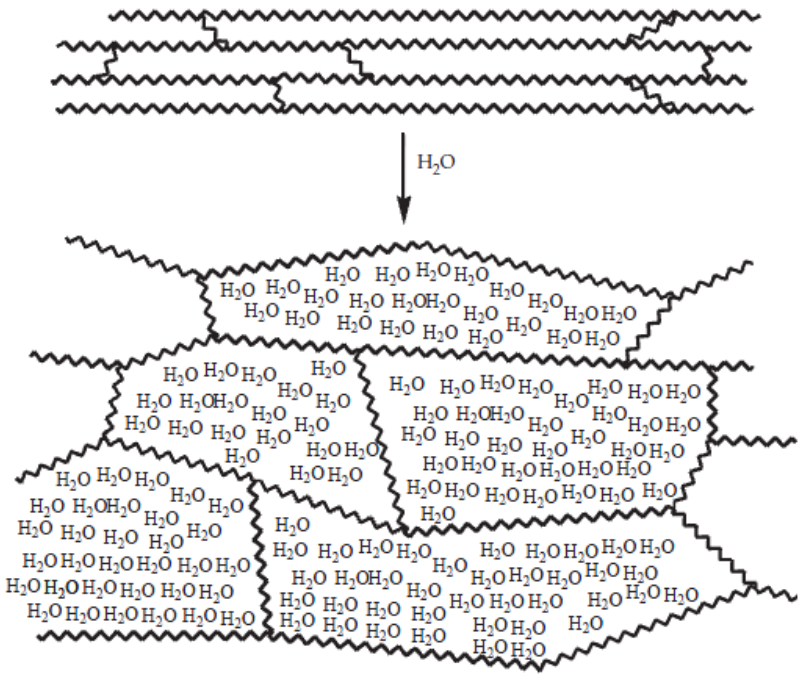
1.5. Hidrojeller

Çok sayıda monomerin bir araya gelerek oluşturduğu zincir yapılara polimer adı verilir. Bu polimer zincirleri düz veya dallanmış yapıda olabilirler. Dallanmış olan bu yapılar polimerin ana zincirine bağlanmış olan yan dalların başka bir ana zincire bağlanmasıyla da çapraz bağlı polimerleri oluştururlar. Dallanmanın olmasıyla polimerin çözünürlüğü düşer ama çapraz bağlı yapılırsa çözünmez ve polimer çözücü kısmı emerek şişer. İşte bu sulu ortamda bırakıldıkları zaman çözünmeyen, suyun büyük bir miktarını tutarak şişen ve çok sayıda hidrofilik grup içeren ağ yapılı 3 boyutlu çapraz bağlı polimerlere hidrojel adı verilir. Hidrojeller suyu seven yapıları nedeniyle hidrofil polimer olarak da isimlendirilirler. 3 boyutlu yapıda çapraz bağlanmalarla oluşan yapıdaki bağlar iyonik ya da kovalent bağlardır (Hoffman, 2002; Lin ve Metters, 2006; Granji, 2010).



Şekil 1.3. Çapraz bağlanma sırasındaki aşamaların gösterimi a) düşük molekül ağırlıklı olan monomerler ile başlama aşaması b) lineer büyüme ile dallanma c) jelleşmiş fakat sonlanmamış ağ d) sonlanmış polimer.

Hidrojelin absrobe ettiği su, %10'dan başlayarak kuru jelin yani kserojelin 1000 katı ağırlığa kadar çıkabilmektedir. Kuru haldeki jelin su tutma miktarı çapraz bağlanma yoğunluğu ve bağlı olan hidrofilik grupların miktarına göre değişim göstermektedir. Hidrofilik grupların miktarı arttıkça su tutma kapasitesi de artar, çapraz bağlanmanın artmasıyla da azalır (Lowman ve Peppas, 1999; Pal, 2009).



Şekil 1.4. Su absorplayan hidrojelin yapısı (Garner, 2000)

1.5.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

1.5.1.1. Hazırlama Yöntemine Göre:

Homopolimer hidrojeller: Bir çeşit hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile oluşan hidrojellere homopolimer hidrojel adı verilir. Örnek olarak pHEMA ve p(gliseril metakrilat) verilebilir. Bu hidrojeller kontrollü ilaç salım sistemleri ve kontakt lens üretiminde kullanılmaktadır (Hiemenz, 1984; Jenkins, 1989).

Kopolimer hidrojeller: 2 çeşit monomerin çapraz bağlanması ile oluşmuş hidrojellerdir fakat bir monomerin hidrofilik bir yapıda olması gereklidir. Bu hidrojeller suda çözünmeyen iyonik veya kovalent çapraz bağlı bir yapıya sahiptirler. Örnek olarak p(HEMA-AAc) ve p(HEMA-MMA) verilebilir (Park, 1993; Swami, 2004).

Çoklu polimer hidrojeller: 2 veya daha çok monomerin çapraz bağlanması sonucunda oluşan hidrojellerdir. Bu tarz hidrojeller hem sıcaklık hem de pH' a karşı duyarlıdırlar. Örnek olarak p(sodyum akrilat-N-izopropil akrilamid) [p(SA-NIPAAm-AAm)], p(N-izopropilakrilamid-akrilik asit-2-hidroksietil metakrilat) [p(NIPAAm-AA-HEMA)] hidrojelleri verilebilir (İmren, 2003; Swami, 2004).

IPN hidrojeller: Çapraz bağlanmış 2 polimerik örgünün birleşmesi ile oluşan hidrojellerdir. Bu yapılardan en az 1 tanesi diğer yapının varlığında sentezlenir veya çapraz bağlanır. Üç boyutlu polimer ağ diğer ağın içine girerse yarı-IPN hidrojel olarak isimlendirilmektedir. Bu yarı-IPN yapılarda polimerin bir tanesi çapraz bağ içeriyorken diğer polimer çapraz bağ içermez. Diğer polimerik yapılara göre IPN yapılar daha iyi mekanik özelliğe sahiptirler. Bunun nedeni ağsı formları arasında diğer yapılara göre daha kuvvetli bağlanmalar olmasından dolayıdır. Bu hidrojellere poli(akrilik asit) ve polioksietilen örnek olarak verilebilir (İmren, 2003).

1.5.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre

- Hidrojen bağlı yapılar: Üç boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla yapılmıştır.
- Yarı kristal hidrojeller: Yapılarının içinde düzenli bir şekilde yerleşmiş makromolekül zincirleri bulunan yoğun kısımlara sahiptir.
- Amorf hidrojeller: Makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiştir.

1.5.1.3. Yapılarındaki Yan Gruplara Göre

- İyonik olmayan hidrojeller (nötral hidrojeller)
- İyonik hidrojeller

1.5.1.4. Çapraz Bağ Şekillerine Göre

Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller: Hidrojen bağları ve iyonik etkileşim, hidrofobik etkileşim, koordinasyon bağları gibi fiziksel etkileşimler ile oluşan çapraz bağlanma oluşumu söz konusu olduğunda bu hidrojellere fiziksel çapraz bağlı hidrojeller adı verilmektedir. Örnek olarak aljinat ve kitosan verilebilir.

Kimyasal çapraz bağlı hidrojeller: Zincirleri arasında çapraz bağlanmanın kuvvetli kimyasal bağlarla gerçekleştiği hidrojellerdir. pH, sıcaklık veya çözücü bileşimi değişmesiyle tekrar çözünmediğinden dolayı tersinmez olarak isimlendirilirler. Kimyasal çapraz bağlı hidrojele örnek olarak pHEMA verilebilir (Hennink, 2002).

1.5.1.5. Kaynaklarına Göre

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

1.5.1.6. İçeriklerindeki Su Miktarına Göre

- Şişme derecesi düşük hidrojeller: %20-50
- Şişme derecesi orta olan hidrojeller: %50-90
- Şişme derecesi yüksek hidrojeller: %90-99,5
- Süper-absorban hidrojeller: %99,5’ ten fazla (Garner, 2000)

1.5.2. Hidrojellerin Uygulama Alanları

Bu sınıflandırmalara göre hidrojeller kullanım alanları bakımından çeşitlilik göstermektedir. Buna bağlı olarak hidrojeller, sıcaklık, pH, elektrik alan, iyonik şiddet gibi birçok değişken faktörlere karşı büzülme ya da şişme eğilimi gösterirler. Hidrojellerin bazı kullanım alanları aşağıda belirtilmektedir:

- Kontrollü ilaç salınım sistemleri
- Biyosensör teknolojisi
- Yapay organ imalatı
- Kontakt lens üretimi
- Enzim tutma sistemleri
- Manyetik ayırma
- Su saflaştırma
- İyon değişimi uygulamaları

- Kozmetik sektörü
- Tarımsal alanlar
- Gıda sektöründe katkı maddesi olarak (Singh, 2010; Gils, 2009).

1.6. Hidrojen Enerjisinin Uygulama Alanları

Hidrojen enerjisi hem çevre dostu hem de yenilenebilir bir enerji kaynağı olması bakımından yakın bir gelecekte tüm yakıtları geride bırakacaktır. Elektrik üretmede, uçak, gemi, tren ve otomobillerde, uzay taşımacılığında, konutlarda ve daha birçok alanda kullanım alanına sahip olacaktır (Grop, 1990). Fotovoltaik paneller kullanılarak güneş enerjisi yardımı ile üretilen elektrik enerjisi suyun elektroliz işleminde kullanılmaktadır (Lehman, 1991). Bu yöntem sayesinde $1m^3$ su kullanılarak 108,7 kg kadar hidrojen üretilebilmektedir. Üretilen bu hidrojen yaklaşık olarak 422 L benzine eşdeğerdir.

Hidrojenin bazı kullanım alanları:

- Isıtma: Hava ve oksijen gibi yakıcı gazlar ile birlikte yakılarak ısıtma amacı ile kullanılabilir.
- Elektrik üretimi: Yakıt pillerinde veya elektrik jeneratörlerinde yakıt olarak kullanılarak elektrik üretilebilir.
- Araçlarda Motor Yakıtı: Hava, kara ve deniz araçları için motor yakıtı olarak kullanılabilir.
- Hammadde: Kimya endüstrisinin birçok alanında hammadde olarak kullanılabilir (örneğin, gıda endüstrisinde sıvı yağların katılaştırılıp margarin halini almasında yapılan hidrojenasyon yöntemi).

Hidrojen teknolojisi bağlamında günümüz uygulamalarına bakıldığında metal-hidrid elektrik pil sistemlerinin elektrikli otomobiller ve bilgisayarlarda kullanılmaya başlandığı görülmektedir. 11 MW değerinde bir hidrojen yakıt pili Tokyo' da hidrojen üretiminde kullanılmaktadır. Doğal gazdan üretilen hidrojenle çalışabilecek yüksek verimli elektrik santralleriyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Otomobil firmaları hidrojeni yakıt olarak kullanan otomobilleri üretmeye başlamışlardır. Bunların yanında hidrojenle çalışacak ocak, fırın gibi cihazlar da imal edilmeye başlanmıştır (Nadal ve Barbir, 1994; Brown, 2001; Ledjeff, 1990).

Yapılan araştırmalar günümüz koşullarında hidrojenin diğer yakıtlara göre 3 kat daha pahalı olduğunu ve bu bağlamda hidrojenin yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için maliyet azaltıcı teknolojik çalışmalara bağlı olduğunu göstermektedir. Dünyanın sürekli

olarak yükselen enerji ihtiyacını yenilenebilir ve sürdürülebilir olarak aynı zamanda çevreye zarar vermeden sağlayabilecek en iyi ve ileri teknolojinin hidrojen enerjisi olduğu tüm bilim insanlarınca kabul görmektedir.

Bu çalışmada hidrojen depo materyali olarak amin boren türevi bir bileşik olan etilen diamin bisboren(EDABB) maddesi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikten hidrojen üretim koşulları araştırılmıştır. Hidrojen üretimi için kullanılacak metal katalizörlerini desteklemek için p(akrilik asit-co-vinil imidazol) hidrojeli sentezlenmiş ve hidrojel ağ yapılarında Cu, Ni, Co nanopartiküller oluşturulmuştur. Hidrojen depo materyalinin konsantrasyonu, katalizör için kullanılan metalin çeşidi ve konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör aktivitesi gibi çeşitli değişkenler test edilerek hidrojen üretimi için en uygun şartlar belirlenmiştir.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Enerji fiyatları fosil yakıtların hızla tükenmesi nedeniyle hızla artıyor. Geleneksel yakıtların yol açtığı kirliliği azaltmak için yenilenebilir ve aynı zamanda çevreyi kirletmeyen enerji kaynaklarının geliştirilmesi gereklidir. Araştırmacılar hidrojeni bu tür enerji kaynağı olarak kabul etmişlerdir. Hidrojen fosil yakıtların aksine karbon bazlı olmayan bir enerji kaynağıdır. Temiz ve doğal kaynaklardan üretilebilen hidrojen alternatif bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Pek çok avantajı olmasına rağmen hidrojenin depolanması ciddi bir problemdir. Üretimi, depolanması ve kullanımı sırasında yeterli güvenlik önlemlerinin alınması gereklidir.

Mohajeri ve ark. (2007) hidrojen üretimi için amonyak-boran kompleksinin hidrolitik bölünmesiyle ilgili bir çalışma yapmışlardır. Platin grubu metal katalizörü kullanılarak amonyum boren kompleksinin oda sıcaklığında hidrolizi ile hidrojen üretimi ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. ^{11}B NMR spektroskopisi kullanılarak amonyum boren kompleksinin K_2Cl_6Pt katalizli hidrolizinin genel oranının üçüncü derecen olduğu hesaplanmıştır. lnk= lnA-Ea/TR Arhenius denklemi kullanılarak eksponansiyel faktör $A=1,6x10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1} ve aktivasyon enerjisi Ea= 86,6 kJ mol^{-1} olduğu belirlenmiştir (25-35 ^oC). Platin tuzu kalıntısının X-ışını fotoelektron spektroskopisine bakıldığında reaksiyon süresince platin tuzunun Pt^{4+} dan Pt^0 ' a düştüğünü ve kalıntı için X-ışını kırınım analizi modelinin de kristalize tek fazlı borik asit olduğu anlaşılmıştır.

Raissi ve ark. (2007)'nın yaptığı çalışmada kullanılan yağlama yağlarından hidrojen üretimi üzerine çalışılmıştır. Kullanılmış yağlama yağları NASA KSC' nin hidrojen üretimi için maliyet olarak ve kolay kullanılabilirliği açısından etkin bir kaynak olarak görülmektedir. Florida galonu yaklaşık 10 cent gibi düşük bir fiyattan 45 milyon galon kullanılmış yağı hidrojen üretimi için vermiştir. Kullanılmış yağlar içten yanmalı motorlarda yüksek sıcaklıklara dayanacak formüllere sahip alifatik ve polisiklik hidrokarbonların bir karışımıdır. Hem sentetik hem de mineral yağlar yüksek hidrojen içeriğine sahiptirler (yaklaşık ağırlıkça %13-14). Bu projede kullanılmış yağları hidrojen ve diğer düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlara dönüştüren sistem geliştirilmiştir. Burada kullanılan işlemler süperkritik su reformasyonu ve buhar pirolizidir.

Sonuç olarak termolitik reformasyon ile beslenen sentetik yağ ve kullanılmış yağ içindeki toplam hidrojenin kütlesinin sırasıyla %58-65 ve %40-63' ü hidrojen gazına (H_2) dönüşmüştür. Termal parçalama ve buhar reformasyonu ile elde edilen gaz türlerinin

bileşimi genelde aynı olduğu görülmüştür ve bunlar sırasıyla %17-30 hidrojen, %40-45 metan ve %15-25 etilen içerdiği sonucuna varılmıştır. Araştırma sonucunda deney koşulları altındaki suyun yağların termolizini etkilemediği görülmüştür. Suyun sadece ısı transfer ortamı olarak hareket ettiği anlaşılmıştır. Madeni yağların termoliz işleminin buhar reformasyonuna göre daha az enerji gerektirdiği ve aynı zamanda üçte biri kadar daha az atık madde ürettiği görülmüştür.

Ozay ve ark. (2011)' nın yaptığı çalışmada destek materyali olarak hidrojel kullanılmış ve Cu, Ni, Co metal kompozitleri katalizörlüğünde amonyak boran kompleksinin hidrojen üretim koşulları araştırılmıştır. Çalışmada Cu, Ni, Co nanopartiküller hazırlanmış ve kimyasal indirgenme ile Cu(II), Co(II) ve Ni(II) halini almıştır. Metal nanopartiküllerin absorbe olup destek materyali olarak kullanılmak üzere 2-akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asitten (AMPS) hidrojel sentezlenmiştir ve bu hidrojel katalizör sistemi kullanılarak amonyak boranın (AB) hidrojen üretim koşulları üstünde çalışılmıştır. Kullanılan katalizörün çeşidi ve miktarı, AB konsantrasyonu, sıcaklık gibi reaksiyonu etkileyen birkaç parametre araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda p(AMPS)-Co, p(AMPS)-Cu, p(AMPS)-Ni katalizör sistemleri için aktivasyon enerjileri(Ea) hesaplanmış ve sırasıyla Ea=47,7 kJ mol^{-1}, 48,8 kJ mol^{-1} ve 52,8 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Daha sonra aynı şekilde aktivasyon entalpisi($\Delta H^{\#}$) ve aktivasyon entropisi($\Delta S^{\#}$) değerleri hesaplanmıştır ve sırasıyla p(AMPS)-Co, p(AMPS)-Cu, p(AMPS)-Ni katalizör sistemleri için $\Delta H^{\#}$=45,0 kJ mol^{-1}, 46,0 kJ mol^{-1} ve 50,1 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon entropileri ise $\Delta S^{\#}$= 146,7 J mol^{-1} K^{-1}, 151,2 J mol^{-1} K^{-1} ve 140,4 J mol^{-1} K^{-1} olarak bulunmuştur. Bu nedenle aynı jel kullanılarak hazırlanan metal nanopartiküllerin katalitik aktivitesi Ni<Cu<Co olarak bulunmuştur.

Wei ve ark. (2016)'nın yaptıkları çalışmada nano yapılı Co-Ni-B katalizörleri ile katalizlenen $NaBH_4$' in hidrolizi ile hızlı gerçekleşen hidrojen üretimi üzerine çalışılmıştır. Alkali $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik hidrojen çıkışı için kullanılacak olan nano yapılı Co-Ni-B katalizörler akımsız Cu tabaka üzerinde hazırlanmıştır. pH değerleri katalitik aktiviteyi artırmak için ayarlanmıştır. Sonuç olarak pH' ın 9,5'ten 10' a çıkarılmasıyla Co-Ni-B katalizörünün katalitik aktivitesinde belirgin bir iyileşme olduğu görülmüştür. $NaBH_4$' ün hidrolizi ile elde edilen hızlı hidrojen oluşum hızı 14778,1 mL dak^{-1} g_{cat}^{-1} ve aktivasyon enerjisi de 42,8 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Daha da önemlisi hidrojen üretim hızının 5 tekrardan sonra başlangıç değerinin yaklaşık %87,9'unun muhafaza edildiği görülmüştür. Bu da Co-Ni-B katalizörünün katalitik performansının son zamanlarda rapor edilen katalizörlere göre oldukça iyi seviyede olduğunu kanıtlamıştır.

Yang ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada amonyak boranın (NH_3BH_3, AB) hidrolizi ile hidrojen üretimini bor nitrür destekli Ni nanopartiküllerle katalizlenerek gerçekleştirilmiştir. Burada bor nitrür küreler (BNSP) ve bor nitrür levhalar (BNSH) Ni nanopartiküllere destek materyali olarak kullanılmıştır. Ni/BN katalizörler kimyasal indirgeme reaksiyonu yoluyla hazırlanmıştır. Elde edilen örneklerin yapısı, şekli, kimyasal bileşimi, XRD, SEM, TEM, EDX ve ICP analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Ni nanopartiküller BNSP ve BNSH destek materyalleri üzerinde 4 farklı oranda hazırlanmıştır (Ni/BN için Ni içerikleri: ağırlıkça %6,8; %9,0; %9,2; %12,0).

Tüm oranlar için yapılan çalışmalar sonucunda hazırlanan katalizörler ve Ni oranları açısından bulunan sonuçlar sırasıyla üretim hattının eğimi($mL.dk^{-1}.g^{-}1$), H_2 oluşum oranı($mL.dk^{-1}.g^{-1}$), TOF(mol H_2.(mol cat)$^{-1}$.dk^{-1}) ve ilk 7 dakikada dönüşüm oranları(%) aşağıda listelenmiştir.

- **Ni:** 5,481 / 27,40 / 0,07179 / 70,4
- **Ni/BNSP(0,068):** 5,666 / 416,6 / 1,091 / 72,2
- **Ni/BNSP(0,090**): 8,578 / 476,6 / 1,248 / 72,4
- **Ni/BNSH(0,092):** 8,760 / 476,1 / 1,247 / 72,4
- **Ni/BNSH(0,12):** 10,58 / 440,8 / 1.154 / 79,6
- **BNSP:** 0
- **BNSH:** 0

Bulunan sonuçlara karşılık AB' nın hidrolizinde kullanılan Ni/BN katalizörlerinin katalitik aktivitesisin yükleme ile ilişkisi olduğu bulunmuştur. Teorik hesaplamalar sonucunda BN levhaların Ni katalizörleri ve katalitik özelliklerinin elektriksel açıdan önemli ölçüde etkilediği ortaya çıkmıştır. Sentezlenen BN destekli Ni katalizörler desteklenmemiş Ni katalizörlerle karşılaştırıldığında hidrojen üretimi açısında BN destekli katalizörlerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ni/BNSH1 katalizörlüğünde yapılan AB hidrolizinde 5 tekrar sonunda katalizörün katalitik aktivitesinin %83' ünü koruduğu görülmüştür.

Tang ve ark. (2017) katalitik hidrojen üretimi için Co nanopartikülleri desteklemek için 3 boyutlu bir yapı üzerine çalışmışlardır. Burada kobalt nanopartiküllerin nanoparçacık yüklü hidridleri (Co/rGO) ticari poliüretan köpük kaplanarak hazırlanmış elastik bir köpük (Co-F) tarafından desteklenmektedir. Co-F hidrojen gazı üretmek üzere soydum borhidrürün hidroliz reaksiyonunu katalizlemek için kullanılmıştır. Co-F geniş bir yüzey alanına sahiptir ve birbirine bağlı gözenekleri vardır bu nedenle üstün bir aktivite göstermiştir ve 33,2 mL

dak^{-1} gibi bir hidrojen üretim oranı elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, Co/rGO ve Co-F' nin hazırlanma koşulları ve reaksiyon koşulları, $NaBH_4$' ün yoğunluğu, pH değeri gibi parametreler üzerinde çalışılmıştır. Co-F' nin geri kazanılması kolay olduğu ve tekrar kullanılabilirlik açısından aktivitesinden bir şey kaybetmediği görülmüştür.

Ma ve ark. (2017)' nın yaptıkları çalışmada amonyak boranın hidrolizi ile hidrojen üretimi için TiO_2 (B) nanotüpler ile desteklenmiş rutenyum nanopartiküller katalizör olarak kullanılmıştır. Kimyasal hidritlerden hidrojen salınması pratik uygulamalar için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada TiO_2 (B) nanotüpler destek malzemesi olarak kullanılarak Ru/TiO_2 (B) olarak adlandırılan katalizör AB'ın katalitik hidrolizinde kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Sonuç olarak Ru/TiO_2 (B) aktivasyon enerjisi 45,6 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur ve üretilen hidrojen miktarı 303 mol H_2 $(mol\ Ru.dk)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakılarak hazırlanan katalizörün yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olduğu kanısına varılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Ru/TiO_2 (B)' in gösterdiği yüksek katalitik aktivite TiO_2 (B) nanotüplerin nanoparçacık immobilizasyonu için uygun bir ortam olduğunu göstermektedir.

$$NH_3BH_3 + 2H_2O \longrightarrow NH_4BO_2 + \mathbf{3H} \qquad (2.1)$$

Manna ve ark. (2017)' nın yaptığı çalışmada yüksek ölçüde aktif, manyetik olarak izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olan polidopamin $CoFe_2O_4$ (kobalt ferrit) destekli paladyum(0) nanopartiküller ile katalizlenerek amonyak boranın hidrolizi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda kobalt ferrit ($Pd^0/CoFe_2O_4$) üzerinde desteklenen paladyum(0) nanopartiküllerin katalizörlüğünde hidrojen üretiminin 290 dk^{-1} devir frekansına sahip olduğu ve yüksek ölçüde aktif bir katalizör olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, $Pd^0/CoFe_2O_4$ katalizörünün AB' ın hidrolizinden sonra katalitik aktivitesini korumadığı görülmüştür. Katalizörün stabilitesinin geliştirilmesi için sadece kobalt ferrit yerine kobalt ferrit kaplanmış polidopamin (PDA) kullanılmıştır. PDA kaplama, $CoFe_2O_4$ nano tozların oda sıcaklığında dopamin hidroklorürün pH kaynaklı polimerizasyonu ile elde edilmiştir. PDA kalınlığı dopamin hidroklorürün miktarı değiştirilerek optimize edilmiştir. PDA kaplanmış kobalt ferrit ile desteklenmiş Pd nanopartiküller iki aşamalı emdirme-indirgeme işlemi ile hazırlanmış ve gelişmiş analitik teknikler ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak kobalt ferrit nanotozlar yüzeyi üzerinde 8,6 ± 1,0 nm kalınlığında polidopamin tabaka üzerine dağılmış ortalama boyutu 1,4 ± 0,3 nm arasında olan paladyum nanopartiküller hazırlanmıştır. Ağırlıkça %1,08 paladyum

yüklemesi ile 25,0 ± 0,1 ºC' de Pd^0/PDA-$CoFe_2O_4$ katalizörlüğünde amonyak boranın hidrolizi ile hidrojen üretiminde devir frekansı 175 dk^{-1} olarak bulunmuştur ve bu da katalizörün oldukça aktif olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda yeniden kullanılabilirlik açısından manyetik izole edilebilir Pd^0/PDA-$CoFe_2O_4$ katalizörünün amonyak boranın molü başına 3 eşdeğer H_2 salınması ile onuncu kullanımdan sonra ilk katalitik aktivitesini koruduğu görülmüştür.

Jeon ve ark. (2017), Pd/C katalizörü kullanılarak formik asit dehidrojenasyonuyla hidrojen üretimi ile metal ve destek özellerinin katalitik performansa etkisi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Formik asit hidrojen depolama ve hidrojen üretimi için en ümit vadeden maddelerden biri haline gelmiştir. Bu çalışmada Pd/C katalizörler bir dizi sistematik çeşitli metal çökeltme yöntemleri, farklı asitlerle muamele ve katalizör katkı maddeleri olmadan ortam koşulları altında formik asit dehidrojenasyonunda kullanılmıştır. Paladyumun aktivitesinin partikül büyüklüğü ve aynı zamanda yüzey yapısına da bağlı olduğu anlaşılmıştır. Pd^0 veya $Pd(OH)_2$ karışımının üstün bir aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bir asitle muamele edilmiş fonksiyonel destek gruplarının da aktiviteyi etkilediği ve pH ile aktivite arasında bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yüzden nötr reaksiyon çözeltisinin katalitik aktiviteyi maksimize etmede daha faydalı olduğu görülmüştür. Asidik bir çözelti içinde fazla protonlar tarafından formik asit deprotonasyona uğrayabilir, bir bazik çözelti içinde ise hidroksil iyonları arasında adsorpsiyon rekabeti olabilir. Bu nedenle çalışmada rekabet unsurları arasında bir denge elde etmek için desteğin niteliğinin katalitik performansı artırmak için önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmalar sırasında 7 çeşit katalizör hazırlama yöntemi kullanışmış ve daha sonra bu hazırlanan katalizörlerin metal tutma oranlarına bakılmıştır. Katalizörün hazırlama yöntemi ve metal tutma oranı yüzde olarak aşağıda listelenmiştir.

- Hazır nanopartiküllerin absorpsiyonu(NP): %20
- Metal absorpsiyon-indirgeme(AR): %60
- Metal absorpsiyon-çöktürme-indirgeme(ADR): %75
- Metal iyon değişimi-indirgeme(IR): %70
- Metal iyon değişimi-çöktürme-indirgeme(IDR): %65
- Metal eriyik oluşumu-indirgeme(SR): %25
- Metal eriyik oluşumu-çöktürme-indirgeme(SDR): %50

Yapılan çalışmalar sonucunda katalizörün çeşidinin ve hazırlamakta kullanılan malzemeler ve yöntemin de aktiviteyi etkileyen bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Akrilik asit ($C_3H_4O_2$), Vinil imidazol ($C_5H_6N_2$)**,** Metilen bisakrilamid ($C_7H_{10}N_2O_2$)**,** Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)**,** Tetra metil etilen diamin (TEMED) ($C_6H_{16}N_2$), Bakır(II) klorür dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$)(Sigma-Aldrich)**,** Nikel(II) klorür hegzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$) (Riedel-de Haen)**,** Kobalt(II) klorür hegzahidrat ($CoCl_2.6H_2O$) (Fluka)**,** Sodyum hidroksit (NaOH) (Merck)**,** Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) (Merck), Etilendiamin dihidroklorür tuzu ($C_2H_8N_2.2HCl$) (Sigma-Aldrich)**,** Tetrahidrofuran(THF) (C_4H_8O) (Sigma-Aldrich)**,** Metanol (CH_3OH)**.** Tüm bunların yanında çalışmalarda deiyonize su, deniz suyu, akarsu ve sentez aşamasında argon gazı da kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

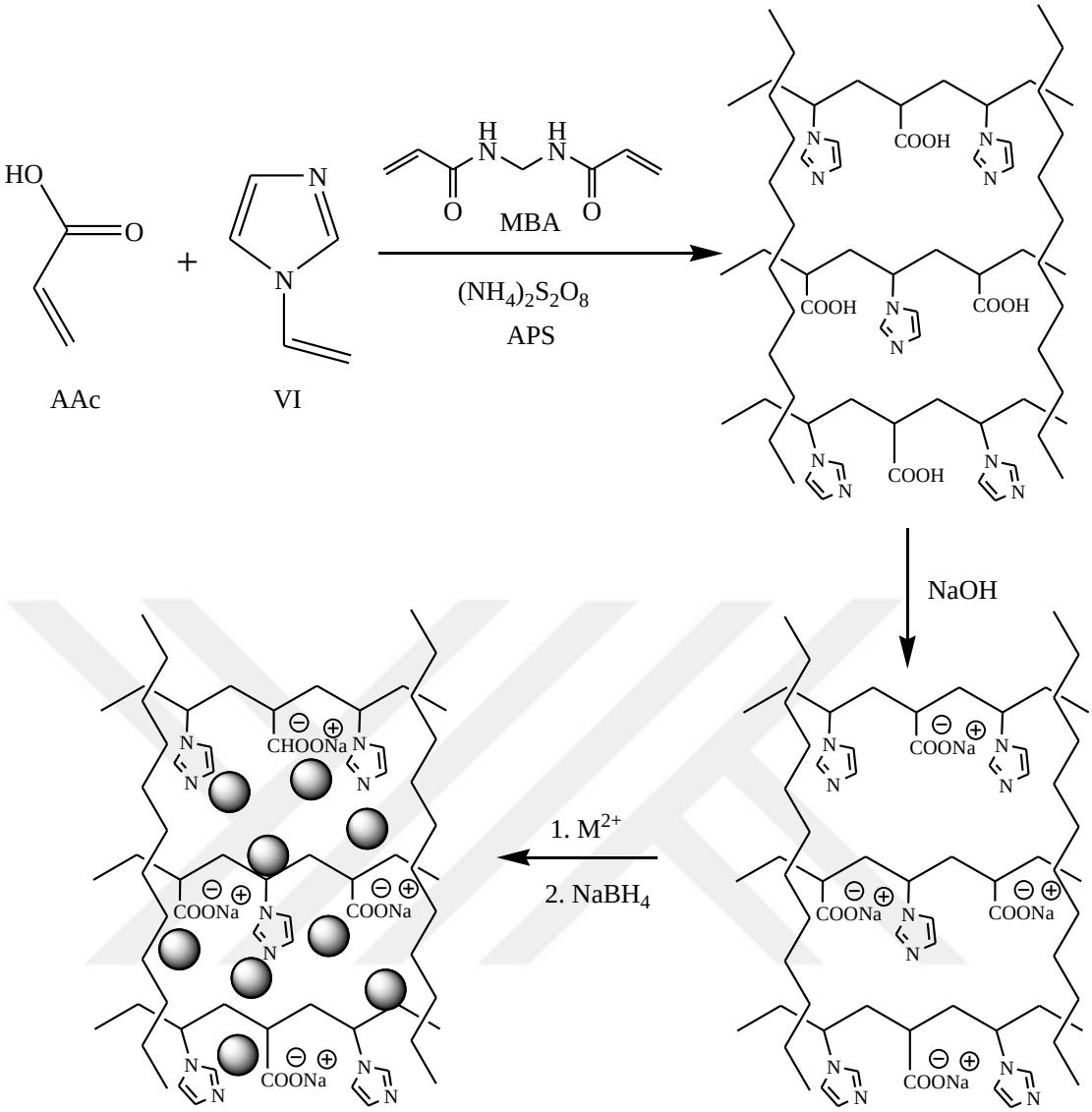
Katalizörlerin ve destek materyali olarak sentezlenen hidrojellerin karakterizasyonunda SEM (JEOL SEM-7100-EDX), TEM (JEOL TEM-1400-EDX) ve XRD (PANalytical Empyrean) cihazları kullanılmıştır.

Deneylerin diğer aşamalarında termostatlı ısıtıcılı, manyetik karıştırıcı, dönerli buharlaştırıcı, tartım cihazları ve etüv kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Akrilik Asit-Vinil İmidazol Kopolimer Hidrojelinin Sentezlenmesi

Yapılan hesaplamalar ile AAC/VIM çapraz bağ oranı 0,0146 mol AAC/0,0146 mol VIM olan p(akrilik asit-co-vinil imidazol) hidrojelinin sentezi için 0,0225 g (%0,5) çapraz bağlayıcı olan MBA tartılıp 1 mL AAC içinde çözüldükten sonra 1,32 mL vinil imidazol ilave edilmiştir. Daha sonra tepkimeyi hızlandırıcı olarak 25 µL TEMED eklenmiştir. Ayrı bir şişede başlatıcı olan 0,066 g (%1) APS 250 µL saf su içerisinde çözüldükten sonra diğer karışıma ilave edilmiştir. Hızlı bir şekilde tüm karışım enjektör yardımıyla bir pipet içine doldurulmuştur ve jel oluşumu için bir gün süreyle beklenmiştir. Oluşan jeller silindir şeklinde kesildikten sonra bir süre sürekli olarak suyu değiştirilerek temizlenmesi sağlanmıştır daha sonra da etüvde kurutulup kullanıma hazır halde paketlenmiştir. Hidrojele ait sentez tepkimesi aşağıda verilmektedir.



3.3.2. Katalizörlerin Hazırlanması

Öncelikle hazırlanan hidrojeller kullanılacak miktarlarda tartılıp bazik ortamda daha fazla şişip metal tutma oranı artacağından bir gün süreyle NaOH çözeltisinde bekletildi ve sodyum-akrilat haline dönüştü. Daha sonra bir gün boyunca saf su ile sürekli suyu değiştirilerek yıkanıp NaOH' ten arındırıldıktan sonra jeller 50 mL 1000 ppm' lik Cu, Ni, Co çözeltileri içerisinde metal tutmaları için 1 gün daha bekletildi. Metal tutmuş olan hidrojeller süzülüp ayrıldıktan sonra $NaBH_4$ ile indirgeme işlemi yapılıp tekrar süzülüp yıkandıktan sonra kullanılmak üzere reaksiyon ortamına aktarıldı.

3.3.3. EDABB Sentezlenmesi

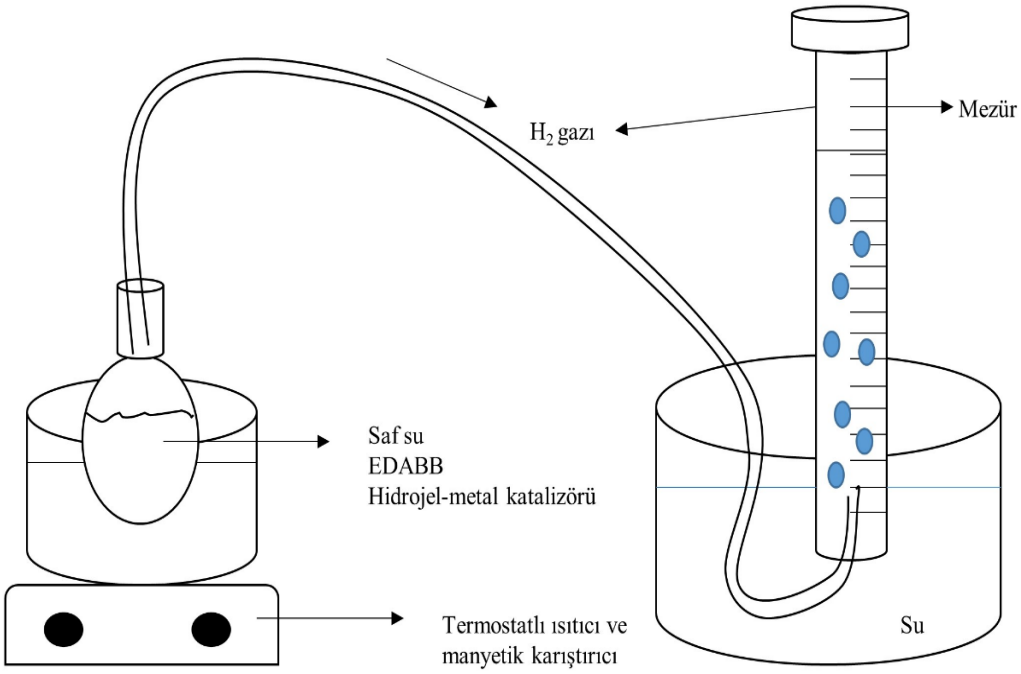
2,90 g $NaBH_4$ ile 4,87 g etilendiamin dihidroklorür tuzu tartılıp 300 mL THF ile birlikte çift boyunlu balona aktarılmıştır. Deney oda sıcaklığında argon gazı atmosferinde

24 saat boyunca 1000 rpm de gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen karışım süzüldükten sonra süzüntü kısmı dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldıktan sonra EDABB elde edilmiştir.

$$NaBH_4 + (H_2NCH_2CH_2NH_2).2HCl \xrightarrow[24\ saat]{THF} 2NaCl + 2H_2 + H_3BH_2NCH_2CH_2NH_2BH_3 \quad (3.1)$$

3.3.4. Hidrojen Üretimi

Kurulan hidrojen üretim düzeneğindeki reaksiyon balonuna sırasıyla 50 mL saf su, hazırlanmış olan hidrojel destekli metal katalizörler ve kullanılacak olan miktarlarda EDABB (10 mM, 20 mM, 40 mM olacak şekilde) ilave edildikten deney düzeneğinin kapağı kapatılarak 1000 rpm' de üretim gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler katalizör çeşidi (Cu, Ni, Co) ve miktarı (100 mg, 200 mg, 300 mg), EDABB derişimleri(10 mM, 20 mM, 40mM) ve sıcaklıklar (30 ^oC, 40 ^oC, 50 ^oC, 60 ^oC) değiştirilerek tekrarlanmıştır ve hidrojen üretimi için optimum koşullar belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Hidrojen üretim düzeneği

Ayrıca kullanılan saf su yerine THF, metanol, çeşme suyu, deniz suyu ve akarsu kullanılarak reaksiyon ortamının etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda yeniden kullanılabilirliğin incelenmesi açısından 200 mg jel-Cu katalizörü süzülüp tekrar

kullanılarak 30º C 1000 rpm karıştırma hızında 20 mM EDABB kullanılarak 5 kez üst üste hidrojen üretimi yapılmıştır.

İndirgenme sürelerinin etkisini incelemek adına hazırlanan bakır tutmuş hidrojeller $NaBH_4$ ile 10 gün boyunca indirgenme işlemi için bekletilmiştir. 10 günün sonunda süzülüp 50 mL deiyonize su ile 20 mM olacak şekilde EDABB kullanılarak 30 ºC sıcaklıkta 1000 rpm karıştırma hızında hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

Aktivasyon parametrelerinin hesaplanabilmesi için elde edilen zamana karşı hidrojen üretimi verilerinden faydalanılarak aşağıda verilen sabitler ile Arhenius ve Eyring eşitliklerinden yararlanılarak lnk-1/T ve ln(k/T)-1/T grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden yola çıkarak E_a, $\Delta S^{\#}$ ve $\Delta H\#$ değerleri hesaplanmıştır.

A: Frekans faktörü
R: İdeal gaz sabiti (8,314 J mol^{-1} K^{-1})
T: Reaksiyon sıcaklığı (K)
k: Hız sabiti (mol dk^{-1})
h: Planck sabiti ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s)
k_B: Boltzman sabiti ($1{,}382 \times 10^{-23}$ J/K)
E_a: Aktivasyon enerjisi
$\Delta S^{\#}$: Aktivasyon entropisi
$\Delta H^{\#}$: Aktivasyon entalpisi

$$lnk = lnA - \left(\frac{Ea}{RT}\right) \tag{3.2}$$

$$\boldsymbol{ln}\left(\frac{\boldsymbol{k}}{\boldsymbol{T}}\right) = \boldsymbol{ln}\left(\frac{\boldsymbol{k_B}}{\boldsymbol{h}}\right) + \left(\frac{\boldsymbol{\Delta S^{\#}}}{\boldsymbol{R}}\right) - \left(\frac{\boldsymbol{\Delta H^{\#}}}{\boldsymbol{R}}\right)\left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{T}}\right) \tag{3.3}$$

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonları

Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan ve oldukça iyi bir metal tutucu olan hidrojellerin hem boş hallerinin hem de bakır, nikel, kobalt tutmuş ve sodyum borhidrür ile indirgenmiş hallerinin karakterizasyonu için çeşitli parametrelere bakılmıştır. Bu bağlamda SEM, TEM, XRD ve EDX görüntüleri alınmıştır. Ayrıca hidrojellerin zamana karşı saf su içerisinde şişme oranlarına bakılmıştır. Bunun için ilk tartım 0 dk için 0,0585 g olarak alınmıştır 24 saat sonunda tekrar tartım alınmış ve 0,5964 g olarak bulunmuştur. Bunun yanında sentezlenen hidrojellerin pH=2, pH=7 ve pH=12 ortamındaki şişme oranlarına bakılmıştır sonuç olarak hidrojellerin pH=12 içerisinde daha iyi şiştiği ve daha çok metal tutacağı sonucuna varılmıştır. Bu yüzden hidrojen üretimi esnasında da kuru olan jeller 0,25 M 50 mL NaOH çözeltisi kullanılarak bazik ortamda şişirilmiş daha sonra metal çözeltileri içerisinde absorpsiyona bırakılmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde hidrojellerin şişme oranları

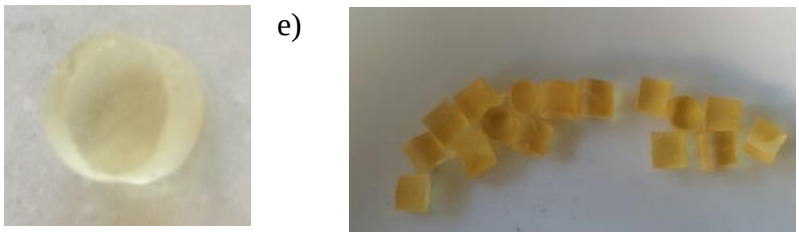
	pH=2	**pH=7**	**pH=12**
İlk Tartım(g)	0,0545	0,0597	0,0554
Son Tartım(g)	0,1443	0,5941	1,1536

4.1.1. Sentezlenen p(akrilik asit-co-vinil imidazol) Hidrojelinin Görüntüleri

a) b) c)



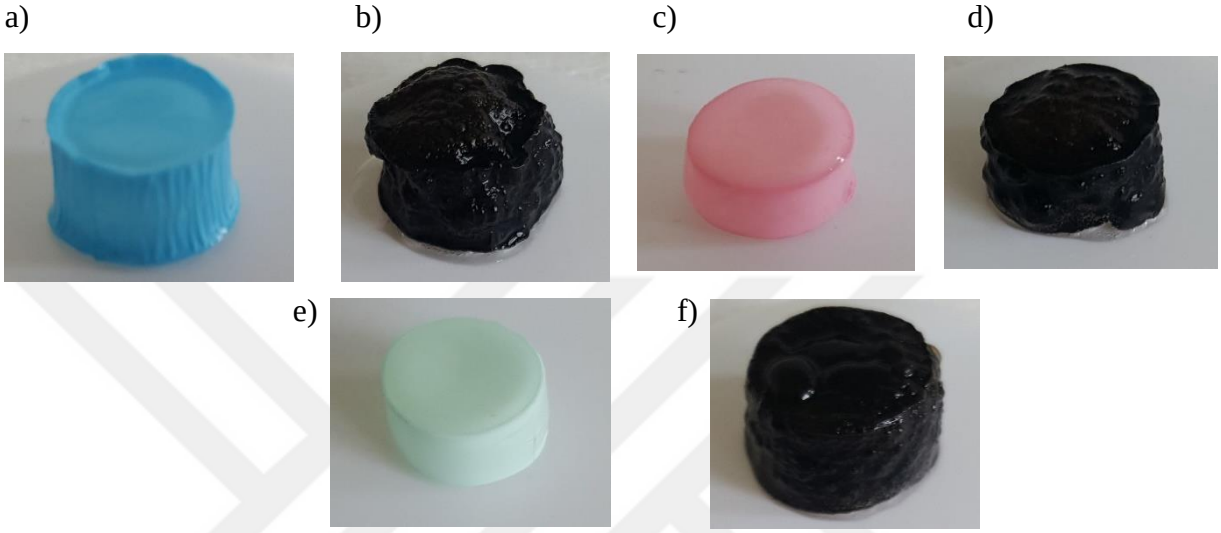
d) e)



Şekil 4.1 Sentezlenen hidrojellerin digital kamera görüntüleri (b,d ve e: sentezlenmiş kuru jeller; a ve c: su içinde şişirilmiş olan hidrojeller)

4.1.2. Bakır, Kobalt, Nikel Bağlanmış ve İndirgenmiş Hidrojellerin Görüntüleri

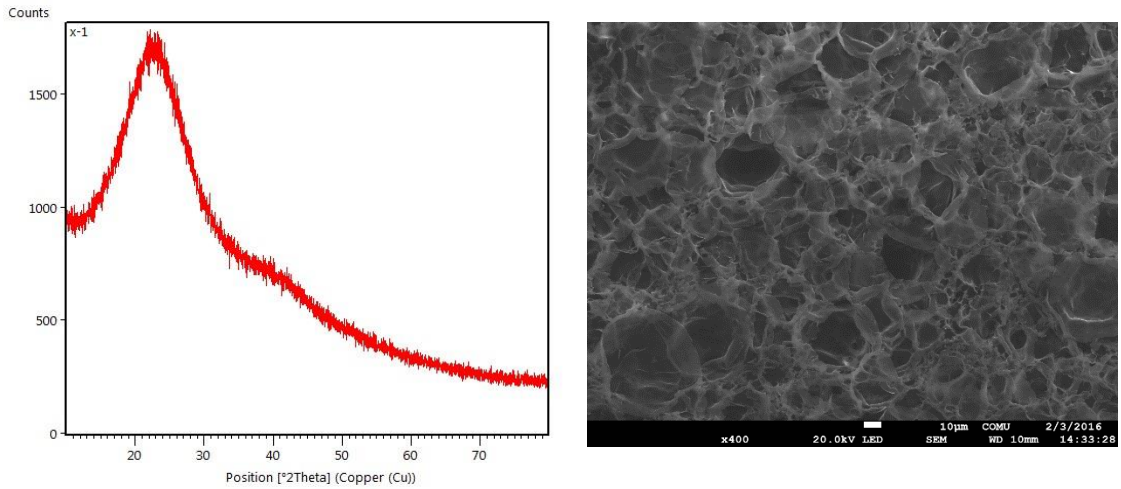
Bazik ortamda şişirilmiş olan jeller NaOH' ten iyi bir şekilde arındırıldıktan sonra 24 saat boyunca metal çözeltileri içinde bekletilmiştir. Renk değişimlerinden jellerin metali iyi bir şekilde tuttuğu anlaşılmaktadır. Daha sonra yaklaşık 0,25 M $NaBH_4$ çözeltisi kullanılarak indirgenmiştir. Görüntüler şekil 4.2' de verilmektedir.



Şekil 4.2. Bakır, kobalt ve nikel absorbe olmuş hidrojellerin ve indirgenmiş hallerinin digital kamera görüntüleri (a ve b bakır absorbe olmuş ve indirgenmiş, c ve d kobalt absorbe olmuş ve indirgenmiş, e ve f nikel absorbe olmuş ve indirgenmiş)

4.1.3. Hidrojellerin SEM, TEM, EDX ve XRD Sonuçları

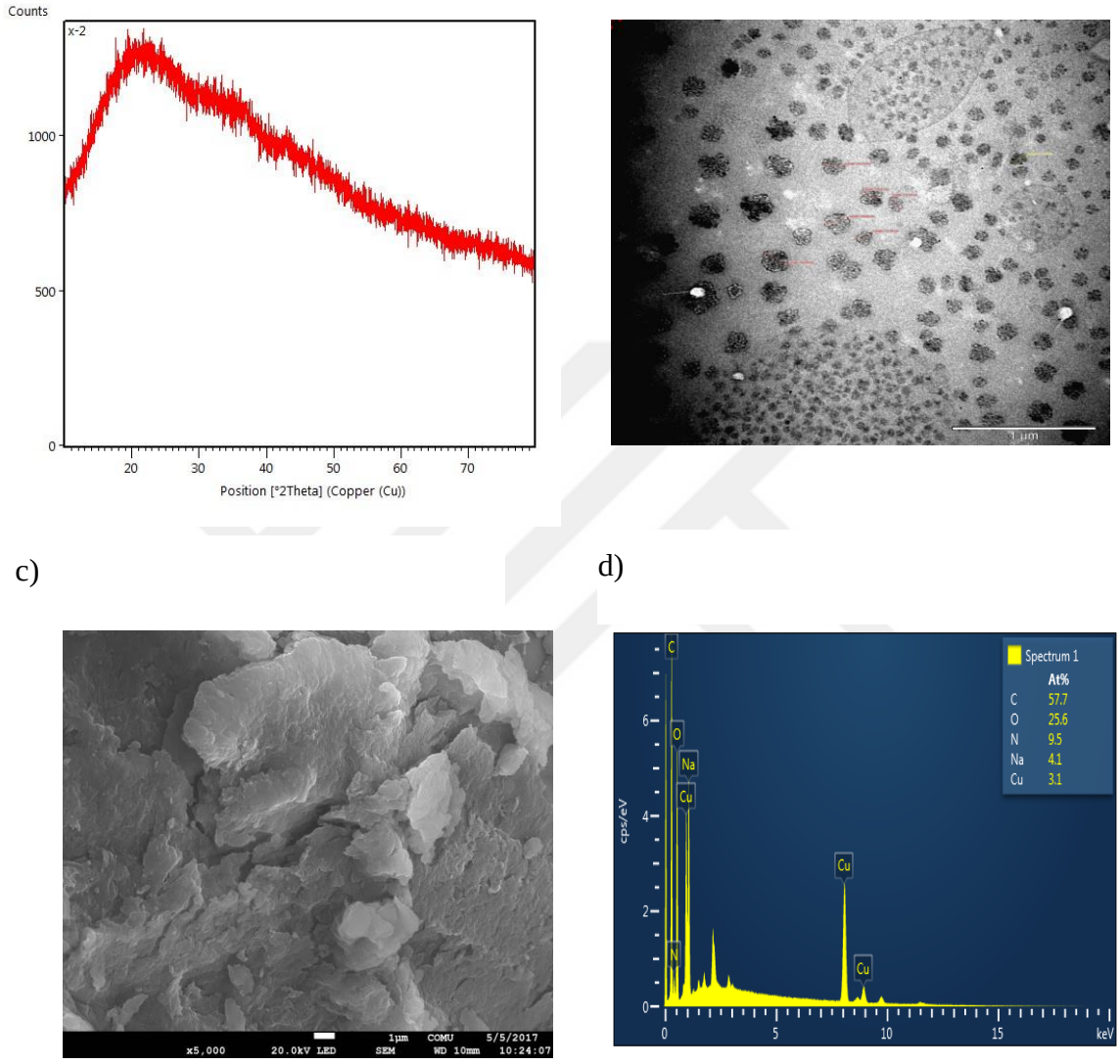
a) b)



Şekil 4.3. Metal tutmamış boş hidrojelin XRD(a) ve SEM(b) görüntüleri

Bakır, kobalt ve nikel tutmuş hidrojellere ait SEM, TEM, XRD ve EDX görüntüleri sırasıyla şekil 4.4, şekil 4.5 ve şekil 4.6' da verilmektedir. Görüntülerden bakır, kobalt ve nikelin başarılı bir şekilde hidrojel tarafından absorbe olduğu görülmektedir.

a) b)

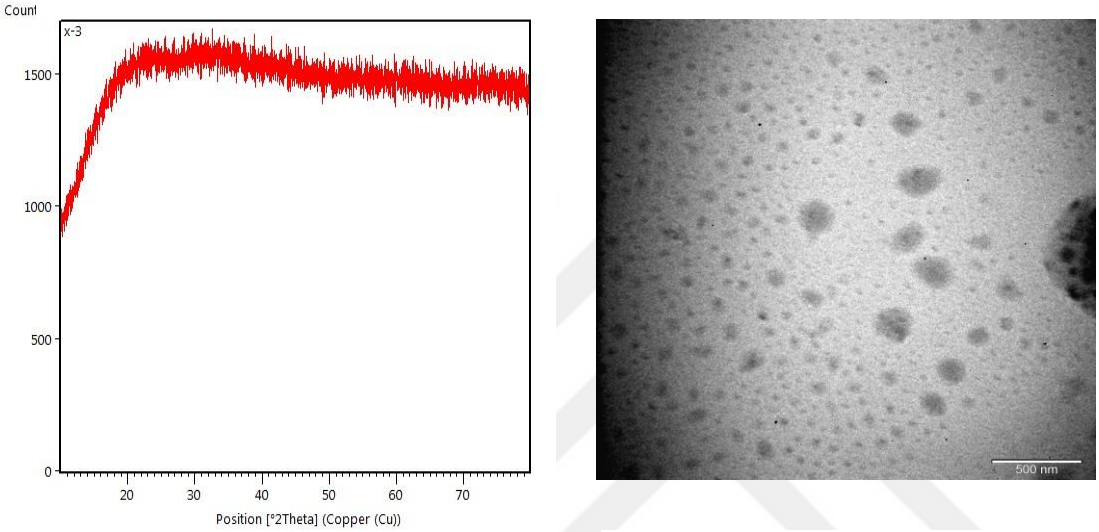


Şekil 4.4. Bakır bağlanmış, indirgenmiş hidrojelin XRD(a), TEM(b), SEM(c), EDX(d) görüntüleri

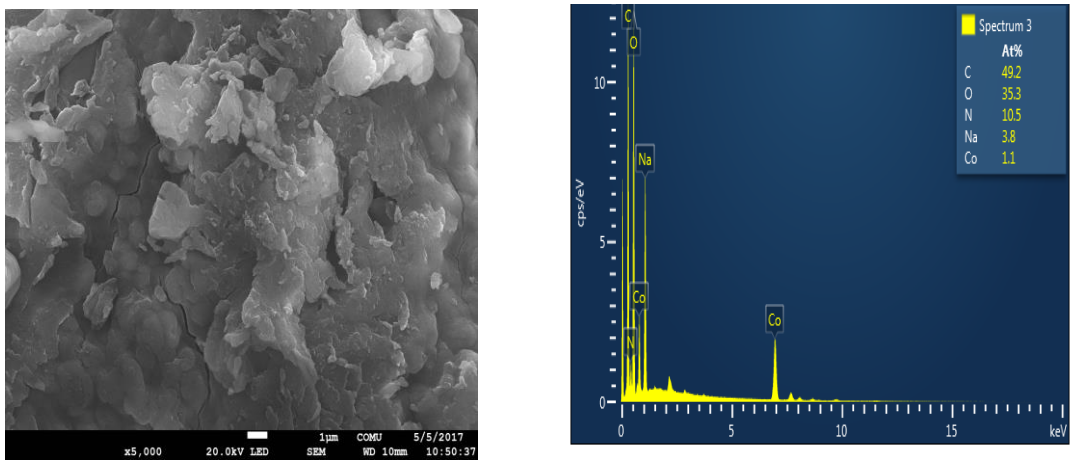
a) kısmındaki XRD görüntüsüne baktığımızda 10-90 theta aralığında keskin pikler bulunmadığından dolayı yapının kristal olmadığı ve amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. b) TEM görüntülerinde metalin hidrojele absorbe olduğunun ve metal parçalarının boyutlarının da 150 nm civarında olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. c) SEM görüntüleri tanecik yüzeyi 5000 kez büyütülerek alınmıştır ve yüzeyde metal bağlı

olduğundan dolayı gözenekli yapı gözükmemektedir. Yüzeydeki parlamalar elektronların yüzeyde tutunmasında dolayı oluşmaktadır. d) Yüzeyin EDX analizlerine bakıldığında Cu, pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir bu da metalin başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Bunun dışında görülen Na piki indirgeme işleminde kullanılan $NaBH_4$ ' ten dolayı oluşmaktadır. Ayrıca iletkenliği sağlamak için yüzey kaplamada kullanılan altın ve paladyumdan dolayı bunlara ait pikler de EDX analizinde karşımıza çıkmaktadır.

a) b)



c) d)

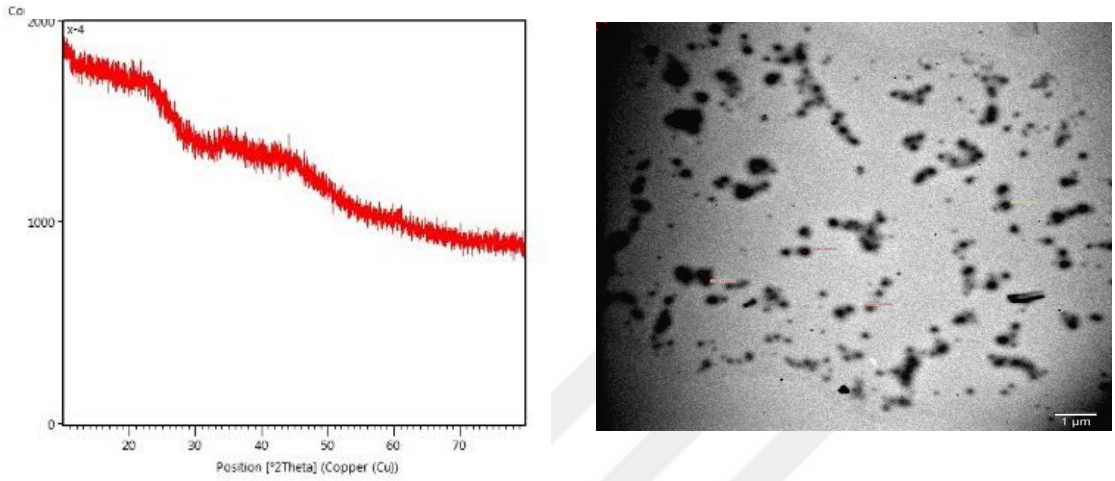


Şekil 4.5. Kobalt bağlanmış, indirgenmiş hidrojelin XRD(a), TEM(b), SEM(c), EDX(d) görüntüleri

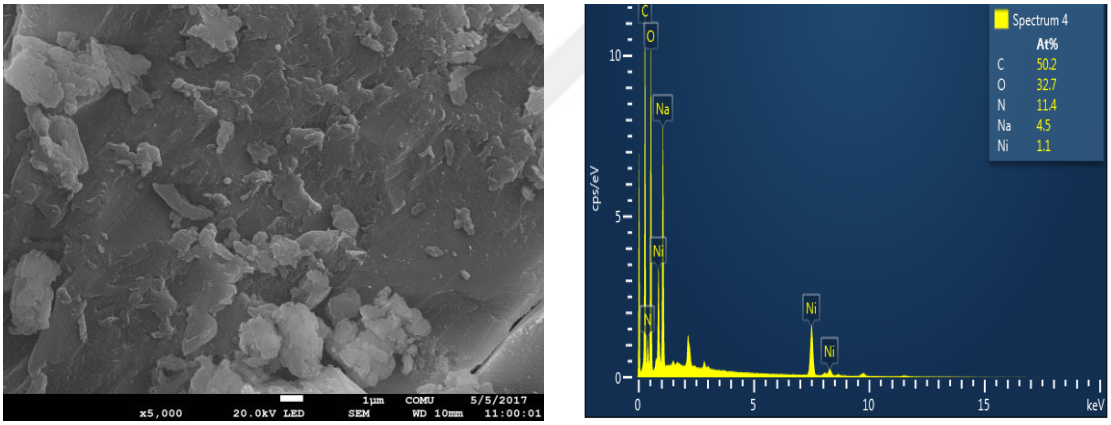
Bakırda olduğu gibi kobalt ve nikelde de katalizörlerin XRD(a) görüntüleri incelendiğinde yine 10-90 theta aralığında keskin pikler gözlenmemiştir bu da yapının kristal değil de amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Yapıda metal bağlı olduğundan dolayı

SEM(c) görüntülerinde gözenekli bir yüzey yapısı gözükmemektedir. Bakır da olduğu gibi burada da EDX(d) görüntülerindeki belirgin metal piklerinden dolayı metallerin hidrojele absorbe olduğunu kanıtlamaktadır.

a) b)



c) d)



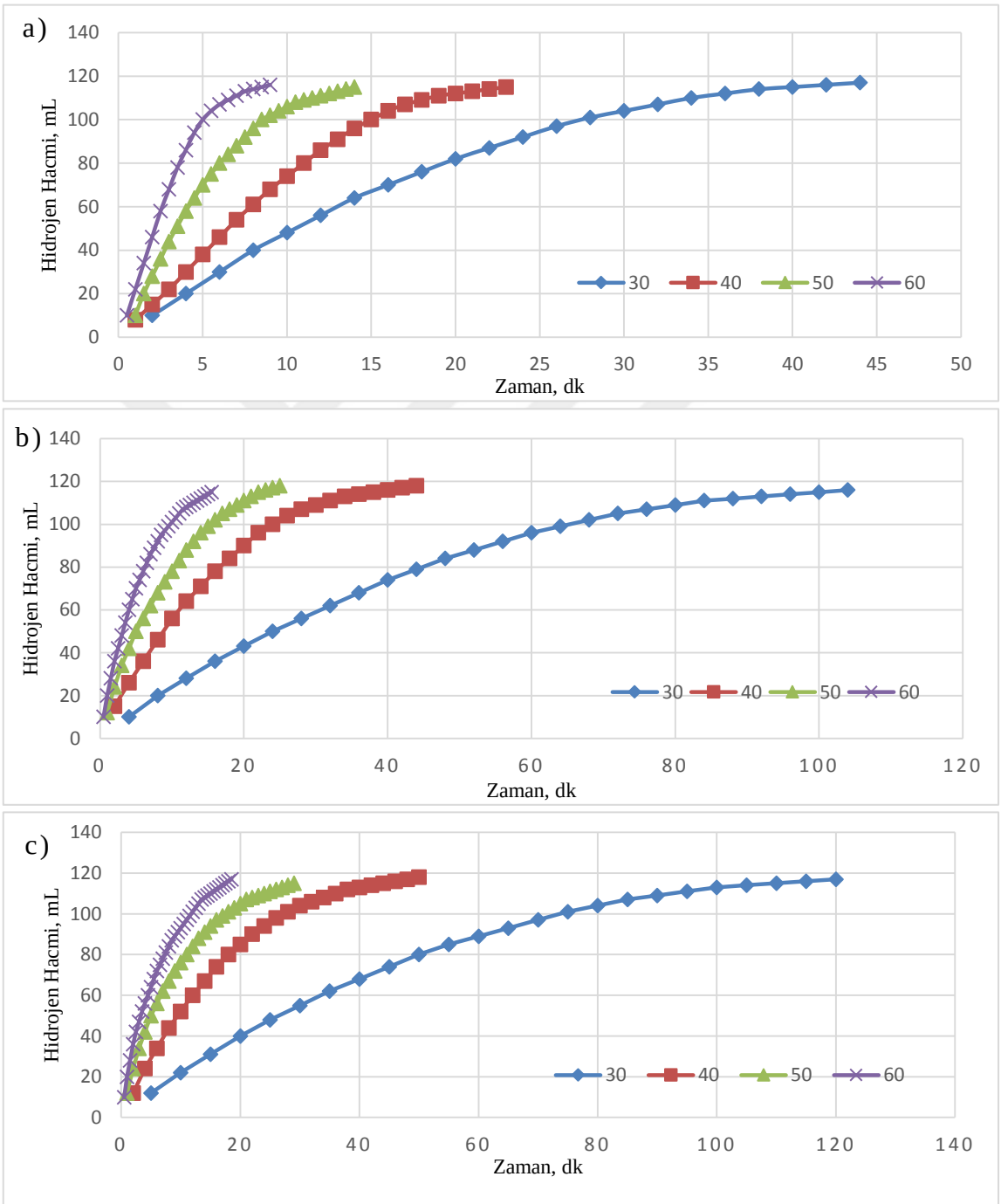
Şekil 4.6. Nikel bağlanmış, indirgenmiş hidrojelin XRD(a), TEM(b), SEM(c), EDX(d) görüntüleri

4.2. Hidrojen Üretimi

4.2.1. Bakır, Kobalt, Nikel Bağlanmış Hidrojel-Metal Katalizörü Kullanılarak Hidrojen Üretimi

En hızlı hidrojen üretimi bakır metali kullanılarak yapılan ön denemelerde görülmüştür. Teorik olarak hesaplanan 120 mL hidrojen değerine 117-118 mL' lik üretim yapılarak yaklaşık %98 oranında yüksek bir verim elde edilmiştir. Çalışmalar 1000 rpm karıştırma hızında 30 ºC, 40 ºC, 50 ºC, 60 ºC sıcaklıklarda, hidrojel miktarı değiştirilerek ve

hidrojen depo maddesi olarak kullanılan EDABB' nin miktarı değiştirilerek tekrarlanmış ve sonuçlar incelenmiştir. Şekil 4.7 de 30 ºC, 40 ºC, 50 ºC, 60 ºC sıcaklıklarda hidrojel-metal (bakır, kobalt ve nikel) katalizörlüğünde zamana karşı hidrojen üretimi grafikleri verilmektedir.

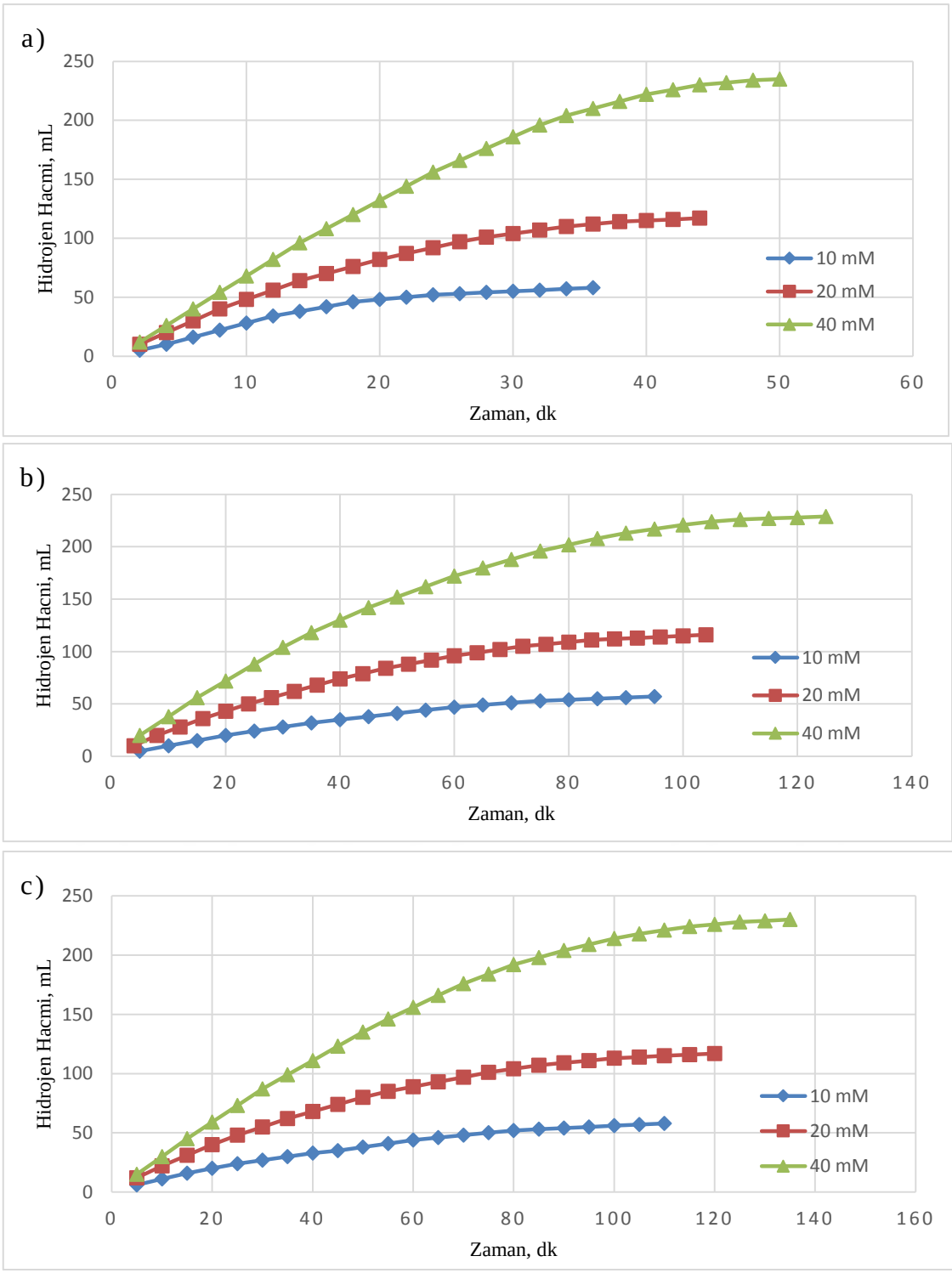


Şekil 4.7. Hidrojel-metal [a)bakır, b)kobalt, c)nikel] katalizörü eşliğinde EDABB maddesinden hidrojen üretimine sıcaklığın etkisinin incelenmesi (reaksiyon şartları: 200 mg p(akrilik asit-co-vinil imidazol) hidrojeli, 20 mM EDABB, 50 mL deiyonize su, karıştırma hızı 1000 rpm)

Şekil 4.7 incelendiğinde metal çeşitleri bakımından en hızlı üretimin bakır (Cu^0) kullanıldığı zaman elde edildiği görülmüştür. Sıcaklık bakımından tüm katalizör tiplerinde 30 ºC' den 60 ºC' ye doğru çıkıldıkça üretimin lineer şekilde hızlandığı görülmüştür. Tüm analizlerde teorik hidrojen değeri 120 mL' ye yaklaşık olarak ulaşılmıştır. Yapılan analizlerde bakır metalinden kobalt ve nikele doğru gidildikçe sabit sıcaklıklar için hidrojen üretim hızı yavaşlamıştır. Sıcaklığın 30º C' den 60ºC' ye doğru yükselmesiyle üretim hızının her hidrojel-metal katalizörü için arttığı görülmüştür. Bakır katalizörlüğünde 30ºC' de 44 dakika sürede üretim tamamlanmıştır bu üretim hızı 40ºC' de 23 dakikaya 50ºC' de 14 dakika ve 60ºC sıcaklıkta ise 9 dakikaya kadar düşmüş ve üretim hızının sıcaklığın artmasıyla belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu süreler kobalt metali için 104 dk(30ºC), 44 dk (40ºC), 25 dk (50ºC) ve 15,5 dk (60ºC) olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde nikel için de her bir sıcaklık için üretim hızları 120 dk (30ºC), 50 dk (40ºC), 29 dk (50ºC) ve 18,5 dk (60ºC) olarak belirlenmiştir. Bakırda olduğu gibi kobalt ve nikelde de sıcaklığın artmasıyla üretim hızının da arttığı görülmüştür.

Hidrojel-metal katalizörü eşliğinde hidrojen üretim hızlarının 30 ºC sıcaklık için 4,28 mL/dk (Cu^0), 1,84 mL/dk (Co^0), 1,50 mL/dk (Ni^0) olduğu tespit edilmiştir. 40ºC sıcaklıkta 6,63 mL/dk (Cu^0), 3,82 mL/dk (Co^0), 3,16 mL/dk (Ni^0) olarak hesaplanmıştır. 50ºC sıcaklık için 11,33 mL/dk (Cu^0), 6,17 mL/dk (Co^0), 5,38 mL/dk (Ni^0) ve 60 ºC sıcaklıkta ise bu değerler 17,14 mL/dk (Cu^0), 9,23 mL/dk (Co^0), 8,24 mL/dk (Ni^0) olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak hidrojel destekli metal katalizörlerin aktivitelerini sıcaklık bakımından karşılaştırdığımızda $Cu^0 > Co^0 > Ni^0$ şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Hidrojen depo materyali olan EDABB maddesinin derişiminin etkisini incelemek için sabit sıcaklıkta (30 ºC) katalizör miktarı değiştirilmeden (200 mg) sadece EDABB konsantrasyonu değiştirilerek hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. 50 mL deiyonize su içerisinde 10mM, 20 mM ve 40 mM olmak üzere 3 farklı derişim kullanılarak hidrojen gazı üretimi yapılmıştır.

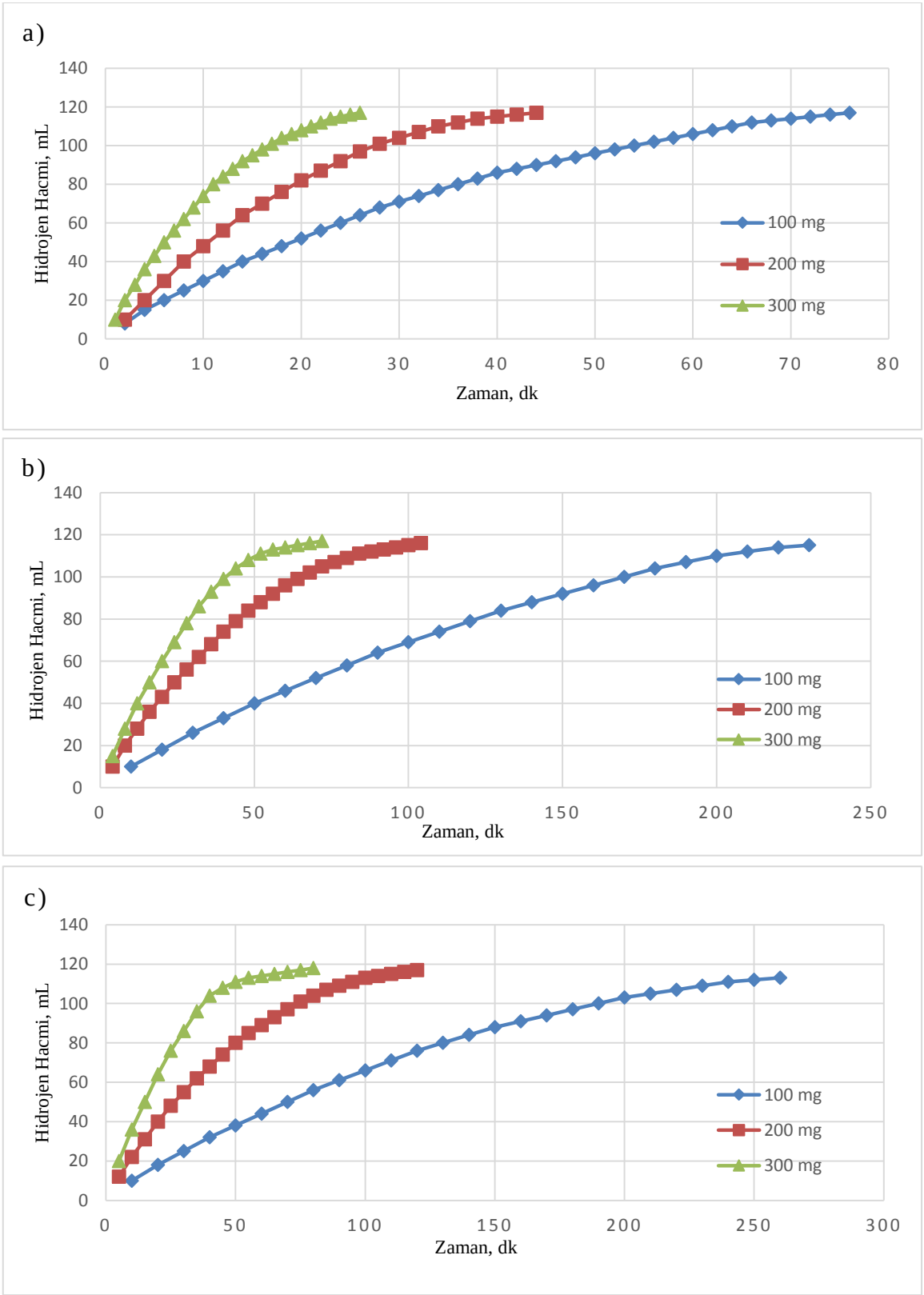


Şekil 4.8. Bakır(a), kobalt(b), nikel(c) katalizörleri eşliğinde depo maddesi olarak kullanılan EDABB' nin derişiminin hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi (reaksiyon şartları: sıcaklık 30 ºC, hidrojel miktarı 200 mg, 50 mL deiyonize su, karıştırma hızı 1000 rpm)

Şekil 4.8 incelendiğinde sabit sıcaklıkta (30 ºC) 1000 rpm karıştırma hızında 200 mg hidrojel kullanılarak gerçekleştirilen hidrojen üretiminde EDABB maddesinin derişiminin değişmesiyle (10 mM, 20 mM, 40 mM) açığa çıkan hidrojen miktarının da derişimle lineer

olarak arttığı gözlemlenmiştir. Derişimin yarıya düşürülmesiyle açığa çıkan hidrojen miktarı da yarıya düşerken derişimin 2 katına çıkarılmasıyla üretilen hidrojen de aynı oranda 2 katına çıktığı görülmüştür bunun yanında süre çok fazla değişmemiştir. Sonuçlara baktığımızda bakır için 10 mM EDABB kullanıldığında 58 mL hidrojen üretimi 36 dk süre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu üretim 20 mM EDABB için 117 mL (44 dk) ve 40 mM için 235 mL(50 dk) olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kobalt metali kullanıldığında 10 mM EDABB için 57 mL(95 dk), 20 mM için 116 mL(104 dk) ve 40 mM için 229 mL(125 dk) olarak bulunmuştur. Nikel metali kullanıldığında ise bu rakamlar 10 mM EDABB için 58 ml (110 dk), 20 mM için 117 mL (120 dk) ve 40 mM EDABB için 230 mL (135 dk) olarak belirlenmiştir. Çalışmalar sonunda hesaplanan teorik hidrojen değerine ulaşılmış ve %95-96 oranında bir verim elde edilmiştir. Burada hidrojen depo maddesinin derişiminin üretimi doğrudan etkilediği sonucuna varılmıştır.

Hidrojel-katalizör miktarının hidrojen üretimine etkisini incelemek için 3 farklı jel miktarı kullanılarak (100 mg, 200 mg, 300 mg) üretim gerçekleştirilmiştir. Burada sıcaklık 30 ^{o}C ve depo maddesi olan EDABB miktarı ise 20 mM olarak sabit tutulmuştur. Hidrojen üretimine ait grafikler şekil 4.9’ da verilmektedir.



Şekil 4.9. EDABB maddesinden hidrojen üretiminde hidrojel-katalizör miktarının değişiminin üretime etkisinin incelenmesi (reaksiyon şartları: sıcaklık 30 ºC, EDABB miktarı 20 mM, 50 mL deiyonize su, karıştırma hızı: 1000 rpm)(a: bakır; b: kobalt; c: nikel)

Şekil 4.9 incelendiğinde sabit sıcaklıkta (30 ºC) 1000 rpm karıştırma hızında 20 mM EDABB kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Burada hidrojel-katalizör miktarı değiştirilerek katalizör miktarının hidrojen üretimine etkisi incelenmiştir. Bunun için 100, 200 ve 300 mg olmak üzere 3 farklı miktarda katalizör kullanılarak işlem yapılmıştır. Cu^0 metalinde 100 mg hidrojel kullanıldığında üretim 76 dk sürede tamamlanırken 200 mg hidrojel kullanıldığında bu rakam 44 dakikaya düşmüştür. 300 mg kullanıldığında ise 26 dk gibi kısa bir sürede tamamlanmıştır. Co^0 katalizörlüğünde bu değerler 230 dk (100 mg), 104 dk (200 mg), 72 dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Ni^0 katalizörlüğünde ise 260 dk (100 mg), 120 dk (200 mg), 80 dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Hidrojel-Cu^0 katalizörü için hidrojen üretim hızları 1,72 mL/dk (100 mg), 3,34 mL/dk (200 mg), 5,58 mL/dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Hidrojel-Co^0 katalizörü için 0,58 mL/dk (100 mg), 1,32 mL/dk (200 mg), 2,47 mL/dk (300 mg) olarak belirlenmiştir. Hidrojel-Ni^0 katalizörü için ise 0,48 mL/dk (100 mg), 1,13 mL/dk (200 mg), 2,23 mL/dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Her katalizör çeşidi ve miktarı için teorik hesaplanan hidrojen miktarına göre %96-97 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. Hidrojel-metal konsantrasyonunun artmasıyla üretim hızının da lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Diğer parametre değişimlerinde olduğu gibi hidrojel-katalizör miktarı değişiminde de en hızlı üretim bakır kullanıldığında gerçekleştirilmiştir. Aktivite bakımından bakıldığında $Cu^0 > Co^0 > Ni^0$ olduğu sonucuna varılmıştır.

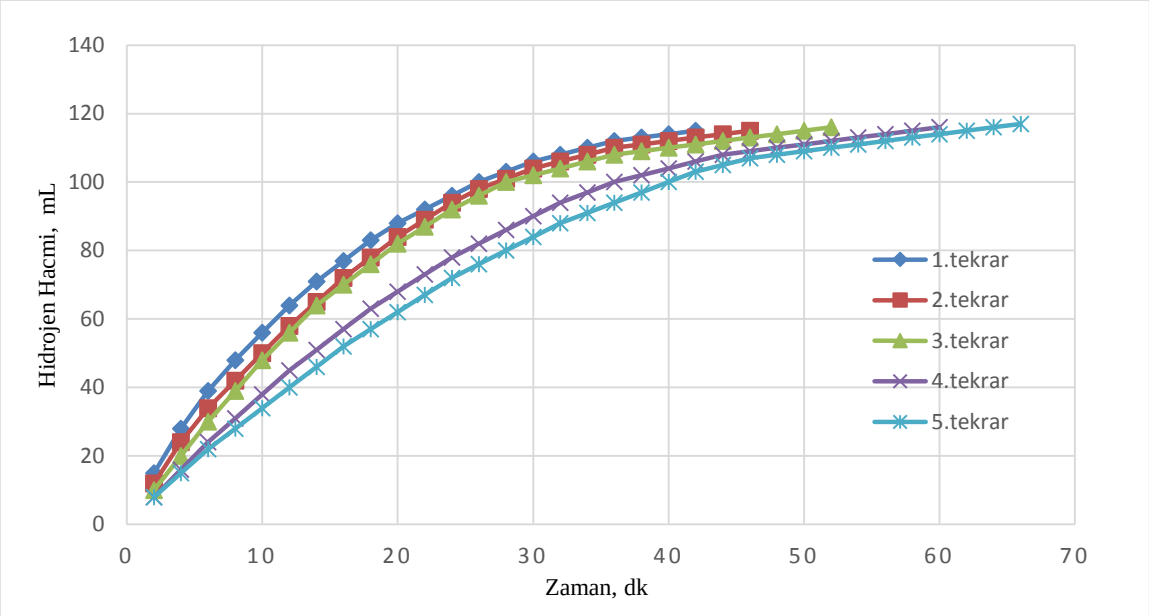
4.2.2. Katalizör Aktivitesinin Zamanla Değişiminin İncelenmesi

Katalizör aktivitesinin zamanla değişip değişmediğinin test edilmesi için hazırlanan hidrojel-bakır katalizörleri sodyum borhidrür ile indirgendikten sonra 10 gün bekletilmiştir ve hidrojen üretim işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda 106 mL hidrojen üretilmiş ve %90 gibi bir verim elde edilmiştir. Süre olarak işlem yavaşlamamış ve hızlanmamıştır aynı gün yapılan üretimle 10 gün bekletilip bu süre sonunda yapılan üretim için harcanan süreler değişmemiştir. Sadece üretilen hidrojenin miktarında küçük bir azalma gözlemlenmiştir. Burada üretilen hidrojen miktarındaki azalmanın sebebi 10 gün bekletilen hidrojel-Cu^0 katalizöründe hidrojel ağ içerisinde absorbe olmuş bakır metalinin oksidasyonu sonucu aktifliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.3. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Tekrar kullanılabilirlik açısından bakır metali katalizörlüğünde 30 ºC' de 20 mM EDABB depo materyali ile aynı hidrojel-bakır katalizörü kullanılarak ard arda 5 tekrar ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara ait grafik şekil 4.10' da verilmektedir.

Şekil 4.10 incelendiğinde hidrojel-Cu^0 katalizörünün tekrar eden kullanımında hidrojen üretim miktarlarında bir değişme gözlenmemiş fakat hidrojen üretim sürelerinde bir uzama gözlenmiştir. Yapılan 5 tekrar için üretim hızları sırasıyla 3,37 mL/dk, 3,17 mL/dk, 2,86 mL/dk, 2,68 mL/dk, 2,38 mL/dk olarak bulunmuştur. Bu veriler katalizörün bir ömrünün olduğunu fakat tekrar kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Burada katalizörün aktifliğinin azalmasının sebebi kullanılan metaldeki oksitlenmeden ve tekrar eden kullanımda katalizör yüzeyinde sodyum metaborat ($NaBO_2$) birikmesinden dolayı oluşmaktadır.



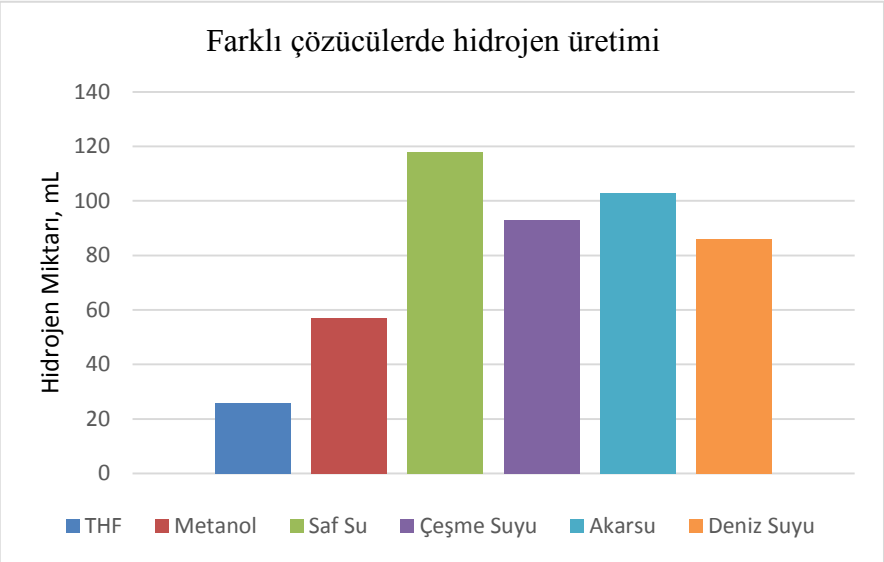
Şekil 4.10. Bakır metali katalizörlüğünde EDABB' den hidrojen üretimi için katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi (reaksiyon şartları: 30 ºC, 50 mL deiyonize su, 20 mM EDABB, 1000 rpm)

4.2.4. Tepkime Ortamının Hidrojen Üretimine Etkisinin İncelenmesi

Tepkime ortamının üretime etkisini incelemek için kullanılan deiyonize su yerine farklı çözücüler kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depo maddesi olarak yine 20 mM EDABB kullanılmıştır. Üretim 30 ºC sıcaklıkta ve bakır metali katalizörlüğünde 1000 rpm' de gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak deiyonize sudan farklı olarak THF, metanol, çeşme suyu, akarsu ve deniz suyu kullanılmıştır. Çalışmalara ait grafik ve çizelge aşağıda verilmektedir.

Çözücü	Hidrojen Miktarı, mL
THF	26
Metanol	57
Saf Su	**118**
Çeşme Suyu	93
Akarsu	103
Deniz Suyu	86

Çizelge 4.2. Farklı çözücülerin hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi



Şekil 4.11. Farklı çözücülerde hidrojen üretim oranı

Şekil 4.11 incelendiğinde en verimli üretimin saf su kullanıldığında gerçekleştiği görülmüştür. THF ve metanol kullanıldığında düşük bir verim elde edilmiştir. THF ile %22 (26mL) ve metanol ile %48 (57 mL) verim elde edilmiştir. Bu sonucun sebebi EDABB ile hidrojen üretiminde açığa çıkan hidrojenin 4 te 3' lük kısmının sudan gelmesinden dolayıdır. Bunun yanında çeşme suyu için %77,5 (93 mL), akarsu için %86 (103 mL) ve deniz suyu için de %72 (86 mL) verim elde edilmiştir. Bu rakamlar verim için çok düşük olmasa da bu çözücülerdeki çözünen iyonlar katalizörün aktivitesini azalttığından dolayı üretilen hidrojen miktarları azalmış ve verimde düşme gözlenmiştir.

4.3. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

Aktivasyon parametrelerin için öncelikle 3 metal katalizörü ile 4 farklı sıcaklıktaki hidrojen üretimi için hız sabitleri hesaplanmış ve bulunan hız sabitleri kullanılarak Ea, ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. Hız sabitleri çizelge 4.3 te verilmiştir.

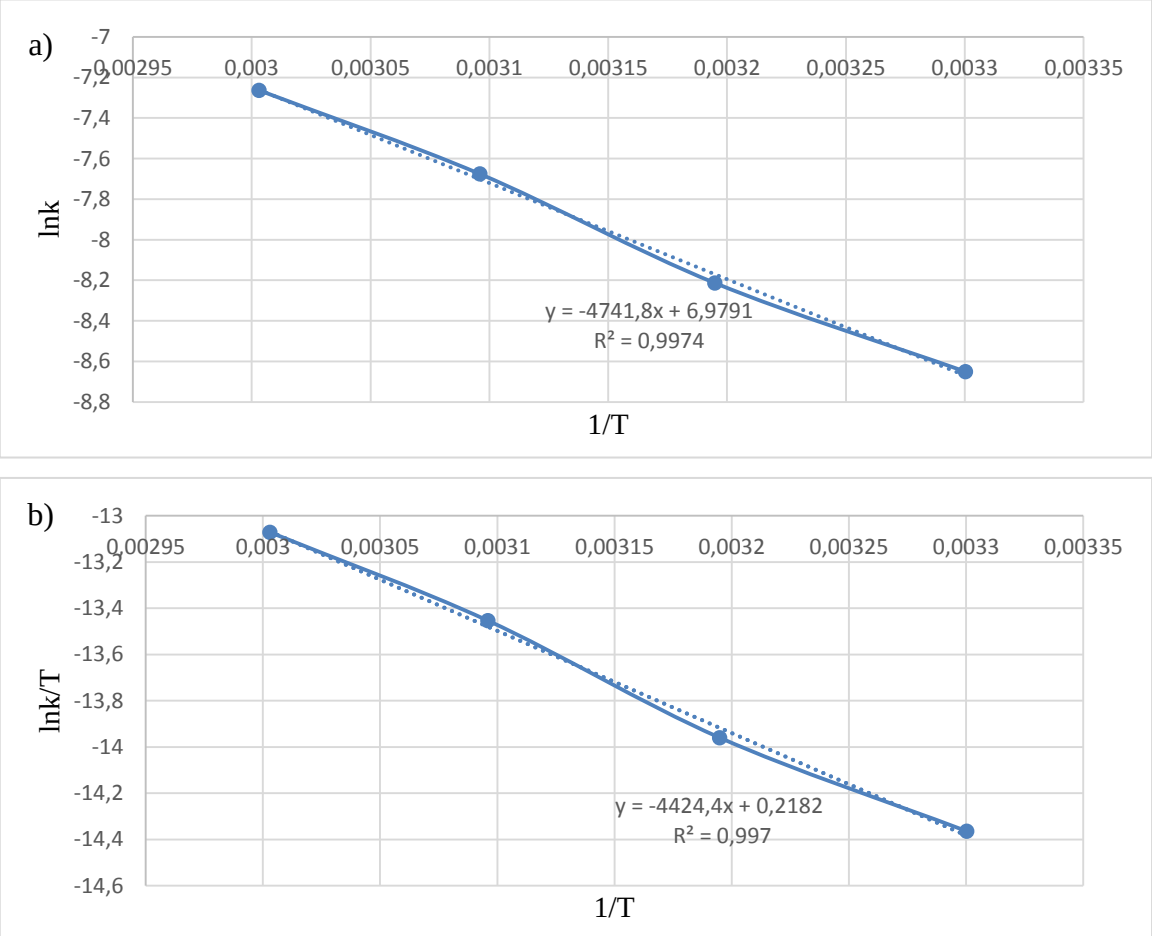
Çizelge 4.3. 4 farklı sıcaklıkta bakır, kobalt ve nikele ait hız sabiti değerleri

Sıcaklık	Hız sabitleri (mol dk^{-1})		
(ºC)	Cu^0	Co^0	Ni^0
30	$1{,}75x10^{-4}$	$7{,}53x10^{-5}$	$6{,}14x10^{-5}$
40	$2{,}71x10^{-4}$	$1{,}56x10^{-4}$	$1{,}29x10^{-4}$
50	$4{,}64x10^{-4}$	$2{,}52x10^{-4}$	$2{,}20x10^{-4}$
60	$7{,}01x10^{-4}$	$3{,}78x10^{-4}$	$3{,}37x10^{-4}$

Hız sabitleri kullanılarak lnk-1/T ve lnk/T-1/T grafikleri çizilmiş ve her bir metal katalizörü için aşağıdaki eşitlikler kullanılarak aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

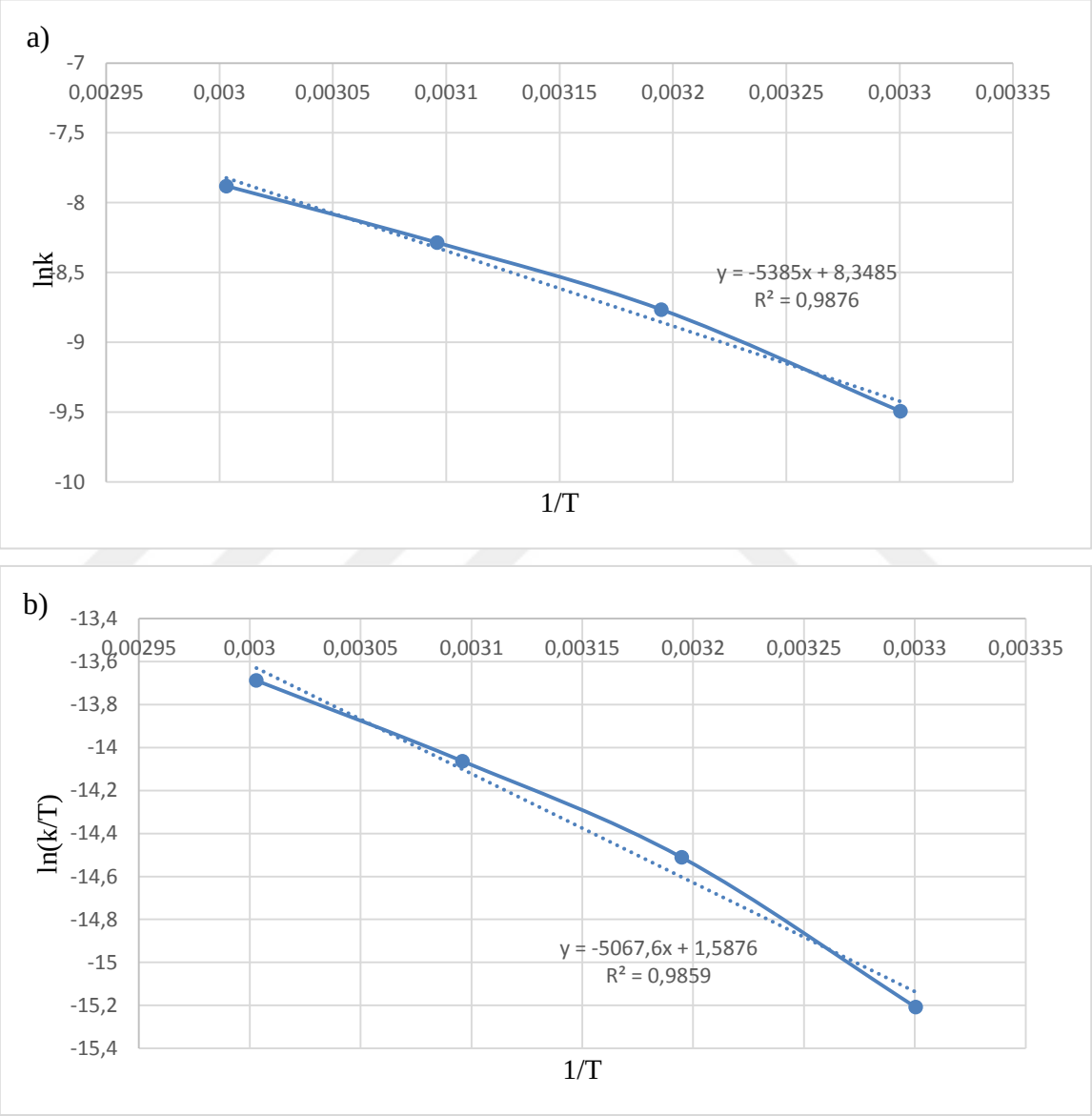
$$lnk = lnA - \left(\frac{Ea}{RT}\right)$$

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



Şekil 4.12. Hidrojel-Cu^0 katalizörü ile EDABB hidrolizi a)lnk-1/T grafiği (Arrhenius eşitliği) ve b)ln(k/T)-1/T grafiği (Eyring eşitliği)

Elde edilen veriler kullanılarak hidrojel-Cu^0 katalizörlüğünde EDABB ile hidrojen üretimi için aktivasyon enerjisi Ea: 39,42 $kJmol^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi sırasıyla $\Delta H^{\#}$: 36,78 kJ mol^{-1}, $\Delta S^{\#}$: -195,74 j mol^{-1} K^{-1} olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kobalt için de hız sabitleri kullanılarak lnk-1/T ve lnk/T-1/T grafikleri çizilerek kobalt için aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır. Grafikler Şekil 4.13'te verilmiştir.

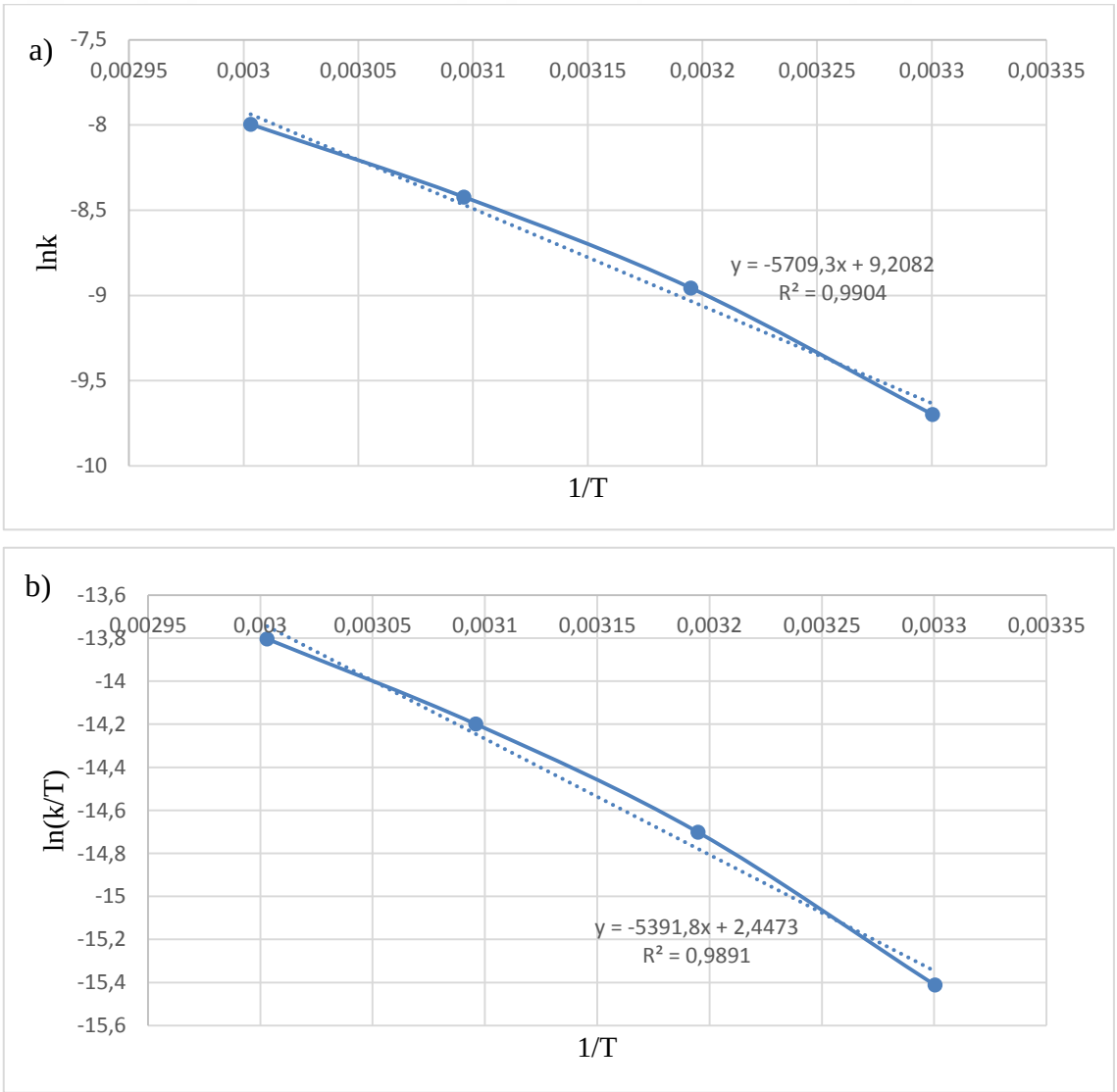


Şekil 4.13. Hidrojel-Co^0 katalizörü ile EDABB hidrolizi a)lnk-1/T grafiği (Arrhenius eşitliği) ve b)ln(k/T)-1/T grafiği (Eyring eşitliği)

Hidrojel-Co^0 katalizörlüğünde EDABB hidrolizi ile hidrojen üretimi için grafikler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmış aktivasyon enerjisi Ea: 44,77 $kJmol^{-1}$ olarak

bulunmuştur. Eyring eşitliği kullanılarak aktivasyon entalpisi $\Delta H^{\#}$: 42,13 $kJmol^{-1}$ ve aktivasyon entropisi $\Delta S^{\#}$: -184,35 j mol^{-1} K^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kobalt ve bakır için hesaplanan aktivasyon parametreleri karşılaştırıldığında bakır için hesaplanan reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve tepkime entalpisinin kobalta göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sayısal veriler kullanılarak bakır katalizörlüğüdeki reaksiyonun daha yüksek kinetik kararlılığa sahip olduğunu ve reaksiyon hızının da buna bağlı olarak kobalt katalizörlüğündeki reaksiyona göre daha hızlı olmasını kanıtlamaktadır.

Son olarak nikel için hız sabitleri kullanılarak lnk-1/T ve lnk/T-1/T grafikleri çizilmiş ve nikel kullanıldığında yapılan hidrojen üretimi için aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır. Grafikler Şekil 4.14' te verilmektedir.



Şekil 4.14. Hidrojel-Ni^0 katalizörü ile EDABB hidrolizi a)lnk-1/T grafiği (Arrhenius eşitliği) ve b)ln(k/T)-1/T grafiği (Eyring eşitliği)

Şekil 4.14’ teki grafikler kullanılarak nikel kullanıldığında yapılan hidrojen üretimi için aktivasyon parametreleri hesaplanmış ve aktivasyon enerjisi Ea: 47,48 $kJmol^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aynı şekilde diğer aktivasyon parametreleri de hesaplanmış ve aktivasyon entalpisi $\Delta H^{\#}$: 44,83 $kJmol^{-1}$ aktivasyon entropisi $\Delta S^{\#}$: -177,20 j mol^{-1} K^{-1} olarak bulunmuştur. Her bir metal için hesaplanan aktivasyon parametreleri çizelge 4.4’ te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Bakır, kobalt ve nikel için hesaplanan aktivasyon parametreleri

	Ea ($kJmol^{-1}$)	**$\Delta H^{\#}$ ($kJmol^{-1}$)**	**$\Delta S^{\#}$ (j mol^{-1} K^{-1})**
Hidrojel-Cu^0	39,42	36,78	-195,74
Hidrojel-Co^0	44,77	42,13	-184,35
Hidrojel-Ni^0	47,48	44,83	-177,20

Sonuç olarak aktivasyon parametreleri kıyaslandığında bakır katalizörlüğündeki reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan en düşük enerji olan aktivasyon enerjisi ve tepkime entalpisi kobalt ve nikel kullanıldığında elde edilen verilere göre daha düşük bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak bakır kullanıldığında gerçekleşen reaksiyonun, kobalt ve nikel kullanıldığı sıradaki reaksiyonlara göre daha yüksek kinetik kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Reaksiyon hızının da bu kinetik kararlılığa bağlı olarak kobalt ve nikel katalizörlüğündeki reaksiyona göre daha hızlı olmasını açıklamaktadır.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında hidrojen taşıyıcı bir özelliği olan EDABB maddesi sentezlenmiş ve bu depo maddesinden hidrojen üretimi çeşitli parametreler incelenerek optimum koşullar araştırılmıştır.

Hidrojen üretimi için kullanılacak metal katalizörlerini desteklemek için p(akrilik asit-co-vinil imidazol) hidrojelleri sentezlenerek hidrojel ağ yapılarında Cu, Ni, Co nanopartiküller oluşturulmuştur. Daha sonra hidrojen depo materyalinin konsantrasyonu, katalizör için kullanılan metalin çeşidi ve konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör aktivitesi gibi çeşitli parametreler test edilerek hidrojen üretimi için en uygun koşullar belirlenmiştir. Hazırlanan hidrojel ağ yapılarındaki metal nanopartiküllerin (SEM), (TEM) ve (XRD) analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır.

Hazırlanan hidrojellerin pH=2, pH=7 ve pH=12 gibi farklı pH değerlerine sahip çözeltilerdeki şişme oranlarına bakılmıştır. Bu işlem sonucunda en iyi şişmenin bazik ortamda yani pH=12' de gerçekleştiği gözlenmiştir. Daha iyi metal tutması için jeller metal bağlanmadan önce pH 12 değerinde bir çözelti içerişinde şişmeye bırakılmıştır.

XRD analizleri sonucunda hidrojeller kristal yapıda değil amorf yapıda olduğundan dolayı keskin pikler gözlenmemiştir. TEM görüntülerini incelediğimizde metal parçacıkların boyutlarının 150 nm civarında olduğu görülmektedir. SEM ve EDX görüntülerine baktığımızda ise yüzey yapısı içinde incelendiğinde verilen piklerden metallerin başarılı bir şekilde bağlandığı görülmektedir. Metal tutmamış olan hidrojelin SEM görüntülerine bakıldığında metal absorbe olmadığından dolayı su içerisinde şişmiş olan hidrojelin içerisindeki su çekildiğinde gözenekli bir yapı görülmektedir. Şişmeye bırakılıp metal bağlanan hidrojellerde ise gözenekli bir yapı görülmemektedir.

Hazırlanan katalizörler ile 50 mL 20 mM (0,0878g) EDABB ile 30 ºC' de 1000 rpm karıştırma hızındaki reaksiyon koşullarında hidrojen üretimleri gözlenmiştir. İlk parametre olarak her bir metal için 4 farklı sıcaklıkta (30 ºC, 40 ºC, 50 ºC, 60 ºC) üretim yapılmış ve her bir metal için sıcaklık arttıkça üretim hızının da sıcaklıkla lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Bunun yanında her bir sıcaklık değeri için en hızlı üretimin bakır katalizörlüğünde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 30º C' den 60ºC' ye doğru yükselmesiyle ise üretim hızının her hidrojel-metal katalizörü için arttığı görülmüştür. Bakır katalizörlüğünde 30ºC' de 44 dakika sürede üretim tamamlanmıştır. Bu üretim hızı 40ºC' de 23 dakikaya 50ºC' de 14 dakika ve 60ºC sıcaklıkta ise 9 dakikaya kadar düşmüş ve üretim

hızının sıcaklığın artmasıyla belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu veriler kobalt metali için 104 dk(30^{o}C), 44 dk (40^{o}C), 25 dk (50^{o}C) ve 15,5 dk (60^{o}C) olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde nikel için de her bir sıcaklık için reaksiyonun tamamlanma süresi 120 dk (30^{o}C), 50 dk (40^{o}C), 29 dk (50^{o}C) ve 18,5 dk (60^{o}C) olarak belirlenmiştir. Bakırda olduğu gibi kobalt ve nikelde de sıcaklığın artmasıyla üretim hızının da arttığı görülmüştür.

Hidrojen üretim hızlarının 30 ^{o}C sıcaklık için 4,28 mL/dk (Cu^0), 1,84 mL/dk (Co^0), 1,50 mL/dk (Ni^0) olduğu bulunmuştur. 40^{o}C sıcaklıkta 6,63 mL/dk (Cu^0), 3,82 mL/dk (Co^0), 3,16 mL/dk (Ni^0) olarak hesaplanmıştır. 50^{o}C sıcaklık için 11,33 mL/dk (Cu^0), 6,17 mL/dk (Co^0), 5,38 mL/dk (Ni^0) ve 60 ^{o}C sıcaklıkta ise bu değerler 17,14 mL/dk (Cu^0), 9,23 mL/dk (Co^0), 8,24 mL/dk (Ni^0) olduğu belirlenmiştir.. Bu bağlamda p(akrilik asit-co-vinil imidazol) destekli metal katalizörlerin sıcaklık bakımından aktivitelerini karşılaştırdığımızda Cu^0 > Co^0 > Ni^0 şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Diğer parametre olarak sıcaklık sabit tutulmuş (30 ^{o}C) ve hidrojen depo maddesi olan EDABB' nin konsantrasyonu değiştirilmiştir. 3 farklı derişimde EDABB (10 mM, 20 mM, 40 mM) ile üretim gerçekleştirilmiş ve hidrojen depo maddesinin miktarının değişmesiyle üretilen hidrojenin miktarının da lineer olarak değiştiği sürenin ise 3 derişim içinde birbirine yakın olduğu sadece metaller değiştiğinde farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Sonuçlara baktığımızda bakır için 10 mM EDABB kullanıldığında 58 mL hidrojen üretimi 36 dk süre içerisinde gerçekleşmiştir. Bu üretim 20 mM EDABB için kullanıldığında 117 mL (44 dk) ve 40 mM için ise 235 mL(50 dk) olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kobalt metali katalizörlüğünde 10 mM EDABB için 57 mL(95 dk), 20 mM için 116 mL(104 dk) ve 40 mM için 229 mL(125 dk) olarak bulunmuştur. Nikel metali katalizörlüğünde ise bu rakamlar 10 mM EDABB için 58 ml (110 dk), 20 mM için 117 mL (120 dk) ve 40 mM EDABB için 230 mL (135 dk) olarak belirlenmiştir. Çalışmalar sonunda hesaplanan teorik hidrojen değerine ulaşılmış ve %95-96 oranında bir verim elde edilmiştir. Burada hidrojen depo maddesinin konsantrasyonunun üretimi doğrudan etkilediği sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde burada da en hızlı üretimin bakır kullanıldığında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Diğer bir parametre olarak sıcaklık sabit tutulmuş (30 ^{o}C), EDABB 20 mM olarak alınmıştır ve kullanılan hidrojel-metal katalizör konsantrasyonu değiştirilerek üretim gerçekleştirilmiştir. 100 mg, 200 mg ve 300 mg olacak şekilde her bir metal için 3 farklı değerde hidrojel-metal katalizörü kullanılmıştır. Burada da katalizör miktarın artmasıyla üretimin hızının belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Sonuçlara baktığımızda Cu^0 metalinde 100 mg hidrojel kullanıldığında üretim 76 dk sürede tamamlanırken 200 mg hidrojel kullanıldığında bu rakam 44 dakikaya düşmüştür. 300 mg kullanıldığında ise 26

dakikada tamamlanmıştır. Co^0 katalizörlüğünde bu değerler 230 dk (100 mg), 104 dk (200 mg), 72 dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Ni^0 katalizörlüğünde ise 260 dk (100 mg), 120 dk (200 mg), 80 dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Hidrojel-Cu^0 katalizörü için hidrojen üretim hızları 1,72 mL/dk (100 mg), 3,34 mL/dk (200 mg), 5,58 mL/dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Hidrojel-Co^0 katalizörü için 0,58 mL/dk (100 mg), 1,32 mL/dk (200 mg), 2,47 mL/dk (300 mg) olarak bulunmuştur. Hidrojel-Ni^0 katalizörü için ise 0,48 mL/dk (100 mg), 1,13 mL/dk (200 mg), 2,23 mL/dk (300 mg) olarak belirlenmiştir. Her katalizör çeşidi ve miktarı için teorik hesaplanan hidrojen miktarına göre %96-97 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. Hidrojel-metal katalizör konsantrasyonunun artmasıyla üretim hızının da lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Diğer parametre değişimlerinde olduğu gibi hidrojel-katalizör konsantrasyonu değişiminde de en hızlı üretim bakır kullanıldığında gerçekleştirilmiştir. Aktivite bakımından bakıldığında $Cu^0 > Co^0 > Ni^0$ olduğu sonucuna varılmıştır.

Bir başka parametre olarak katalizör aktivitesinin zamanla değişiminin incelenmesi için hazırlanan hidrojel-bakır katalizörleri $NaBH_4$ ile indirgendikten sonra 10 gün süre bekletilmiş ve hidrojen üretimi yapılmıştır. İşlem sonunda 106 mL hidrojen üretilmiş ve teorik hidrojen miktarına göre %90 gibi bir verim elde edilmiştir. Süre olarak işlem yavaşlamamış veya hızlanmamıştır ilk gün yapılan üretimle 10 gün bekletilip bu süre sonunda yapılan üretim için harcanan süreler değişmemiş, sadece üretilen hidrojenin miktarında küçük bir azalma gözlemlenmiştir. Hidrojen miktarındaki azalmanın sebebi 10 gün bekletilen hidrojel-Cu^0 katalizöründeki bakır metalinin oksidasyonu sonucu aktifliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik açısından incelenmesi için bakır metali katalizörlüğünde 30 ºC' de 20 mM EDABB kullanılarak 1000 rpm' de ard arda 5 tekrar ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojel-Cu^0 katalizörünün 5 kez kullanılmasıyla üretilen hidrojen miktarlarında bir değişme gözlenmemiş fakat hidrojen üretim sürelerinde bir uzama gözlenmiştir. 5 tekrar için üretim hızları sırasıyla 3,37 mL/dk, 3,17 mL/dk, 2,86 mL/dk, 2,68 mL/dk, 2,38 mL/dk olarak bulunmuştur. Bu veriler katalizörün bir ömrü olduğunu ancak tekrar kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Burada katalizörün aktifliğinin azalmasının sebebi kullanılan metaldeki oksitlenmeden ve tekrar eden kullanımda katalizör yüzeyinde sodyum metaborat ($NaBO_2$) birikmesinden dolayı oluşmaktadır. Burada metal bağlı olan hidrojeller asit içerisine bırakılırsa okside olan metal hidrojelden ayrılır ve hidrojelleri tekrar metal çözeltisine atarak defalarca kullanabiliriz.

Çözücü ortamının hidrojen üretimine etkisini incelemek için 30 ºC sıcaklıkta ve bakır metali katalizörlüğünde 20 mM EDABB kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çözücü olarak deiyonize sudan farklı olarak THF, metanol, çeşme suyu, akarsu ve deniz suyu kullanılmıştır. Sonuç olarak THF ve metanol kullanıldığında düşük bir verim elde edilmiştir. THF ile %22 (26mL) ve metanol ile %48 (57 mL) verim elde edilmiştir. Bu sonucun sebebi EDABB ile hidrojen üretiminde açığa çıkan hidrojenin 4 te 1'lik kısmının EDABB' den, 4 te 3' lük kısmının ise sudan gelmesinden dolayıdır. Metanolden de bir miktar hidrojen gelmesinden dolayı metanoldeki verim THF' ye daha yüksektir. Bunun yanında çeşme suyu için %77,5 (93 mL), akarsu için %86 (103 mL) ve deniz suyu için de %72 (86 mL) verim elde edilmiştir. Bu veriler çok düşük olmasa da bu çözücülerdeki çözünen iyonlar katalizörün aktivitesinin azalttığından dolayı üretilen hidrojen miktarları da azalmış ve verimde düşme gözlenmiştir.

Son olarak aktivasyon parametreleri hesaplanmış bakır katalizörlüğündeki reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve tepkime entalpisinin (Ea: 39,42 kJ mol^{-1}, $\Delta H^{\#}$: 36,78 kJ mol^{-1}) kobalt (Ea: 44,77 kJ mol^{-1}, $\Delta H^{\#}$: 42,13 kJ mol^{-1}) ve nikel (Ea: 47,48 kJ mol^{-1}, $\Delta H^{\#}$: 44,83 kJ mol^{-1}) kullanıldığında elde edilen verilere göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak bakır katalizörü kullanıldığında gerçekleşen reaksiyonun, kobalt ve nikel kullanıldığı sıradaki reaksiyonlara göre daha yüksek kinetik kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Reaksiyon hızının da bu kinetik kararlılığa bağlı olarak kobalt ve nikel katalizörlüğündeki reaksiyona göre daha hızlı olmasını açıklamaktadır.

KAYNAKLAR

Akbayrak S., Ozkar S., 2012. Ruthenium (0) Nanoparticles Supported on Multiwalled Carbon Nanotube As Highly Active Catalyst for Hydrogen Generation from Ammonia-Borane, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4: 6302-6310.

Atılgan I., 1999. Hidrojen Enerjisi ve Uygulama Alanları. 14-1: 17-30.

Aziza W.B., Petit J.F., Demirci U.B., Xu Q., Miele P., 2014. Bimetallic Nickel-Based Nanocatalysts for Hydrogen Generation From Aqueous Hydrazine Borane: Investigation of Iron, Cobalt and Palladium As The Second Metal, International Journal of Hydrogen Energy, 39: 16916-16926.

Barbir F., 2005. PEM Fuel Cells: Theory and Practise Sustainable World Series, Elsevier Acedemic Press.

Bayraktar İ., 2013. Manyetik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsropsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Adnan Menderes Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı.

Bragi A., Thorsteinn I.S., 2000. Iceland a Future Hydrogen Economy, International Journal of Hydrogen Energy, 25: 389-394.

Brown L.F., 2001. A Comperative Study of Fuels for On-Board Hydrogen Production for Fuel-Cell Powered Automobiles, International Journal of Hydrogen Energy, 26: 381-397.

Burg A.B., Randolph Carl L. JR., 1951. Disproportionation Reactions of the Dimethylaminoboron Hydrides. J. Am. Chem. Soc. 21:953.

Campanati M., Fornasari G., Vaccari A., 2003. Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts Today, 75: 299-314.

Davis F.J., 2004. Polymer Chemistry, The School of Chemistry The University of Reading, UK.

Durbin D.J., Malardier C., 2013. Review of Hydrogen Storage Techniques for On Board Vehicle Applications, International Journal of Hydrogen Energy, 38: 14595-14617.

Dutta S., 2014. A Review on Production, Storage of Hydrogen and Its Utilization As an Energy Resource, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1148-1156.

Evcin A., 2017. Polimer Malzemeler, Afyon Kocatepe Üniversitesi.

Garner C.M., 2000. The Synthesis of a Super Absorbent Polymer, Modular Laboratory Program in Chemistry, 739, Baylor Unıversity.

Gavrilyuk A., 2013. Hydrogen Energy for Beginners, Pan Stanford Publishing, 10: p:155-224.

Gils P.S., Ray D., Mohanta G.P., Manavalan R., Sahoo P.K., 2009. Designing of New Acrylic Based Macropoprous Superabsorbent Polymer Hydrogel and Its Suitability for Drug Delivery, Int. J. Pharm.Sci., 1: 43-54.

Grop G.R., 1990. Implementation of a Standardized World Hydrogen System, Hydrogen Energy Progress VIII, Cilt 1, Editör: Veziroğlu, T.N. ve Takahashi, P.K., Pergamon Press, Oxford, 195-200).

Granji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E., 2010. Theoretical Description of Hydrogel Swelling, Iranian Polymer Journal, 19(5): 375-398.

Gürünlü B., 2012. Fischer Tropsch Sentezi İçin Zeolit Destekli Demir Katalizörlerin Geliştirilmesi. 23-43.

Hagen J., 1999. Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 4-14.

Hiemenz P.C., 1984. Polymer Chemistry – The Basic Concepts, Marcel Dekker Inc., New York, USA; 1-72.

Hirschenhöfer J.H., 1989. International Developments in Fuel Cells, Mech. Eng., 78-83.

Hirscher M., 2010. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, Wiley, p:1-375.

Hennink W.E., Van Nostrum C.F., 2002. Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, Anvanced Drug Delivery Reviews, 54(1), 13-36.

Hoffman A.S., 2002. Hydrogels for Biomedical Applications, Advanced Drug Delivery Reviews, 43: 3-12.

Indovina V., 1998. Supported Oxides: Preparation, Characterization and Catalytic Activity of CrO_x/ZrO_2 Catalysis Today, 41(1): 95-109.

İmren D., 2003. pH Duyarlı ve Biyobozunur Dekstran Hidrojeller: Sentez, Karakterizasyon

ve Kolona Özgü İlaç Salımı, Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi.

Jenkins A.D., Loening K.L., 1989. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers, In Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford, 13-54.

Jeon H.J., Chung Y.M., 2017. Hydrogen Production from Formic Acid Dehydrogenation Over Pd/C Catalysts: Effect of Metal and Support Properties on the Catalytic Performance, Applied Catalysis B: Environmental, 210: 212-222.

Kang S.H., Bae J.W., Woo K.J., Prasad P.S.S., Jun K.W., 2009. ZMS-5 Supported Iron Catalysts for Fischer Tropsch Production of Light Olefin, Fuel Processing Technology. 7th China-Korea Workshop on Clean Energy Technology, 91: 399-403.

Kaya K., Koç E., 2015. Enerji Üretim Santralleri Maliyet Analizi, Mühendis ve Makine Dergisi, 660(56): 61-68.

Leardini F., Valero-Pedraza M.J., Perez-Mayoral E., Cantelli R., Banares M., 2014. Thermolytic Decomposition of Ethane 1,2-Diamineborane Investigated by Thermoanalytical Methods and in Situ Vibrational Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry. 118: 17221-17230.

Lehman P.A., Chamberlin C.E., 1991. A Photovoltaic Hydrogen-Fuel Cell Energy System, Preliminiary Operational Results, In 10 th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings of the International, Portugal, 708-711.

Lin C.C., Metters A.T., 2006. Hydrogels in Controlled Release Formulations, Network Design and Mathematical Modeling, Advanced Drug Delivery Reviews, 58: 1379-1408.

Lowman A.M., Peppas N.A., 1999. Hydrogels, Encyclopedia of Controlled Drug Delivery, John Wiley and Sons, New York, 397-418.

Ma Y., Li X., Zhang Y, Chen Li., Wu J., Gao D., Bi J., Fan G., 2017. Ruthenium Nanoparticles Supported on TiO_2 (B) Nanotubes: Effective Catalysts in Hydrogen Evolution from the Hydrolysis of Ammonia Borane, Journal of Alloys Compounds, 708: 270-277.

Manna J., Akbayrak S., Ozkar S., 2017. Palladium(0) Nanoparticles Supported on

Polydopamine Coated $CoFe_2O_4$ as Highly Active, Magnetically Isolable and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from the hydrolysis of Ammonia Borane, Applied Catalysis B: Environmental, 208: 104-115.

Martinez A., Lopez C., 2005. The Influence of ZSM-5 Zeolite Composition and Crystal Size on the Situ Conversion of Fischer Tropsch Products Over Hybrid Catalysts. Applied Catalysis A: General 294: 251-259.

Mohajeri N., Raissi A.T., Adebiyi O., 2007. Hydrolytic Cleavage of Ammonia-Borane Complex for Hydrogen Production, Journal of Power Sources, 167: 482-485.

Nadal M., Barbir F., 1994. Development of a Hydrid Fuel Cell-Battery Powered Electric Vehicle, Cilt 3, Editör: Block, D.L., Veziroğlu, T.N., Hydrogen Energy Progress X, International Association for Hydrogen Energy, Coral Gable, FL, 1427-1440.

Ozay O., Inger E., Aktas N., Sahiner N., 2011. Hydrogen Production from Ammonia Borane Via Hydrogel Template Synthesized Cu, Ni, Co Composites, International Journal of Hydrogen Energy, 36: 8209 -8216.

Ozay O., Aktas N., Inger E., Sahiner N. 2011. Hydrogel Assisted Nickel Nanoparticle Synthesis and Their Use In Hydrogen Production from Sodium Boron Hydride International Journal of Hydrogen Energy, 36: 1998-2006.

Ozsaçmacı G. 2016. Tekli, Çoklu ve Bimetalik Katalizörler İle Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması, 20-34.

Pal K., Banthia A.K., Majumdar D..K., 2009. Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Application, Designed Monomers and Polymers, 12(3), 197-200.

Park K., Shalaby W.S., Park H., 1993. Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, Technomic Publishing Company, Inc., Basel, 1-12, 35-66.

Rand D.A.J., Dell R.M., 2005. The Hydrogen Economy; A Threat or an Opportunity for Lead-Acid Batteries, Journal of Power Sources, 144(2): 568-578.

Saçak M., 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

Santos D.M.F., Sequeira C.A.C., 2011. Sodium Boronhydride As a Fuel for The Future, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: 3980-4001.

Singh A., Sharma P.K., Garg V.K., Garg G., 2010. Hydrogels: A review, International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 4(2): 97-105.

Solomons T.W.G., Fryhle C.B., 1999. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 310-311.

Sperling L.H., 2006. Introduction to Physical Polymer Science, John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.

Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B., 2004. Fischer Tropsch Reactors, Studies in Surface Science and Catalysis 152: 64-78.

Sop E.S., 2013. Hydrogel Synthesis as a Tissue Expander, Characterization and Swelling Kinetics, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Swami S.N., 2004. Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling-Controlled Drug Release Studies, Doctor of Philosophy, Unıversity of Western Sydney New South Wales, Australia.

Tanaka K., 1999. Catalyst Working By Self-Activation. Applied Catalysis A: General, 188(1-2): 37-52.

Tang M., Huang G., Gao C., Li X., Qiu H., 2017. Co Nanoparticles Supported 3D Structure for Catalytic H_2 Production, Materials Chemistry and Physics, 191: 6-12.

Toche F., Chiriac R., Demirci U.B., Miele P., 2014. Boronhydride-Induced Destabilization of Hydrazineborane, International Journal of Hydrogen Energy, 39: 9321-9329.

Wei Y., Meng W., Wang Y., Gao Y., Qi K., Zhang K., 2017. Fast Hydrogen Generation from $NaBH_4$ Hydrolysis Catalyzed by Nanostructured Co-Ni-B Catalysis, International Journal of Hydrogen Energy, 42: 6072-6079.

Winter C.J., Fuchs M., 1991. Hysolar and Solar-Wasserstoff-Bayern: Research, Development and Demonstration of Two Solar Hydrogen Energy Projects, International Journmal of Hydrogen Energy, 16: 723-734.

Yang X.J., Li L.L., Sang W.L., Zhao J.L., Wang X.X., Yu C., Zhang X.H., Tang C.C., 2017. Boron Nitride Supported Ni Nanoparticles as Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane, Journal of Alloys and Compounds, 693: 642-

649.

Yerebakan M., 2008. Mikro Enerji Santralleri, 39: 203-219.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melih ENGİN

Doğum Yeri : Biga

Doğum Tarihi : 25.06.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2012)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı (Devam Ediyor)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1. Engin, M., Özay Ö., 2017. Hidrojen Gazı Üretimi İçin Amin Boren Türevleri, Trakya Üniversitesi' nde düzenlenen Trakya Üniversiteler Birliği II. Lisansüstü Öğrenci Kongresi. 15-16 Mayıs 2017, p50.

c) Katıldığı Projeler

1. Hidrojen Gazı Üretimi İçin Amin Boren Türevleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi FYL-2017-1092 no' lu BAP Projesi, Yardımcı Araştırmacı.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : **1.** İÇDAŞ Çelik Enerji Tersane ve Ulaşım Sanayi A.Ş. Akışkan Yataklı Termik Santrali, Çevre Kontrol Laboratuvarı, Kimyager. 01.2014- Devam Ediyor (4 yıl)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : melihengin17@gmail.com