



**HİDRAZİN BORAN İLE TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK
HİDROJEN ÜRETİMDE KULLANILABİLİRLİĞİ**

Merve Rabia GÜRLÜK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2021

ETİK BEYAN

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

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

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

Merve Rabia GÜRLÜK

29/07/2021

HİDRAZİN BORAN İLE TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMDE KULLANILABİLİRLİĞİ

(Doktora Tezi)

Merve Rabia GÜRLÜK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2021

ÖZET

Hidrojenin güvenilir ve etkin bir şekilde depolanması, hidrojen bazlı enerji altyapısının oluşturulması açısından önem arz etmektedir. Son zamanlarda hidrojen depolama malzemeleri alanında birçok çalışma yapılmaktadır. Geleceğin hidrojen depolama malzemesi olarak değerlendirilen bor bileşikler ile ilgili en önemli uygulama sorunu, yakıt hücreleri için gerekli olan hidrojenin hızlı ve kontrollü bir şekilde üretimidir. Bor bazlı bileşiklerden hidrojen üretimi, katalitik ve katalitik olmayan dehidrojenasyon yöntemlerinden biri ile gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olan hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$) ve hidrazin bisboran ($N_2H_4(BH_3)_2$) sırasıyla kütlece %15,4 ve %16,8 hidrojen içeriğiyle önem arz etmektedir. Yapılan bu çalışmada, hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik (CuO , RuO_2 , TiO_2 , Ru/TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO ve $AlCl_3$ katalizörleri) ve katalitik olmayan sentezi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, reaktif mol oranı, pH ve reaksiyon süresi parametrelerinin üretim verimi üzerine etkilerine yönelik yürütülen sentez deneyleri sonucunda, TiO_2 katalizörü kullanılarak elde edilen hidrazin boranın verimi %95 ve hidrazin bisboranın verimi ise %90 olmuştur. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD), ^{11}B Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{11}B NMR) ve 1H Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (1H NMR) metotları ile yapılmıştır. Ayrıca, sentezlenen hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik dehidrojenasyonu ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalitik hidroliz için $Rh-Ni/Zr-B$ ve $Pd-Ni/B$ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenerek karakteristik özellikleri (SEM, XPS ve XRD analizleri) ve katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Hidrazin boran ve hidrazin bisboranın $Rh-Ni/Zr-B$ katalizörü eşliğinde hidrolizi sonucu $60\text{ }^{\circ}C$ 'de birim mol başına sırasıyla yaklaşık 2,8 mol ve 4,5 mol gaz (H_2+N_2), $Pd-Ni/B$ katalizörü ile ise 3,58 mol ve 5,4 mol gaz (H_2+N_2) üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 91206

Anahtar Kelimeler : Hidrazin boran, hidrazin bisboran, hidrojen üretimi, dehidrojenasyon

Sayfa Adedi : 134

Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

THE SYNTHESIS OF HYDRAZINE BORANE AND DERIVATIVES AND ITS UTILIZATION IN THE CATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION

(Ph. D. Thesis)

Merve Rabia GÜRLÜK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2021

ABSTRACT

The reliable and efficient storage of hydrogen has been a key enabling technology for the advancement of a hydrogen-based energy infrastructure. Recently, several studies have been conducted in the field of hydrogen storage materials. However, the most important application problem regarding boron compounds, which are considered as hydrogen storage materials in the future, is the rapid and controlled production of hydrogen required for fuel cells. Efficient and reversible hydrogen release can be achieved from the boron based materials via catalytic and non-catalytic dehydrogenation. Particularly, hydrazine borane ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) and hydrazine bisborane ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$) have been taken into account as chemical hydrogen storage materials due to their high hydrogen contents (15.4% and 16.8%). In this study, the non-catalytic and catalytic synthesis of hydrazine borane and bisborane was performed (TiO_2 , CuO , RuO_2 and Ru/TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO and AlCl_3 catalysts). As a result of catalytic synthesis (TiO_2 catalyst) conducted by changing the temperature, reactant mole ratio, pH and reaction time, hydrazine borane and hydrazine bisborane were obtained with 95% and 90% yield, respectively. The products were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), ^{11}B Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{11}B NMR) and ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR). In addition, hydrogen production was carried out by catalytic dehydrogenation of as-synthesized hydrazine borane and bisborane. Binary and ternary catalysts (Pd-Ni/B and Rh-Ni/Zr-B) were prepared by impregnation method. Their catalytic properties and performance were assessed (SEM, XPS and XRD analyses) for the catalytic dehydrogenation. Accordingly, the hydrolysis of hydrazine borane and bisborane generated 2.8 moles and 4.5 moles of (H_2+N_2) gas at 60 °C with Rh-Ni/Zr-B catalyst, whereas 3.58 moles and 5.4 moles of (H_2+N_2) gas were produced in the presence of Pd-Ni/B catalyst, respectively.

Science Code : 91206

Key Words : Hydrazine borane, hydrazine bisborane, hydrogen production, dehydrogenation

Page Number : 134

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaların yürütülmesi sırasında değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım danışmanım Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a, tezimin geliştirilmesinde fikir ve önerileriyle katkı sağlayan ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Nursel DİLSİZ ve Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI AKGÜL'e, deneysel çalışmalarımda yardımcı olan ve tez yazımı süresince motivasyonumu arttıran Hatice Begüm MURATHAN'a ve analizlerin yapılmasında katkısı bulunan arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu aşamaları kaydetmem de manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	5
2.1. Buhar-Metan Reformasyonu	6
2.2. Kısmi Oksidasyon.....	7
2.3. Ototermal Reformasyon.....	8
2.4. Kömürün Gazlaştırılması.....	8
2.5. Biyokütlenin Gazlaştırılması	8
2.6. Elektroliz	9
3. HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ.....	13
3.1. Fiziksel Depolama Yöntemleri.....	14
3.1.1. Sıkıştırılmış gaz	15
3.1.2. Sıvı hidrojen.....	15
3.1.3. Kriyojenik katı hidrojen	15
3.2. Kimyasal Depolama Yöntemleri	16
3.2.1. Metal hidrürler	16

	Sayfa
3.2.2. Kompleks hidrürler.....	17
3.2.3. Mikro gözenekli malzemeler.....	17
3.2.4. Sıvı organik hidrojen taşıyıcılar	18
3.2.3. Bor bazlı bileşikler.....	19
4. HİDRAZİN BORAN SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	21
5. HİDRAZİN BİSBORAN SENTEZ YÖNTEMLERİ	25
6. AMİN BORANLARDAN HİDROJEN ELDE EDİLMESİ.....	27
6.1. Termoliz Tepkimesi ile Hidrojen Elde Edilmesi	27
6.2. Solvoliz Tepkimesi ile Hidrojen Elde Edilmesi.....	27
6.3. Katalitik ve Katalitik Olmayan Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Elde Edilmesi .	28
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	31
7.1. Hidrazin Boran Sentezi	31
7.2. Hidrazin Borandan Hidrojen Üretimi.....	35
7.3. Hidrazin Bisboran Sentezi	42
7.4. Hidrazin Bisborandan Hidrojen Üretimi	44
8. DENEYSEL YÖNTEM.....	49
8.1. Materyal ve Metot.....	49
8.2. Hidrazin Boran Sentez Yöntemi.....	50
8.3. Hidrazin Bisboran Sentez Yöntemi	53
8.4. Katalitik Dehidrojenasyon Yöntemi.....	56
8.5. Katalitik Sentez için Kullanılan Katalizörler	58
8.5.1. CuO katalizörünün sentezlenmesi.....	58
8.5.2. RuO ₂ katalizörünün sentezlenmesi.....	58

	Sayfa
8.5.3. Ru/TiO ₂ katalizörünün sentezlenmesi.....	59
8.5.4. Nano TiO ₂ katalizörünün sentezlenmesi.....	59
8.6. Katalitik Dehidrojenasyon için Kullanılan Katalizörler	60
8.6.1. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün sentezlenmesi	60
8.6.2. Pd-Ni/B katalizörünün sentezlenmesi.....	60
8.7. Karakterizasyon Yöntemleri.....	61
8.7.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR).....	61
8.7.2. X-ışını difraktrometresi (XRD).....	61
8.7.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹ H NMR, ¹¹ B NMR).....	61
8.7.4. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)	62
8.7.5. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET).....	62
8.7.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX).....	62
9. TARTIŞMA.....	63
9.1. Hidrazin Boran Sentez Sonuçları	64
9.1.1. Sıcaklığın HB üretim verimi üzerine etkisi	65
9.1.2. Reaksiyon süresinin üretim verimine etkisi	66
9.1.3. Çözücü ve çözücü miktarının etkisi.....	68
9.1.4. Reaktant mol oranının HB üretim verimine etkisi	70
9.1.5. pH değişiminin HB üretim verimine etkisi	72
9.1.6. Farklı katalizörlerin HB üretim verimine etkisi	73
9.1.7. Hidrazin boranın karakterizasyon sonuçları.....	74
9.2. Hidrazin Bisboran Sentez Sonuçları	86
9.2.1. Sıcaklığın HBB üretim verimine etkisi	86

	Sayfa
9.2.2. Reaksiyon süresinin HBB üretim verimine etkisi.....	87
9.2.3. Reaktant mol oranının HBB üretim verimine etkisi	89
9.2.4. Hidrazin bisboranın karakterizasyon sonuçları	89
9.3. Katalitik Dehidrojenasyon Sonuçları	95
9.3.1. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu	98
9.3.2. Pd-Ni/B katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu	104
9.3.3. HB dehidrojenasyonu için kinetik parametrelerin belirlenmesi	107
9.3.4. HBB dehidrojenasyonu için kinetik parametrelerin belirlenmesi.....	110
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	117
EKLER.....	122
EK-1. HB/HBB üretmek için gerekli olan reaktif miktarları.....	123
EK-2. FTIR analiz sonuçları	124
EK-3. XRD analiz sonuçları	125
EK-4. Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmi	130
EK-5. Aktivasyon enerjisi, reaksiyon entalpisi ve entropi değerlerinin hesaplanması...	131
ÖZGEÇMİŞ	134

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri	5
Çizelge 7.1. Hidrazin boran üretim yöntemleri	32
Çizelge 7.2. Hidrazin borandan H ₂ üretiminde kullanılabilecek katalizörlerin katalitik performansı	36
Çizelge 8.1. Kimyasal malzemeler	49
Çizelge 8.2. HB sentezi için deneysel parametreler	53
Çizelge 8.3. HBB sentezi için deneysel parametreler	56
Çizelge 9.1. Çözücülerin Özellikleri	69
Çizelge 9.2. Hidrazin boranın FTIR dalga sayıları ve titreşim türleri	76
Çizelge 9.3. Hidrazin bisboranın FTIR dalga sayıları ve titreşim türleri	90
Çizelge 9.4. Rh-Ni/Zr-B katalizörü için EDX analizi sonuçları	102
Çizelge 9.5. BET Analizi Sonuçları	102
Çizelge 9.6. Pd-Ni/B katalizörü için EDX analizi sonuçları	105

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen ve hidrojen bazlı ürünlerin üretimi	6
Şekil 2.2. Elektroliz.....	10
Şekil 3.1. Hidrojen depolama sistemleri ve malzemeleri	13
Şekil 3.2. Farklı hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen depolama kapasiteleri....	17
Şekil 4.1. Hidrazin boranın kristal yapısı.....	22
Şekil 5.1. Hidrazin bisboranın kristal yapısı	25
Şekil 7.1. a) HB ^1H NMR spektrası b) HB çözelti halinde ^{11}B NMR spektraları	34
Şekil 7.2. Hidrazin boranın katalitik dehidrojenasyonu.....	35
Şekil 7.3. Hidrazin bisboranın XRD analizi	43
Şekil 7.4. Hidrazin bisborandan H_2 açığa çıkarılmasındaki moleküler yörünge enerji diyagramları.....	47
Şekil 8.1. Sentez deney düzeneği.....	51
Şekil 8.2. HB sentezi akış diyagramı	52
Şekil 8.3. HBB sentezi akış diyagramı	55
Şekil 8.4. Katalitik hidroliz deney düzeneği	57
Şekil 9.1. Farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HB verimi (t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	66
Şekil 9.2. Farklı sürelerde katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HB verimi (T: 23 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$)).....	67
Şekil 9.3. Farklı sürelerde elde edilen HB verimi (T: 23 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$), çözücü miktarı: 50 mL)	68
Şekil 9.4. Çözücü miktarı değiştirildiğinde elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 24 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	69
Şekil 9.5. Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	70
Şekil 9.6. Farklı reaktant mol oranlarında elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 48 h)	71

Şekil	Sayfa
Şekil 9.7. Reaksiyonda pH değiştirildiğinde elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 48 h).....	72
Şekil 9.8. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	73
Şekil 9.9. Katalitik ve katalitik olmayan sentez sonucu elde edilen HB verimi (T: 23 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$)).....	74
Şekil 9.10. Hidrazin boran FTIR analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$), TiO_2)...	75
Şekil 9.11. Farklı sürelerde sentezlenen HB FTIR analizi a) 24 h, b) 48 h, c) 72 h (T: 30 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$)).....	77
Şekil 9.12. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen HB FTIR analizi a) 23°C, b) 30°C, c) 40 °C (t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$)).....	78
Şekil 9.13. Farklı reaktant mol oranlarında ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}$) sentezlenen HB FTIR analizi a) 0,9 b) 1 c) 1,1 d) 1,2 (T: 23 °C, t: 48 h)	79
Şekil 9.14. Katalizör olarak TiO_2 ve Ru/TiO_2 kullanılarak sentezlenen HB FTIR analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$)).....	80
Şekil 9.15. HB sentezinde elde edilen yan ürünün FTIR analizi a) referans sodyum sülfat b) yan ürün (T: 23 °C, t: 48 h, katalizör: TiO_2).....	81
Şekil 9.16. Katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında sentezlenen HB XRD analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	82
Şekil 9.17. Sıcaklık 23 °C, süre 96 saat ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında sentezlenen HB XRD analizi	83
Şekil 9.18. Hidrazin boran sentezi sonucunda oluşan yan ürünlerin XRD analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	83
Şekil 9.19. Hidrazin boranın ^{11}B NMR analizi a) katalizörsüz b) TiO_2 katalizörü (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	84
Şekil 9.20. Hidrazin boranın ^1H NMR analizi a) katalizörsüz b) TiO_2 katalizörü (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$))	85
Şekil 9.21. Farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HBB verimi (t: 72 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1$)).....	87
Şekil 9.22. Farklı sürelerde katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HBB verimi (T: 40 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1$))	88
Şekil 9.23. Farklı reaktant mol oranlarında elde edilen HB verimi (T: 40 °C, t: 72 h) .	89

Şekil	Sayfa
Şekil 9.24. Hidrazin bisboranın FTIR analizi (T: 40 °C, t: 72 h, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1$)).....	90
Şekil 9.25. Hidrazin bisboranın XRD analizi (T: 40 °C, t: 72 h, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1$)).....	91
Şekil 9.26. Hidrazin bisboranın ^{11}B NMR analizi a) katalizörsüz, b) TiO_2 katalizörü (T: 40 °C, t: 72 h, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1$))	92
Şekil 9.27. Hidrazin bisboranın ^1H NMR Analizi a) katalizörsüz, b) TiO_2 katalizörü (T: 40 °C, t: 72 h, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1$))	94
Şekil 9.28. Hidrazin boranın farklı sıcaklıklarda (35 °C-80 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: RuCl_3).....	96
Şekil 9.29. Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda (35 °C-80 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: RuCl_3).....	97
Şekil 9.30. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün XRD analizi	98
Şekil 9.31. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün XPS analizi a) Rh b) Zr c) Ni d) B	99
Şekil 9.32. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün EDX analizi.....	100
Şekil 9.33. Hidrazin boranın farklı sıcaklıklarda (25 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Rh-Ni/Zr-B).....	103
Şekil 9.34. Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda (25 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Rh-Ni/Zr-B).....	103
Şekil 9.35. Pd-Ni/B katalizörünün EDX analizi	105
Şekil 9.36. Pd-Ni/B katalizörünün XRD analizi.....	106
Şekil 9.37. Pd-Ni/B katalizörünün XPS analizi a) XPS incelemesi b) Pd c) Ni d) B.....	107
Şekil 9.38. Hidrazin boranın farklı sıcaklıklarda (30 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Pd-Ni/B)	108
Şekil 9.39. HB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen $\ln k - (1/T)$ grafiği (katalizör: Pd-Ni/B)	109
Şekil 9.40. HB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen $\ln (k/T) - (1/T)$ grafiği (katalizör: Pd-Ni/B).....	109
Şekil 9.41. Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda (30 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Pd-Ni/B).....	110
Şekil 9.42. HBB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen $\ln k - (1/T)$ grafiği (katalizör: Pd-Ni/B)	111

Şekil**Sayfa**

Şekil 9.43. HBB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen $\ln(k/T) - (1/T)$ grafiği.. 111



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 9.1. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün SEM fotoğrafı.....	100
Resim 9.2. Pd-Ni/B katalizörünün SEM fotoğrafı.....	104



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

BH₃

Boran

N₂H₄

Hidrazin

N₂H₄BH₃

Hidrazin boran

N₂H₄(BH₃)₂

Hidrazin bisboran

N₂H₄.1/2 H₂SO₄

Hidrazin hemisülfat tuzu

(N₂H₅)₂SO₄

Hidrazin sülfat tuzu

NaBH₄

Sodyum bor hidrür

Na₂SO₄

Sodyum sülfat

RhCl₃

Rodyum klorür

RuCl₃

Rutenyum klorür

TiO₂

Titanyum (IV) oksit

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET

Yüzey alanı ölçüm cihazı

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızıl ötesi Spektroskopisi

HB

Hidrazin boran

HBB

Hidrazin bisboran

HS

Hidrazin sülfat tuzu

HSS

Hidrazin hemisülfat tuzu

NMR

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

SEM-EDX

Taramalı elektron mikroskopu

XPS

X-ışını fotoelektron spektrometresi

XRD

X-ışını difraktrometresi

¹H NMR

¹H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

¹¹B NMR

¹¹ B Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

1. GİRİŞ

Enerji, toplumun refahını etkileyen en önemli faktörlerden biri olmaktadır. Güvenli, temiz ve ekonomik enerji kaynaklarına erişim, yaşam kalitesini, ulusal ekonomileri, uluslararası ilişkileri ve çevrenin istikrarını yakından ilgilendirmektedir. Enerji, ekonomik büyüme ve sürdürülebilir kalkınma açısından önemli bir unsurdur. Buna karşın, enerji talebini karşılamak için fosil kaynakların kullanılması, küresel ısınma, asit yağmurları, iklim değişikliği gibi çevresel problemlere yol açmakta ve sürdürülebilir gelişmeyi negatif olarak etkilemektedir. Aynı zamanda, fosil kaynaklara ve bu kaynakların ithalatına aşırı bağımlılık, bu kaynakların fiyatlarındaki yükselmeler dolayısıyla, özellikle gelişmekte olan ülkelerin ekonomileri üzerinde baskı yapmakla birlikte, bu ülkelerdeki enerji arz güvenliğini de tehlikeye sokmaktadır [1].

Günümüzde, tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda, güneş, rüzgâr ve biyokütle ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşın, aralıklı olarak kullanılabilmelerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle, enerji arzı açısından bazı kısıtlara sahiptirler. Birçok enerji uzmanına göre, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönleri, tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebilmektedir. Hidrojen, birincil enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Doğal gaz, petrol gibi fosil yakıtların kullanılması küresel ısınma, asit yağmurları gibi çevresel problemlere yol açmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtlara aşırı bağımlılık ülkelerin enerji arz güvenliğini de tehlikeye sokmaktadır. Son yıllarda hidrojen, hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemli bir yakıt alternatifi olarak dikkat çekmektedir [2-3].

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtlar (doğal gaz, kömür, petrol) hızlı bir şekilde tükenmektedir. Ayrıca fosil yakıtların yanması sonucunda, sera gazı etkisi, hava kirliliği, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi insan sağlığını tehdit eden birçok problem ortaya çıkmaktadır. Bahse konu iklim değişikliğine yol açan etkileri önlemek için 4 Kasım 2016 tarihi itibarıyla yürürlüğe giren Paris Anlaşması'nda, küresel ortalama sıcaklık artışının sanayileşme öncesi döneme göre 2 °C altında tutulması; ilave olarak ise bu artışın 1,5 °C'nin altında tutulmasına yönelik küresel çabaların sürdürülmesi hedeflenmektedir. Bu

doğrultuda, düşük karbonlu ekonomiye geçişte hidrojen, elektrik gibi enerji taşıyıcısı olarak önemli bir rol oynayacaktır [4].

Doğada en çok bulunan elementlerden biri olan hidrojen, petrol ve doğal gazdan farklı olarak yenilebilir enerji kaynaklarından da kolaylıkla üretilabilmektedir. Hidrojen, doğal gazın buhar reformasyonu, kömürün gazlaştırılması, ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, suyun elektrolizi gibi yöntemlerle elde edilmektedir. Ekonomik olarak hidrojen üretmek amacıyla güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi ve suyun elektrolizinden hidrojen üretimi için elektroliz teknolojisinin geliştirilmesi konusunda çalışmalar devam etmektedir. Hidrojen çoğunlukla ham petrol rafinasyonu, amonyak ve metanol sentezi için kullanılmaktadır. Mevcut durumda hidrojen üretimi çoğunlukla doğal gaz reformasyonuna dayanmaktadır. Ancak rejeneratif hidrojen ile nükleer kaynaklardan ve fosil yakıtlardan karbondioksit yakalama ve depolama teknolojileri ile üretilen hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak gelecekte kullanılabilmesi için verimli ve emniyetli bir şekilde depolanması gerekmektedir [5].

Hidrojen, düşük yoğunluklu olduğundan birim enerji başına hacmi yüksek olup basınçlı tüplerde gaz halinde, sıvılaştırılarak veya kimyasal bir bileşik içinde depolanabilmektedir. Fakat hidrojenin basınçlı gaz veya sıvılaştırılmış olarak taşınması esnasında ciddi emniyet sorunları bulunmaktadır. Bu nedenle metal hidrürler, amin boranlar, nanomalzemeler ve organometalik yapılar güvenli olmaları ve yüksek hidrojen depolama kapasiteleri açısından önem arz etmektedir [5-6].

Kimyasal depolama yöntemlerinden biri olan bor hidrürler (lityum bor hidrür (LiBH_4), %18,5), sodyum bor hidrür (NaBH_4 , %10,8), boranlar (amonyak boran, %19,6)) 2000'li yıllardan beri araştırılmaktadır. Bor-nitrojen kompleksleri, gravimetrik hidrojen depolama açısından hafif element olması, her bir atomun 2/3 hidrojen elementini bağlayabilme kapasitesine sahip olması ve yapısındaki B-H ve N-H bağlarının ısıtıldığında etkileşerek H_2 açığa çıkarması vb. hususlar düşünüldüğünde ön plana çıkmaktadır [7-8]. Bunların içerisinde hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, HB) ve hidrazin bisboran ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$, HBB) sırasıyla kütlece %15,4 ve %16,8 hidrojen içeriğiyle umut veren bor bazlı hidrürler olarak bu kategoride yer almaktadır [1]. Hidrazin boranın yapısında 4 protik 3 hidritik formda hidrojen bulunmakta olup sentezi ve termal ayrışması ile ilgili çalışmalar, 1960'lı yıllarda Goubeau ve Ricker tarafından gerçekleştirilmiştir [9]. Hidrazin bisboran ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$), boran-

nitrojen-hidrojen içeren bir bileşik olup, yapısında 4 protik 6 hidritik formda hidrojen bulunmaktadır. Hidrazin bisboran sentezi, ilk olarak 1950' li yılların ortalarında diboran ve hidrazinin 0 °C'de reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir [10].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik dehidrojenasyonu ile hidrojen üretilmesine ve hidrojen depolama malzemesi olan hidrazin boran ve hidrazin bisboranın sentezine dayanmaktadır. Hidrazin boran ve hidrazin bisboran sentez reaksiyonunda temel sorun reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Bu amaçla, literatürdeki çalışmalardan [2-3, 6-11] farklı olarak hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik sentezi gerçekleştirilmiştir.

Hidrazin boran, hidrazin kaynağı olarak hidrazin hemisülfat tuzu, boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür, çözücü olarak 1,4-dioksan ve katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada, hidrazin boran sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C), zaman (24-72 saat), reaktant mol oranı ($n_{\text{HSS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9-1,2$), çözücü, pH değişimi ve katalizörün etkileri incelenmiştir. Hidrazin bisboran ise, hidrazin kaynağı olarak hidrazin sülfat tuzu, boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür, çözücü olarak THF ve katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrazin bisboran sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C), zaman (24-96 saat) ve reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9-1,2$) etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin Fourier Dönüşümlü Kızıl ötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD), ^{11}B Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{11}B NMR) ve ^1H Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^1H NMR) ile analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmalara ilave olarak; Rh-Ni/Zr-B ve Pd-Ni/B katalizörleri sentezlenerek hidrazin boran ve hidrazin bisborandan katalitik dehidrojenasyon yöntemi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.



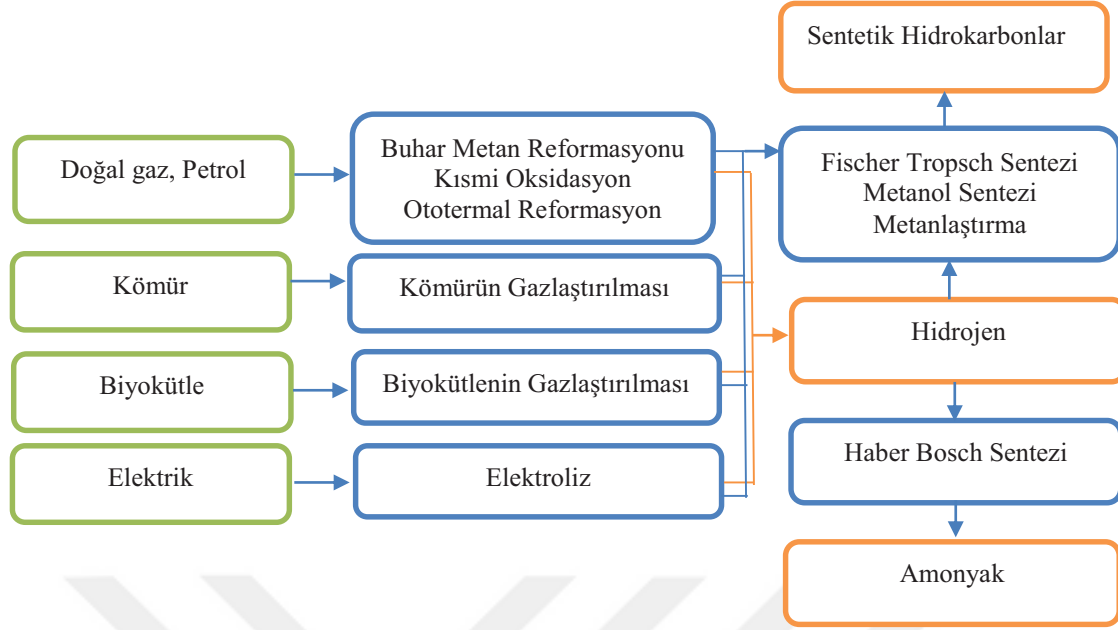
2. HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Hidrojen, elektriğe benzer şekilde enerji taşıyıcısı olmakla birlikte birçok endüstriyel proseslerde kullanılan kimyasal bir üründür. Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir. Hidrojen, hafif bir element olduğundan birim hacim başına enerji yoğunluğu düşüktür. Ancak hidrojen, klasik yakıtlar (petrol, doğal gaz) içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir [12].

Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri [12]

Fiziksel Özellikler	Değer
Kaynama noktası	20,41 K
Yoğunluk (sıvı)	70,80 kg/m ³
Sabit basınçta özgül ısı	14,89 kJ/kg K
Havadaki patlama sınırları	%4-75
Havada tutuşma enerjisi	0,02 MJ
Ateşleme sıcaklığı	858 K
Havadaki alev sıcaklığı	2318 K
Alev yayıcılığı	%17-25
Alev hızı	2,75 cm/s
Birim kütle başına enerji	120,1 MJ/kg

Hidrojen kullanımından kaynaklı atmosfere hiçbir şekilde sera gazı, partikül, sülfür oksit gibi emisyonlar yayılmamaktadır. Fakat hidrojen; petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil kaynaklardan üretildiğinde karbondioksit emisyonuna yol açmaktadır. Bahse konu dezavantajın üstesinden gelebilmek için hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan, nükleer enerjiden veya fosil kaynaklardan (karbon yakalama, kullanma ve depolama teknolojisi (CCUS) ile birlikte) üretilmelidir. Şekil 2.1’de hidrojen ve hidrojen bazlı ürünlerin üretimi için kullanılan enerji kaynakları gösterilmektedir. Hidrojen üretim yöntemlerinden başlıcaları; buhar metan reformasyonu, kısmi oksidasyon, ototermal reformasyon, kömürün gazlaştırılması, biyokütlenin gazlaştırılması ve elektrolizdir. Ayrıca hidrojen kullanılarak Fischer Tropsch yöntemi ile sentetik hidrokarbonlar ve Haber Bosch yöntemi ile amonyak sentezlenebilmektedir.

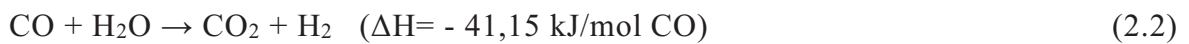


Şekil 2.1. Hidrojen ve hidrojen bazlı ürünlerin üretimi [13]

Son zamanlarda hidrojen, üretim kaynaklarına göre farklı renklerle (“siyah”, “gri”, “kahverengi”, “mavi” ve “yeşil”) kodlanmaktadır. “Siyah”, “gri” ve “kahverengi” hidrojenin üretim kaynağının sırasıyla kömür, doğal gaz ve linyit olduğunu göstermektedir. “Mavi”, genellikle hidrojenin fosil kaynaklarla birlikte CO₂ emisyonunu azaltıcı karbon yakalama, kullanma ve depolama teknolojisi (CCUS) ile üretilmesini ifade etmektedir. “Yeşil” ise hidrojenin yenilenebilir elektrikten üretildiğini belirtmek için kullanılmaktadır [13].

2.1. Buhar-Metan Reformasyonu

Buhar-metan reformasyonu, ekonomik olması açısından hidrojen üretimi için en çok kullanılan yöntemdir. Prosesin temeli, su buharı ve hidrokarbonların 750-1000 °C’ deki katalizör varlığında reaksiyonu ile hidrojen ve karbon oksitlerin üretimine dayanmaktadır (Eş. 2.1). Bu yöntemi, CO’ in CO₂’ye dönüşmesini sağlayan su-gaz değişim reaksiyonu takip etmektedir (Eş. 2.2).



Su-gaz değişim reaksiyonu, ekzotermik bir reaksiyon olup hidrojen ve amonyak üretiminin en önemli adımını oluşturmaktadır. Aynı zamanda su-gaz değişim reaksiyonu atmosferdeki zararlı emisyonların minimize edilmesinde de kullanılmaktadır. Termodinamik ve kinetik şartlara bağlı olarak su-gaz değişim reaksiyonunun, yüksek (320-450 °C) ve düşük (200-250 °C) sıcaklık uygulamaları mevcuttur. Buhar-metan reformasyonu sonucu oluşan sıcak gazların soğutulmasıyla açığa çıkan ısı, prosesdeki suyun buharlaştırılmasında kullanılmaktadır. Su buharının karbon monoksit ile tepkimeye girmesiyle hidrojen ve karbondioksit oluşmaktadır. Bahse konu proseslerde dikkate alınması gereken husus; üretilen hidrojenin sadece yarısının hidrokarbondan, diğer yarısının ise sudan gelmesidir [13].

2.2. Kısmi Oksidasyon

Kısmi oksidasyonda, metan ve diğer hidrokarbonlar sınırlı miktarda oksijenle (genellikle hava) tepkimeye (Eş. 2.3) girmektedir. Mevcut stokiometrik miktardan daha az oksijen ile reaksiyonda, ürün olarak genellikle hidrojen, karbon monoksit (reaksiyon saf oksijen yerine hava ile gerçekleştiriliyorsa nitrojen) ve nispeten az miktarda karbon dioksit ve diğer bileşikler oluşmaktadır. Daha sonra, su-gaz değişim reaksiyonunda (Eş. 2.4), karbon monoksit ve su tepkimeye girerek karbondioksit ve hidrojen sentezlenmektedir.



Kısmi oksidasyon ekzotermik bir reaksiyondur ve yüksek sıcaklık nedeniyle katalizöre ihtiyaç duyulmamaktadır. Bununla birlikte, hidrojen verimi, katalizörlerin kullanılmasıyla önemli ölçüde artırılabilir. İşlem tipik olarak buhar reformasyondan çok daha hızlıdır ve ısı değiştiriciye ihtiyaç duyulmadığından buhar reformasyonundan daha kompakttır.

Kısmi oksidasyon sistem verimi (%70-80) nispeten yüksektir. Fakat kısmi oksidasyon enerji verimliliği, daha yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden buhar reformasyonuna göre düşüktür. Bu, ısı kayıplarına ve ısı geri kazanım sorunlarına yol açmaktadır [13].

2.3. Ototermal Reformasyon

Bu yöntemin temeli, buhar reformasyonu ile kısmi oksidasyonun birlikte kullanılmasına dayanmaktadır. Ekzotermik oksidasyon reaksiyonu için gereken ısı endotermik reformasyon reaksiyonundan karşılanmaktadır [13].

2.4. Kömürün Gazlaştırılması

Hidrojen üretimi için kullanılan en eski yöntemlerden biri kömürün gazlaştırılmasıdır. Hidrojen üretiminin yaklaşık %18'i bu proses kullanılarak elde edilmektedir. Proseste, kömür 900 °C'ye kadar ısıtılmakta, gaz haline dönüşmekte, buhar ve oksijen ile karıştırılarak 857 °C'de genellikle katalizör içeren (nikel bazlı katalizörler, FeO - CrO₂ - ThO₂) ortamdan geçirilmektedir.



Bu yöntem, yüksek sıcaklık gerektirmesi ve CO, CO₂ emisyonları yayması sebebiyle çok tercih edilmemektedir. Kömür veya diğer karbon bazlı ham maddelerin gazlaştırılması yöntemi, sentez gazı ve hidrojen üretimi için uzun süredir kullanılan bir teknolojidir.

Gazlaştırma genellikle yüksek sıcaklıkta/basınçlı kaplarda, oksijen (veya hava) ve buharın, kömür veya diğer katı besleme ile reaksiyonu sonucu karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H₂) oluşan sentez gazına dönüşmesi ile meydana gelmektedir. Saf hidrojen genellikle basınçlı adsorpsiyon (PSA) metodu ile elde edilmektedir [14].

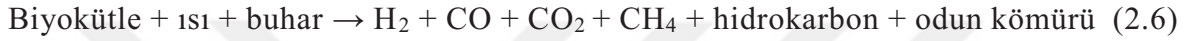
2.5. Biyokütlenin Gazlaştırılması

Enerji dönüşümü için çeşitli biyokütle kaynakları kullanılmakta ve bunlar 4 grup altında sınıflandırılmaktadır:

- 1- Enerji bitkileri: otsu enerji bitkileri, odunsu enerji bitkileri, endüstriyel bitkiler, tarım ve su bitkileri.
- 2- Tarımsal kalıntılar ve atıklar: bitki ve hayvan atıkları.

- 3- Orman atıkları ve kalıntıları: odun işleme ve kesme artıkları, ağaç ve çalı kalıntıları.
 4- Endüstriyel ve kentsel atıklar: kentsel katı atıklar, endüstriyel atıklar.

Hidrojen, ağaç atıkları gibi biyokütlenin termal gazlaştırılmasıyla elde edilebilmektedir. Biyokütlerdeki hidrojen ağırlıkça yaklaşık %6-6,5'tur (bu değer doğal gazda yaklaşık %25'tir). Biyokütle, yüksek sıcaklıklarda (> 1000 K) gazlaştırılabilir. Gaz ve odun kömürü biyokütlenin kısmi oksidasyonu ile üretilmektedir. Kömür ise daha sonra H_2 , CO, CO_2 ve CH_4 'e dönüştürülmektedir. Reaksiyon Eş. 2.6'da gösterilmektedir:



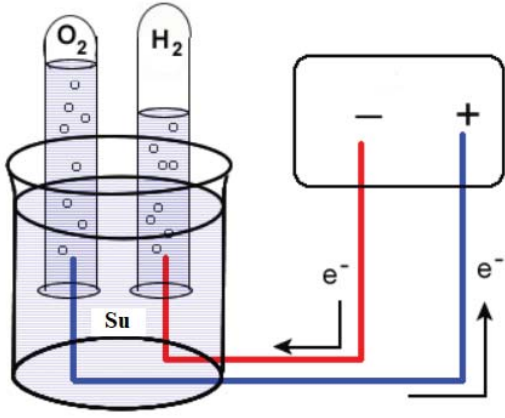
Üretilen gazlar, bir buhar-gaz dönüşüm reaksiyonu ile hidrojen üretmek için kullanılmaktadır. Gazlaştırma işlemi, nem içeriği en az %35 olan biyokütle için geçerlidir. Biyokütle gazlaştırmasının önemli sorunlarından biri işlem sırasında katran oluşmasıdır. Reaksiyon aşamasında istenmeyen katran, daha karmaşık yapıların oluşmasına sebep olabilmektedir. Bu durum, buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi için uygun olmamaktadır. Katran oluşumunu minimize etmek için üç yöntemi bulunmaktadır. Bunlar: (i) gazlaştırıcının uygun tasarımı, (ii) uygun kontrol ve operasyon ve (iii) bileşenler/katalizörlerdir. Sıcaklık, gazlaştırma malzemesi ve süre gibi çalışma koşulları katran oluşumunda ve ayrışmasında önemli rol oynamaktadır. Katran, 1000 °C' den yüksek sıcaklıklarda termal olarak parçalanmaktadır.

Biyokütlenin gazlaştırılmasında, akışkan yataklı reaktörler uygun katalizörlerle kullanıldığında hidrojen üretim kapasitesi %60'a kadar çıkmaktadır. Bu yüksek dönüşüm verimliliği, biyokütleden gazlaştırma yöntemini, hidrojen üretimi için hem ekonomik hem de çevresel açıdan umut verici bir alternatif yapmaktadır [12].

2.6. Elektroliz

Dünya'nın %70'inden fazlası su ile kaplıdır ve suyun %11,2'si hidrojendir; bu nedenle, su çok bol bir hidrojen kaynağıdır. Hidrojen kullanmanın avantajı, havadaki oksijen ile hidrojen yandığında suyun oluşmasıdır. Bu, hidrojenin tamamen "yenilenebilir" olduğunu göstermektedir.

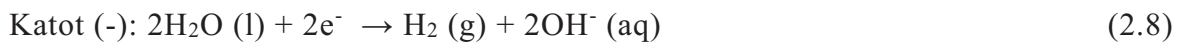
Elektroliz, suyun ayrıştırılması için etkin ve bilinen bir yöntemdir. Ancak reaksiyon, endotermik olduğundan gerekli enerji girişi elektrikle sağlanmaktadır. Tipik bir elektroliz ünitesi veya elektrolizör (Şekil 2.2), elektrolite daldırılmış bir katot ve anottan oluşmaktadır ve elektrik akımı uygulandığında su ayrıştırılarak anotta oksijen, katotta hidrojen üretilmektedir.



Şekil 2.2. Elektroliz

Elektrolizörler üretim teknolojisine göre sınıflandırılmakta olup şu anda geliştirilmekte olan üç ana elektrolizör türü bulunmaktadır: alkali elektrolizör, polimer elektrolit membranlı (PEM) elektrolizör, katı oksit elektrolizör.

Alkali elektrolizörlerde genellikle elektrolit olarak ağırlıkça %30 sulu potasyum hidroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Yüksek iletkenliğe sahip olduğu için potasyum hidroksit çözeltisi tercih edilmekte ve oksijen oluşumu reaksiyonuyla ilgili enerji kaybı minimuma indirilmektedir. Alkali elektrolizörün çalışma sıcaklığı, 65-100 °C arasında değişmektedir. Bununla birlikte, alkali elektrolizörlerin daha yüksek sıcaklıklarda (400 °C) çalışma koşulları ile ilgili araştırmalar da yapılmıştır [13-14]. Alkali elektrolizörlerde, elektrot olarak genellikle demir, nikel ve nikel alaşımı kullanılmaktadır ve elektrolizör, tek kutuplu veya çift kutuplu olmaktadır. Elektrolizörde, Eş. 2.7 ve Eş. 2.8’de yer alan reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Alkali teknolojisiyle ilgili dezavantajlar, korozyon ortam, düşük akım yoğunluğu ve sınırlı üretim hızıdır. Bu teknolojinin tipik çalışma basıncı, 25-30 bar olmakla birlikte 60 bara kadar çalışma basıncına sahip elektrolizörler de mevcuttur.

PEM elektrolizörde, alkali elektrolizörden farklı olarak elektrotları ayırmak ve protonları anottan katoda taşımak için katı iyon iletken bir membran kullanılmaktadır. Elektrotlar genellikle platin ve rutenyum gibi katalizörlerle yüklenmektedir. PEM elektrolizörün verimliliği, sıcaklık artışı ile artırılabilir. Verim artışı, elektrotlardaki kimyasal reaksiyon hızının artması ve dolayısıyla aşırı potansiyelin ve gerekli elektrik enerjisi miktarının azalması ile gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, membranın düzgün çalışması için sulu kalması gerekmekte ve bu da çalışma sıcaklığının 100 °C' nin altında tutulmasına neden olmaktadır. Ayrıca, yaklaşık 130 °C' de çalışan yüksek sıcaklık PEM elektrolizörleri üzerinde de güncel araştırmalar bulunmaktadır. PEM elektrolizörler, alkali elektrolizörlere göre daha değişken akım yoğunluklarında çalışabilmekte, yüksek verim, yüksek saflık ve basınçta hidrojen üretebilmektedir. Fakat bu teknoloji için saf su beslemesi önem arz etmektedir [15].

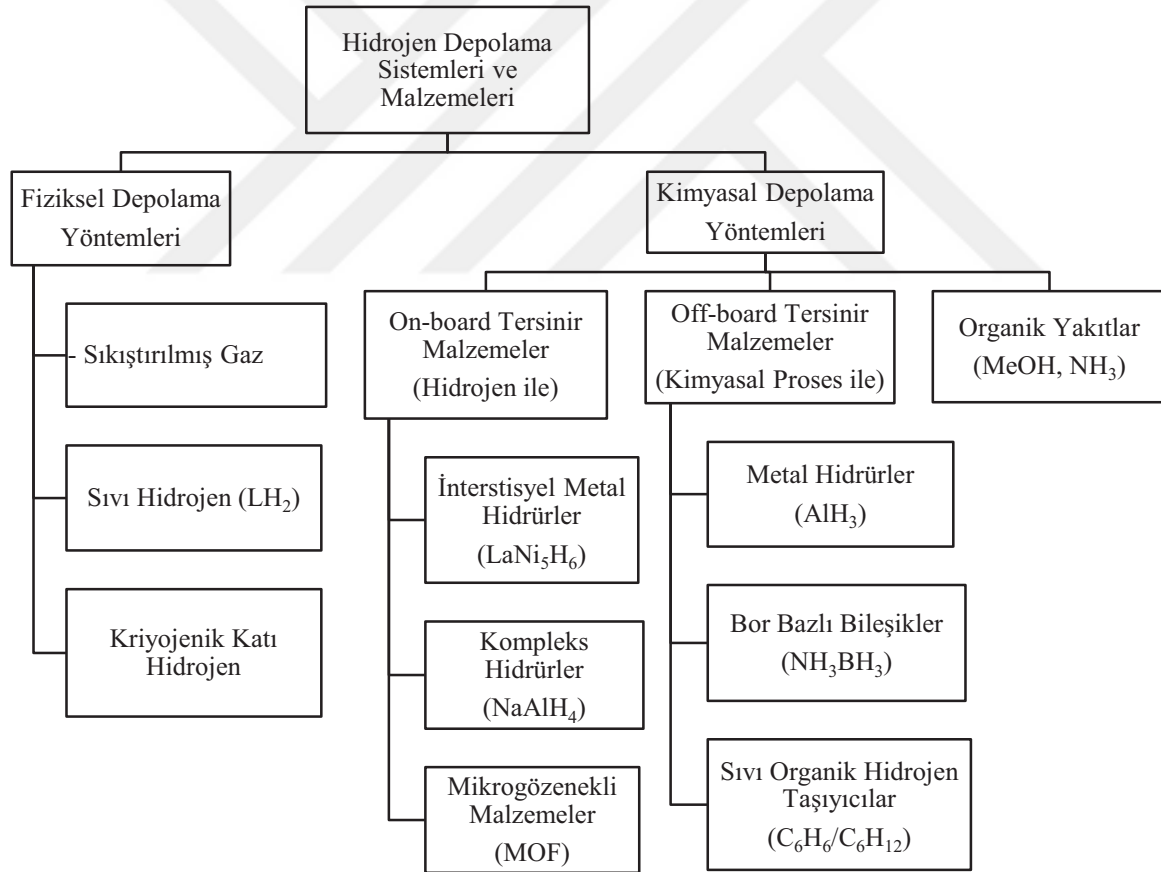
Katı oksit elektrolizörler, geliştirilme aşamasında bir teknoloji olup reaksiyon kinetiğini artıran ve elektrik enerjisi gereksinimlerini azaltmayı sağlayan yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 500-950 °C) çalıştıkları için elektrikten hidrojen üretimi konusunda dikkat çekmektedirler. Katı oksit elektrolizörlerde, elektrolit olarak negatif yüklü oksijen iyonlarını seçici olarak anoda aktaran katı seramik bir malzeme kullanılmaktadır [16].

Sonuç olarak elektrolizörler, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretimi için karbonsuz bir alternatif sunmaktadır. Elektrolizörler için temel sorun yüksek maliyet ve enerji verimliliğidir.

3. HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

Hidrojen enerjisine geçiş için enerji tedarik ağlarında ve ulaşım teknolojisinde büyük ölçekli değişiklikler yapılması gerekmektedir. Bu geçiş sürecinde, hidrojen teknolojisiyle ilgili önemli problemlerden biri, ekonomik, dayanıklı, güvenilir ve çevresel olarak arzu edilen yakıt hücresi ve hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesi ile hidrojen üretim maliyetinin azaltılmasıdır [17].

Hidrojen, fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde depolanabilmektedir. Fiziksel ve kimyasal hidrojen depolama yöntemleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir [18].



Şekil 3.1. Hidrojen depolama sistemleri ve malzemeleri [18]

3.1. Fiziksel Depolama Yöntemleri

Hidrojen fiziksel olarak yüksek basınçta gaz halde, düşük sıcaklıkta sıvı halde ve kriyojenik koşullarda katı halde depolanabilmektedir [18].

3.1.1. Sıkıştırılmış gaz

Sıkıştırılmış hidrojen depolama sistemlerinde, yüksek gravimetrik/hacimsel yoğunlukta hidrojeni depolamak için yüksek basınçlı gaz depolama tanklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut durumda hidrojen 70 MPa basınca kadar depolanabilmektedir. Bu da, %5-6 (kütlesel) gravimetrik yoğunlukta ve 30 kg/m³ hacimsel yoğunlukta (3,9 kg H₂/100 L iç hacim) hidrojen depolanması anlamına gelmektedir. Hidrojenin daha yüksek basınçlarda depolanabilmesi, malzeme teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır çünkü hidrojenin gravimetrik yoğunluğu kullanım basıncının artması ve tank duvar kalınlığının artmasıyla azalmaktadır. Bu nedenle, depolama tankları hafif malzemelerden yapılmış olmalı ve yüksek basınca dayanıklı olmalıdır. Son zamanlarda, 80 MPa basınçta hidrojenin depolanabildiği yeni hafif kompozit silindirler geliştirilmiştir ve böylece 36 kg/m³ hacimsel yoğunlukta hidrojen depolanabildiği görülmüştür. [19]

Ayrıca, artan depolama basıncı ile birlikte hidrojenin sıkıştırılması için gereken enerji maliyetinin de artması önemli problemlerden biri olarak ortaya çıkmaktadır. Hidrojenin, 70 MPa'ya kadar sıkıştırılması sırasında yaklaşık %15 enerji tüketilmesine rağmen hidrojenin sıvılaştırmasındaki enerji kayıpları ile karşılaştırıldığında daha avantajlı olmaktadır. Fakat bu durum, daha yüksek basınçlar (> 70 MPa) için daha fazla enerji tüketileceğinden dezavantajlı hale gelmektedir [17].

3.1.2. Sıvı hidrojen

Hidrojenin sıvılaştırılarak depolanması, çok düşük depolama sıcaklıkları gerektirmektedir. Sıvı hidrojen, kriyojenik kaptan, atmosferik basıncı altında yaklaşık 20 K'de depolanmaktadır çünkü hidrojenin kaynama noktası 20,3 K (-252,8 °C) ve kritik sıcaklığı yani sadece gaz olarak var olabileceği sıcaklık ise 32,9 K (-240,2 °C)'dir [17]. Sıvı hidrojenin hacimsel yoğunluğu yaklaşık 71 kg/m³ olup, hidrojen gazından daha yüksektir [19].

Hidrojenin sıvılaştırılması sırasında önemli miktarda enerji gerekmektedir. Bahse konu enerji, Von Helmholtz ve Eberle'ye göre, sıvı hidrojen için depolanan kimyasal enerjinin %30'u, 70 MPa'da sıkıştırılmış hidrojen gazı için ise %15'i olmaktadır. Ayrıca, sıvılaştırılmış hidrojen de boil-off mekanizmasından dolayı hem soğutmada hem de depolama sırasında önemli kayıplar meydana gelmektedir [17]. Hidrojenin kriyojenik tanklarda ısı sızıntısından kaynaklı boil-off hızı, tankın boyutu, şekli ve ısı yalıtımının bir fonksiyonudur.

Sıvılaştırma prosesinde, orto-hidrojenden para-hidrojene dönüşüm söz konusu olmaktadır. Normal hidrojen, oda sıcaklığında %25 para-hidrojen ve %75 orto-hidrojen içermektedir. Yaklaşık 20 K'e kadar soğumaya bağlı olarak, orto-hidrojen %75'ten neredeyse %0'a dönüşmektedir. Bu nedenle, tankta düşük sıcaklıkta dönüştürülmemiş hidrojen mevcut ise, orto-para dönüşüm reaksiyon entalpisine karşılık gelen (1,4 kJ/mol) ısı açığa çıkmakta ve bu da sıvı hidrojenin buharlaşmasına yol açmaktadır [19].

3.1.3. Kriyojenik katı hidrojen

Kriyojenik katı hidrojen depolama yaklaşımı, gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri artırmak için yüksek basınçlı ve kriyojenik depolama koşullarının bir araya getirilmesi ile ön plana çıkmıştır. Kriyojenik basınçta hidrojen depolamak için yüksek basınç (350 bar) ve sıvı hidrojen için gerekenden daha düşük kriyojenik sıcaklık gerekmektedir.

Katı moleküler hidrojenin yoğunluğu, 14 K (üçlü nokta) sıcaklığın altında 85 g/L'den büyük olduğundan dolayı, hem katı hem de sulu hidrojen fazında bulunarak (iki fazlı kriyojenik sıvı) uzay ve havacılık sistemlerinde itici yakıt depolaması için düşünülmüştür. Fakat katı ve sulu hidrojenin üretilmesinde ve termal olarak izole edilmesinde teknik zorluklar bulunmaktadır [18].

3.2. Kimyasal Depolama Yöntemleri

Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri, ideal olarak "on-board" ve "off-board" tersinir malzemeler ile organik yakıtlar olarak ayrılmaktadır. Tersinirlik, depolanan hidrojen kullanıldıktan sonra doğrudan hidrojen depolama malzemesinin yeniden sentezi için kullanılmasını ifade etmektedir. On-board tersinir malzemeler, belirli sıcaklık ve basınçta

malzemenin ortamda yeniden oluşturulabilmesidir. Off-board tersinir malzemeler de ise, ilk hidrojen içeren bileşiğin rejenerasyonu yerinde gerçekleştirilememektedir. Bu malzemelerin tersinir olması, yüksek basınç ve sıcaklıkla birlikte malzemenin o ortamdan uzaklaştırılmasını ve endüstriyel ölçekte işlenmesini gerektirmektedir [17-18].

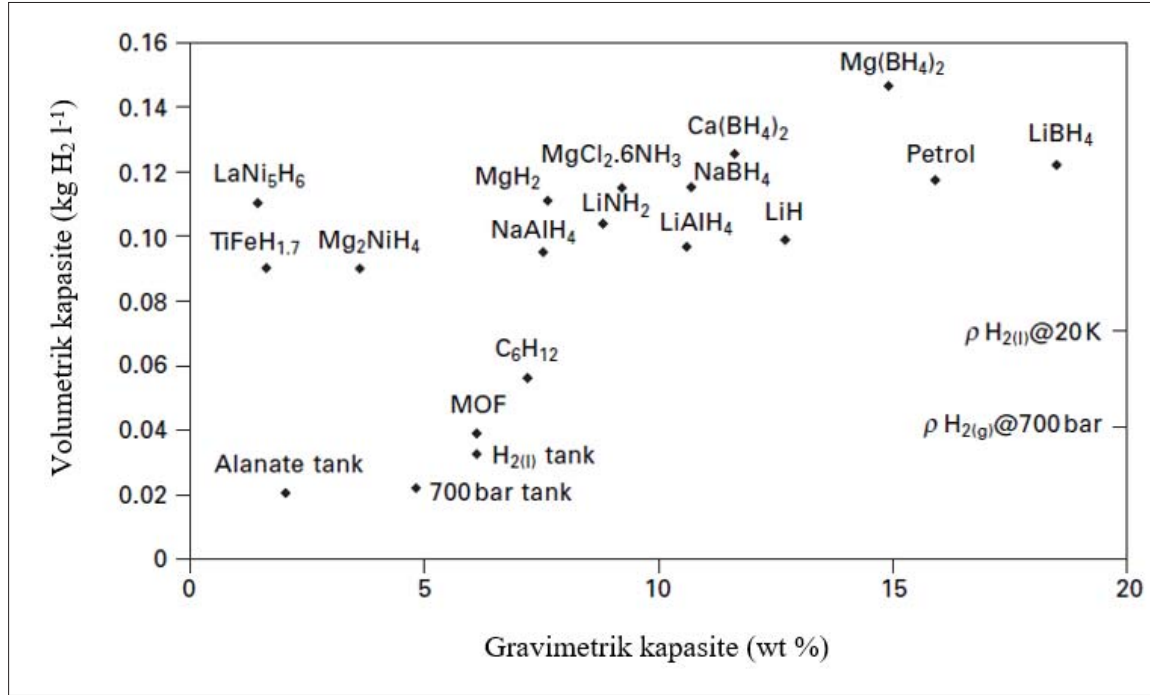
3.2.1. Metal hidrürler

Hidrojen, çok aktif bir element olmakla birlikte diğer birçok elementle de kimyasal bileşikler veya kompleksler oluşturmaktadır. Metal hidrürler (MH_x), metal veya alaşımların hidrojen ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Eş. 3.1). Ayrıca, metal ve hidrojen arasındaki kimyasal bağa (metalik, iyonik veya kovalent) göre sınıflandırılabilir. Metalin rejenerasyonu, sıcaklığın artırılması veya basıncın azaltılması ile gerçekleştirilebilir [20].



Metal hidrürler, atomik hidrojeni malzemenin yığın bölümünde depolamaktadır. İnterstisyel metal hidrürler de ise, moleküler hidrojen, malzemenin yüzeyinde atomik hidrojene ayrılmakta ve daha sonra yığına yayılmaktadır. Birçok uygulamada MH_x malzemesi, kuvvetli ekzotermik hidrojen absorplayıcılar olan A elementleri (Mg, Ti, Zr, La, vb.) ile endotermik veya çok zayıf ekzotermik hidrojen absorplayıcılar olan B elementlerini (Ni, Fe, Co, Mn, vb.) içeren AB_y (y: 0-5) olarak gösterilmektedir [18].

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere, interstisyel metal hidrürler düşük gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Bununla birlikte, bazı interstisyel metal hidrürler, kinetik, çalışma sıcaklığı ve basınç, gaz halindeki safsızlık direnci açısından uygun hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri göstermektedir. Bu durumda, ana problem depolanan hidrojenin kütlesi için yeterince hafif ve uygun hidrojen absorplayan bir malzeme bulmaktır. İnterstisyel metal hidrürlere; Pd ve $LaNi_5$, intermetalik bileşikler ($TiFe$ ve $TiCr_{1.8}$) ve vanadyum bazlı katı çözelti alaşımlar örnek verilebilmektedir [17].



Şekil 3.2. Farklı hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen depolama kapasiteleri [20]

3.2.2. Kompleks hidrürler

Kompleks hidrürler, $M(XH_m)_n$ kimyasal formülü ile gösterilmekte olup M_n^+ kation ile $(XH_m)_n^-$ kompleks iyonu arasındaki bağdan oluşmaktadır [19]. Kompleks hidrürler, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir (LiBH₄: ağırlıkça %18). Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler, alanatları $[AlH_4]^-$, amitleri $[NH_2]^-$, imidleri $[NH_4]^-$, ve bor hidrürleri $[BH_4]^-$ kapsamaktadır. Ancak, kompleks hidrürler yavaş kinetiğe sahip olup havaya ve neme karşı yüksek hassasiyet göstermektedir [17]. Kompleks hidrürler ayrıştırıldığında, kuvvetli X-H bağlarına sahip olduğundan sadece hidrojen değil diğer gazlar da açığa çıkmaktadır [19].

3.2.3. Mikro gözenekli malzemeler

Mikro gözenekli malzemeler fiziksel adsorpsiyon yoluyla moleküler hidrojeni adsorbe etmektedir. Mikro gözenekli malzemeler, 2 nm'den küçük gözenek boyutlarına ve geniş iç yüzey alanına sahiptir. Bu malzemeler, hidrojeni moleküler olarak düşük sıcaklıklarda depolamaktadır. Mikro gözeneklerin içinde hidrojen etkili bir şekilde yüksek bir yoğunluğa kadar sıkıştırılmaktadır. Bu da, aynı sıcaklık ve basınçtaki serbest gaz ile karşılaştırıldığında hidrojenin hacimsel yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır.

Hidrojen adsorpsiyon kapasitesi basınçla doğrusal olarak artmaktadır. Aktif karbon için 77 K'da ve 50-150 bar basınçta hidrojen adsorpsiyon kapasitesi ağırlıkça %5-6 ve metal organik çerçeveler için ağırlıkça yaklaşık %7-7,5 olmaktadır [18]. Mikro gözenekli malzemelerin hidrojen adsorpsiyon kinetiği çok hızlıdır ve bu durum hidrojen depolaması için avantaj sağlamaktadır. Ancak uygun depolama basınçlarında önemli depolama kapasitesi elde etmek için düşük sıcaklık ve düşük sıcaklıkta depolama için de soğuma ünitesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da depolama birimine ekstra ağırlık eklemekle birlikte mikro gözenekli malzemeler için önemli bir dezavantaj olmaktadır.

Mikro gözenekli malzemeler arasında aktif karbonlar, zeolitler, metal organik çerçeveler (MOF) ve mikro gözenekli organik polimerler yer almaktadır [17].

3.2.4. Sıvı organik hidrojen taşıyıcılar

Hidrojen ile yaklaşık 100 bar veya daha düşük basınçlarda, 500-600 K gibi yüksek sıcaklıklarda ve uygun katalizör varlığında, tersinir şekilde reaksiyona giren birçok sıvı halkalı hidrokarbonlar bulunmaktadır. Bu sıvı hidrojen taşıyıcılara; benzen/sikloheksan (ağırlıkça %7,1), toluen/metilsikloheksan (ağırlıkça %6,1), naftalin/dekalin (ağırlıkça %7,2) ve karbazol örnek olarak verilebilmektedir. Sıvı hidrojen taşıyıcılar nispeten yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olmakla birlikte, araçların tanklarını veya uzak bölgelerdeki depolama sistemlerini doldurmak amacıyla geleneksel yakıtlar gibi taşınabildiği ve kullanılabildiği için hidrojen yakıt alt yapısı açısından önem arz etmektedir.

Sıvı hidrojen taşıyıcıların dezavantajı, hem hidrojenasyon hem de dehidrojenasyon reaksiyonları sırasında çok daha etkin ve verimli katalizörlere ihtiyaç duyulmasıdır. Bu problem, dehidrojenasyon reaksiyonuna devam edebilmek amacıyla reaktörü yüksek sıcaklıklarda tutmak için açığa çıkan hidrojenin büyük bir kısmının yakılmasına yol açmaktadır. Yüksek sıcaklığın korunması, reaksiyon ürünlerinin katılaşmasını önlemek için de gereklidir [18-19].

3.2.5. Bor bazlı bileşikler

Ağırlıkça yaklaşık %10 hidrojen den daha fazla hidrojen kapasitesine sahip bor bazlı bileşiklerin katalitik termal ayrışması tersinir bir reaksiyon olmamasına rağmen hidrojen depolama malzemeleri olarak önerilmektedir. Bu malzemelere örnek olarak ekzotermik ayrışma reaksiyonları ile hidrojen üretilen amin-boranlar, amidoboranlar ve diğer birçok B-N-H bileşikleri verilebilmektedir. Bu malzemelerden aktif katalizörler ile hidrojen salınımı hızlı olmasına rağmen, oldukça kararlı ürünlerin oluşması (BN, vb.) rejenerasyon aşamasını genellikle zor ve maliyetli hale getirmektedir.

Amonyak boran (NH_3BH_3) ve B-N-H malzemeleri ile ilgili önemli sorunlardan biri, ayrışma sırasında hidrojenle birlikte yan ürünlerin (NH_3 , B_2H_6 , borazin, vb.) oluşmasıdır. Bu yan ürünler, yakıt hücrelerinin performansını (yakıt hücresi katalizörünün zehirlenmesi) ve ayrışma ürünlerinin geri dönüşümünü de olumsuz etkilemektedir. Safsızlık oluşumunu minimize etmek için seçici katalizörlerden nano boyutlu parçacıkların kapsüllenmesine kadar çeşitli yaklaşımlar geliştirilmesine rağmen bunların kontrolü, kimyasal hidrojen depolama sistemlerinin reaksiyon kimyası ve mühendislik tasarımındaki gelişmelere bağlı olmaktadır [18].



4. HİDRAZİN BORAN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Kimyasal hidrojen depolama yöntemi, güvenli ve verimli hidrojen depolama yöntemleri arasında umut vaat eden yöntemlerden biridir. Bu kapsama giren malzemeler arasında bor ve azot içeren yüksek hidrojen kapasiteli hafif bileşikler (amonyak boran, amin-boran), kararlılık, yüksek hidrojen içeriği, güvenlik ve çevreye zarar vermeyen yan ürünler açısından dikkat çekmektedir. Kimyasal olarak hidrojen depolamada, bor-azot komplekslerinin dikkat çekmesi 3 nedenden kaynaklanmaktadır [5-7]:

- 1- Bor ve azot hafif elementlerdir ve bu da kütlece hidrojen depolama açısından önemli olmaktadır.
- 2- Her bir N ve B atomu 2/3 hidrojen elementini bağlayabilmektedir.
- 3- B-H ve N-H bağları (hidritik $H^{\delta-}$, protik $H^{\delta+}$) ısıtıldığında etkileşerek H_2 açığa çıkarmaktadır.

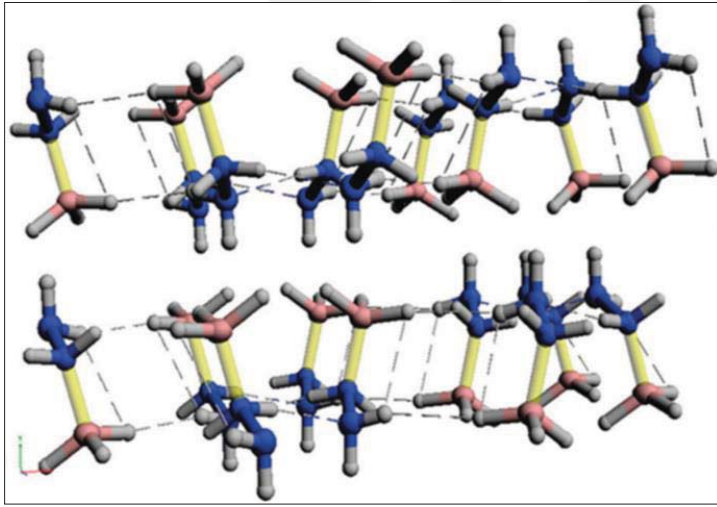
Amin-boranlar, Lewis asit boran (BH_3 , BH_2CN , BH_2COOH , BH_2COOCH_3) ve amin (R , R' , $R''N$) kompleksleri olup, nitrojen atomundaki iyon elektron çiftinin, boranın boş yörüngesine yerleştirilerek koordinat kovalent bir bağ oluşturmasıyla meydana gelmektedir [8]. Boran (BH_3), Lewis asidi olarak, Lewis bazları (amin, fosfin vb.) ile stabilize edilebilmektedir. Oluşan kararlı amin-boran kompleksleri karbonil bileşiklerin seçici indirgeyici ajanlarıdır. Boranın, organik çözücüde çözünürlüğü sınırlı olmasına ve boran protik çözücülere karşı yüksek olarak reaktif olmasına rağmen, amin-boran kompleksleri genellikle çeşitli organik çözücülerde çözünürken, birçok protik çözücüye karşı reaktif değildir [21].

Amin-boranlar arasında, hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$, HB) ve hidrazin bisboran ($N_2H_4(BH_3)_2$, HBB) ağırlıkça %15,4 ve %16,8 teorik hidrojen kapasiteleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Hidrazin boran ve hidrazin bisboranın molekül ağırlıkları sırasıyla 45,88 ve 59,71 g/mol'dür [22].

Hidrazin, zehirli ve son derece kararsız bir bileşik olmasına rağmen roket yakıtı, polimer köpük endüstrisi gibi birçok alanda uygulamaları bulunmaktadır. Hidrazin bileşiğinin boran ile reaksiyonu yaklaşık 50 yıl öncesine dayanmaktadır ve ilk hidrazin boran sentezi Goubeau

ve Ricker tarafından gerçekleştirilerek potansiyel hidrojen depolama malzemesi olarak önerilmiştir [9]. Hidrazine boranın eklenmesi, serbest hidrazinin özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir ve ortaya çıkan kompleks için yeni muhtemel uygulamalar araştırılmaktadır. Bu özelliklerden biri de H_2 salınım tepkimesinin aktivasyon enerjisini düşürmesidir. Hidrazin borandaki hidrojen içeriği (ağırlıkça %15,4) çok yüksektir ve yapısında 4 protik 3 hidritik formda hidrojen bulunmaktadır. Hidrazin boran, beyaz kristal bir katı madde olup Lewis asit-baz katılma ürünüdür [23].

Goubeau ve Ricker tarafından yapılan tek bir kristale ait X-ışını difraksiyonu (XRD) analizine göre, hidrazin boranın ortorombik kristal yapıda olduğu (Şekil 4.1) gözlemlenmiştir [9]. Bu yapı, hidrazin boran molekülünün $H^{\delta+}$ ile diğer molekülün $H^{\delta-}$ arasındaki moleküller arası $N-H\cdots H-B$ bağlarından oluşmakta, moleküller arası etkileşimi desteklemekte ve kararlılığı arttırmaktadır [24].



Şekil 4.1. Hidrazin boranın kristal yapısı [24]

Hidrazin boran, iyonik hidrazin bileşikleri ile bor hidrürlerin reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Hidrazin reaktantı, monoprotik hidrazinyum iyonu içeren herhangi bir bileşik olabilmektedir. Hidrazin reaktantı olarak hidrazin asetat, hidrazin hidroklorür, hidrazin hemisülfat, hidrazin nitrat kullanılabilmektedir. Eğer metal içeren hidrazin reaktantı kullanılacaksa, metalin hidrazin bileşiği ile bor hidrür reaksiyonunu negatif etkilememesine dikkat edilmelidir. Buna örnek olarak da metal halit hidrazinatlar (magnezyum klorür tetrahidrazinat vb.) ve metaller için magnezyum, nikel, bakır, kobalt, gümüş verilebilmektedir.

Bor hidrür reaktantı için herhangi bir kısıtlama olmamakla beraber kararlı bir yapıda olması tercih edilmektedir. Genellikle tercih edilen tuzlar, kararlı ve kolay bulunması açısından alkali metal bor hidrürler olmaktadır. Hidrazin boran sentez reaksiyonu için sodyum bor hidrür ile hidrazin hemisülfat ve hidrazin hidroklorür tercih edilmektedir. Reaktantların birbiriyle ve reaksiyon ortamıyla daha iyi etkileşim sağlaması için inert çözücü kullanılmaktadır. Çözücü olarak eterler, asitler, hidrokarbonlar, esterler kullanılabilir. En çok tercih edilen çözücüler, tetrahidrofuran (THF) ve dioksan gibi heterosiklik eterlerdir. Ayrıca C₅-C₁₀ içeren hidrokarbonlar (benzen, heptan, hekzan vb.) da reaksiyonda kullanılmaktadır. Reaksiyon için oda sıcaklığı ve atmosferik koşullar uygun olmaktadır [25]. Hidrazin boranın erime sıcaklığı 61 °C olup, 50 °C gibi düşük sıcaklıkta hidrazin boran ayrışmaya başlamaktadır [3,7].

Hidrazin boran sentez yöntemleri aşağıda yer almaktadır:

- Sodyum bor hidrür (NaBH₄) ile hidrazin sülfatın (N₂H₄)₂SO₄ dioksan çözücüsünde yaklaşık 30°C'de 5-15 saat aralığında reaksiyona girmesiyle HB oluşmaktadır (Eş. 4.1).



- Sodyum bor hidrür ile magnezyum klorür (MgCl₂) veya magnezyum klorür heksahidrat (MgCl₂·6H₂O), hidrazin (N₂H₄) veya tetrahidrazinat (MgCl₂·4N₂H₄) ve çözücü olarak tetrahidrofuran (C₄H₈O) kullanılarak HB üretilmektedir (Eş. 4.2 ve Eş. 4.3).

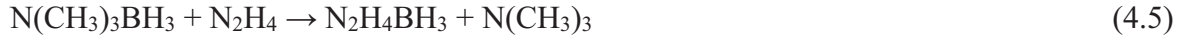


- Sodyum bor hidrür ile hidrazinin klorür veya asetat tuzu N₂H₄·HX (X = Cl veya CH₃COO) ve çözücü olarak THF kullanılarak 50-100 °C sıcaklık aralığında HB sentezlenebilmektedir.

- Sodyum bor hidrür ile hidrazin monohidroklorürün THF ortamında reaksiyona girmesiyle HB sentezlenebilmektedir (Eş. 4.4).



- Boran (BH_3) kaynağı da değiştirilerek farklı sentez metotları geliştirilebilmektedir. Trimetilamin boran $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{BH}_3$ ile hidrazin, çözücü olarak benzen (C_6H_6) ortamında $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona girerek HB üretilebilmektedir (Eş. 4.5).



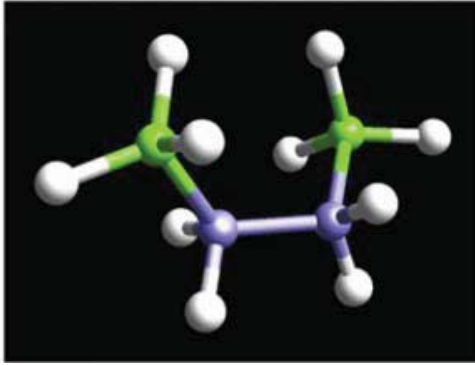
Ayrıca, katı hal hidrazin boranın oluşum ısısı, 29,6 bar argon basınç altında kalorimetre içerisinde piroliz yöntemiyle $42.7 \pm 0.4\text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur [24].

5. HİDRAZİN BİSBORAN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Hidrazin bisboran ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$, HBB) yapısında boran-nitrojen-hidrojen içeren bir bileşik olup, ağırlıkça %16,8 teorik hidrojen kapasitesine ($4\text{H}^{\delta+}$, $6\text{H}^{\delta-}$) sahiptir. Hidrazin bisboran sentezi ilk olarak 1950’li yılların ortalarında diboran ve hidrazinin $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de reaksiyonu (Eş. 5.1) ile gerçekleştirilmiştir [10].



Sun ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin bisboranın XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analize göre, hidrazin bisboranın P23 uzay grubu ile kübik kristal yapıda olduğu (Şekil 5.1) gözlemlenmiştir. Bu yapı, bir HBB molekülü oluşturmak için her bir hidrazin grubunun N-N bağları ile aynı tarafta yer alan BH_3 grupları ile bağ oluşturmaya dayanmaktadır [11].



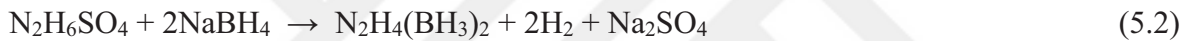
Şekil 5.1. Hidrazin bisboranın kristal yapısı (Mavi: N atomu, yeşil: B atomu, beyaz: H atomu) [11]

Hidrazin bisboran, Eş. 5.1’den farklı olarak iyonik hidrazin bileşikleri (hidrazin sülfat gibi) ile iyonik bor hidrürlerin tepkimesi sonucu da elde edilmektedir. Reaksiyon inert gaz (nitrojen, helyum vb.) ortamında gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyon koşulları için sıcaklık ve basınç değeri önemli olmamaktadır ama $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’nin üstündeki sıcaklıklarda hidrazin bisboran bozunabilmektedir. Bu yüzden sıcaklık $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ altında olmalıdır. Reaktantların sisteme eklenme sırası reaksiyonu etkileyen bir parametre değildir. Reaksiyonda, çözücü reaktantlarla ve elde edilecek ürünle tepkimeye girecek herhangi bir fonksiyonel grup içermemelidir. Çözücü olarak oluşan yan ürünlerin içinde çözünmediği

THF, dioksan gibi halkalı eterler kullanılmaktadır. Literatürde, kullanılan çözücü miktarının reaksiyonu etkileyen önemli bir parametre olmadığı belirtilmiştir [26].

Hidrazin reaktantı olarak ilk valans elektronu negatif iyon veya anyona iyonik olarak bağlanan diprotik hidrazinyum iyonu ($\text{N}_2\text{H}_6^{+2}$) içeren bileşikler tercih edilmektedir. Bor hidrür reaktantı olarak ise metal bor hidrür veya nitrojen içeren bor hidrürler gibi herhangi bir kararlı tuz kullanılabilir. Bu tip reaksiyonlar için genellikle inorganik metal bor hidrürler (sodyum, lityum, potasyum bor hidrür vb.) kullanılmakta olup, sodyum bor hidrür kullanıldığında kısa sürede alınan verimin yüksek olduğu belirtilmiştir [26].

HBB sentezinde en yaygın yöntem, Eş. 5.2 ve 5.3'te verildiği üzere, siklik eter çözücü ortamında (THF) hidrazin tuzlarına (hidrazin sülfat ($[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{SO}_4\text{H}]^-$) veya hidrazin klorür) lityum bor hidrür veya sodyum bor hidrürün ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir [11].



Hidrazin bisboran tehlikeli bir madde olup, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında patlama riski bulunmaktadır.

6. AMİN BORANLARDAN HİDROJEN ELDE EDİLMESİ

6.1. Termoliz Tepkimesi ile Hidrojen Elde Edilmesi

Amin boranlar belirli sıcaklıklara kadar ısıtıldığında, amino borana dönüşerek hidrojen çıkışı meydana gelmektedir. Bu reaksiyon mekanizması, borazin eldesi veren tüm amin boranların ısıtılmasında olduğu gibi meydana gelmektedir. Ancak bazen dimetilamin boran gibi amin boranlarda dehidrojenlenme reaksiyonu sonucu oluşan ürünler kolaylıkla belirlenemez. Dimetilamin boran ısıtıldığı zaman önce hidrojen gazı ve dimetilamino boran elde edilirken reaksiyona devam edildiğinde ise dimetilamino boranın bozularak bisdimetilamino boran ve dimetilamino diborana dönüştüğü gözlemlenmiştir [8, 27].

Hidrazin boranın 25-400 °C sıcaklık aralığında termolizinin incelendiği bir çalışmada, erimenin yaklaşık 60 °C’de başladığı görülmüştür. Endotermik reaksiyon sonucu soğurulan enerji miktarı 15 kJ/mol’dür. Hidrazin boranın erimesiyle birlikte bir kısmı (95 °C’de kütlece %1,2 H₂) dehidrojenasyona uğramıştır. Hidrazin boranın ana ayrışması, 105-160 °C’de meydana gelmiştir ve 100 °C’nin üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman hidrojen ile birlikte önemli miktarlarda istenmeyen gaz halindeki hidrazin gibi yan ürünlerin olduğu gözlemlenmiştir (Eş. 6.1 ve 6.2). Hidrazin boranın ayrışması sonucu açığa çıkan enerjinin miktarı 20 kJ/mol olarak verilmiştir. Hidrazin boranın termal ayrışması sırasında hidrazin ve az miktarda amonyak oluşmuştur. Ayrıca, hidrazin boranın 300 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ayrışması sonucunda patlayıcı bir katı kalıntı oluşmaktadır. Bu nedenle, hidrazin borandan H₂ üretiminde termoliz yönteminin tercih edilmemesi önerilmiştir [24].

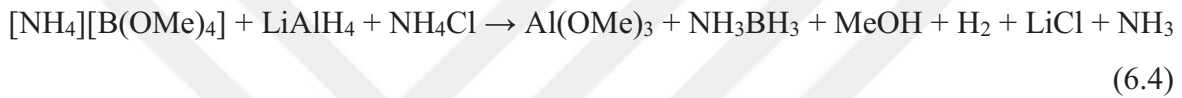
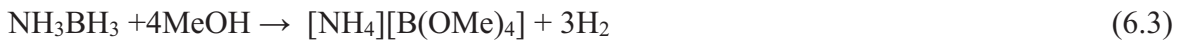


6.2. Solvoliz Tepkimesi ile Hidrojen Elde Edilmesi

Amin boranlardan solvoliz, termoliz vb. yöntemlerle hidrojen elde edilebilmektedir. Suda veya herhangi bir çözücünde iyi çözünen geçiş metal kompleksleri önemli bir indirgenme

ajanı olan amin boran, HB, HBB veya bor hidrür varlığında kolaylıkla indirgenmektedir. İndirgenen metal nanopartiküller çözelti içerisinde amin boranın katalitik dehidrojenasyonu ile hidrojen açığa çıkararak son derece aktif katalizörler oluşturmaktadır.

Ramachandran ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, geçiş metal katalizli amonyak boranın (AB) metanol ile solvolizinde $[\text{NH}_4][\text{B}(\text{OMe})_4]$ elde edilmiştir (Eş. 6.3) ve açığa çıkan amonyum tetra metil boratın tekrar NH_4Cl ve lityum alüminyum hidrür ile reaksiyonu (Eş. 6.4.) gerçekleştirilerek AB'ye geri dönüştürülmüştür [28].



Ayrıca, Petit ve Demirci tarafından HBB'nin protik çözücülerde (su, metanol, etanol) katalizörsüz solvolizi incelenmiştir. Yapılan çalışmada, 50 mg HBB, 5 mL çözücü içinde çözünüp hidrojen salınımı izlenmiştir. Buna göre, 2 saatlik bir süre boyunca 25 °C'de sırasıyla 3,3 ve 2 mL'den daha az H_2 üretilmiştir [29].

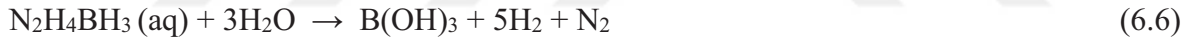
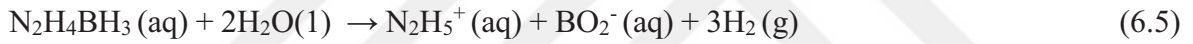
6.3. Katalitik ve Katalitik Olmayan Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Elde Edilmesi

Solvoliz tekniği içinde çözücü olarak su kullanılarak yürütülen dehidrojenasyon yöntemi, çoğunlukla katalitik hidroliz şeklinde yürütülmektedir. Nadiren, daha yüksek sıcaklıklarda katalitik olmayan hidroliz reaksiyonlarıyla amin-boranlardan H_2 üretilmektedir.

Metal katalizli amin-boran dehidrojenasyonu için farklı geçiş metal katalizörleri kullanılabilir. Kullanılan metal katalizöre bağlı olarak reaksiyon 3 basamakta meydana gelmektedir. İlk aşama metal üzerinde gerçekleşmekte ve dehidrojenasyon ile lineer diborazin ($\text{RR}'\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NRR}'-\text{BH}_3$) ve aminoboran ($\text{RR}'\text{N}=\text{BH}_2$) oluşmaktadır. Bu ara ürünler dehidrosiklizasyon veya oligomerizasyonu kapsayan ikinci basamağa uğramaktadır. Bu aşama, metal katalizörlü veya katalizörsüz yürütülebilmektedir ve son ürün olan $(\text{RR}'\text{N}-\text{BH}_2)_x$ ($x > 0$) oluşmaktadır [8].

Amin-boranlardan hidrojeni doğrudan elde etmenin bir yolu da termoliz ile dehidrojenasyon yöntemidir. Birincil ve ikincil amin-boranlar, yüksek sıcaklıklarda ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) dehidrojenasyon tepkimesiyle halkalı veya lineer amin boran $[\text{R}_2\text{B-NR}_2]_x$ ($x = 2$ veya 3) ve borazin $[\text{RB-NR}]_3$ türevlerine dönüşmektedir [5].

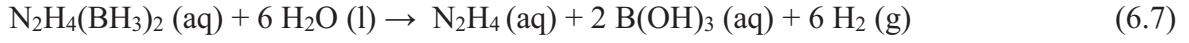
Hidrazin boranın hidroliz yöntemi ile dehidrojenasyonu, BH_3 hidrolizi ve N_2H_4 'ün ayrışması mekanizmasına dayanmaktadır. BH_3 grubunun hidrolizi, N_2H_4 grubunun ayrışmasından çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Hidrazin boranın katalitik hidrolizinde, hidrazin boran ve su arasındaki reaksiyon stokiometrik oranda gerçekleşmektedir ve bu da yüksek derişimli hidrazin boran çözeltisinde veya katı hidrazin borana su eklendiğinde bile etkin hidrojen üretiminin gerçekleştirildiğini göstermektedir. Hidrazin boranın sulu çözeltisi, hidrolitik şartlarda tam dehidrojenasyon için uygun olmakla birlikte, en önemli özelliği BH_3 kısmının yanında N_2H_4 'ün de aktif ve seçici metal bazlı katalizör varlığında dehidrojenasyona uğramasıdır.



Hidrazin boranın metal katalizli ortamda dehidrojenasyonunun, iki farklı reaksiyon ile gerçekleştiği önerilmektedir. İlk reaksiyonda, hidrazin borandaki BH_3 grubunun hidrolizi ile 3 mol H_2 açığa çıkmakta, ikinci reaksiyonda ise hidrazin borandaki BH_3 grubu ile birlikte N_2H_4 grubunun da hidrolize uğramasıyla 6 mol gaz (5 mol H_2 ve 1 mol N_2) açığa çıkmaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonu için çalışılan katalizörler 3 kategoriye ayrılmıştır [3, 24]:

- 1) Fe ve Re bazlı katalizörler, BH_3 grubunun hidrolizinde tamamlanmamış dönüşüm (< 3 mol H_2)
- 2) Co, Ni, Cu, Pd, Pt ve Au bazlı katalizörler, sadece BH_3 grubunun hidrolizinde aktif olanlar (3 mol H_2 /1 mol BH_3)
- 3) Ru, Rh ve Ir bazlı katalizörler, N_2H_4 grubunun da hidrolizinde aktif olanlar.

HBB ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$)'nin dehidrojenasyonunda da hidrazin boranda olduğu gibi iki farklı reaksiyon ile katalitik hidroliz gerçekleşmektedir. HBB'deki BH_3 grubunun hidrolizi Eş. 6.7' ye göre meydana gelmektedir [30]:



Hidrazinin ayrışması için ise heterojen katalizörün aktivitesi ve seçiciliğine göre, Eş. 6.8 ve 6.9'da yer alan iki reaksiyonun meydana geldiği önerilmiştir [30]:



BH_3 ve N_2H_4 'ün ayrışması ile birlikte HBB'nın toplam dehidrojenasyonu ile 8 mol H_2 ve 1 mol N_2 elde edilebileceği belirtilmiştir [30].

7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde HB sentezi, hidrazin borandan hidrojen üretimi, HBB sentezi ve hidrazin bisborandan hidrojen üretimi ile ilgili literatür çalışmaları ayrı ayrı ele alınmıştır.

7.1. Hidrazin Boran Sentezi

Kimyasal hidrojen depolama için önemli maddelerden biri olan hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$), ağırlıkça %15,4 hidritik ve protik formda hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve hidrazin borandan maksimum verimde hidrojen açığa çıkarılması önemli parametrelerden biridir.

Goubeau ve Ricker tarafından farklı reaktantlar kullanılarak yapılan çalışmalarda (B_2H_6 , LiBH_4 , NaBH_4 , N_2H_4 ve $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$), hidrazin boran sentezi için en etkili yöntemin dioksan çözücüsü kullanılarak NaBH_4 ile $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ reaksiyonu sonucu elde edildiği gözlemlenmiştir. Hidrazin boran, dioksan çözücüsünde dihidrazin sülfat ile sodyum bor hidrürün reaksiyonundan (Eş. 7.1) elde edilmiştir [9].



Hidrazin boran için farklı üretim yöntemleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Hidrazin boran sentezinde organik çözücü olarak benzen, dioksan, hekzan, THF; BH_3 kaynağı olarak NaBH_4 , LiBH_4 , KBH_4 ve N_2H_4 kaynağı olarak da $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$ veya $\text{MgCl}_2\cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$ kullanılmıştır. Reaksiyon oda koşullarında ve 2-8 gün arasında sentezlenmiştir. Ürün verimi %33-98 arasında değişmektedir. Elde edilen ürünün, süblimleşme veya rekristalizasyon ile %98’e kadar saflaştırılabildiği önerilmiştir [21].

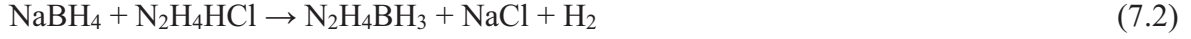
Hidrazin boran sentezinde; boran kaynağı olarak kullanılacak hidrazin tuzları için reaksiyon hız sıralaması $\text{LiBH}_4 > \text{NaBH}_4 > \text{KBH}_4$ şeklindedir. Sentezde çözücü olarak kullanılan güçlü bazik eterler (THF vb.), genelde kullanılan dietil eter gibi çözücülere karşı hız açısından avantaj sağlamak ve $[\text{H}_2\text{B-NH-NH-BH}_2]_n$ gibi yan ürünlerin oluşumuna yol açan reaksiyonları elimine etmektedir. Ayrıca hidrazin tuzu daha asidik oldukça reaksiyon hızı da artmaktadır [25].

Çizelge 7.1. Hidrazin boran üretim yöntemleri [21]

N ₂ H ₄ Kaynağı	BH ₃ Kaynağı	Çözücü	Zaman	Sıcaklık	Verim	Safılık
(N ₂ H ₅)SO ₄	LiBH ₄	THF	70 saat	40 °C		
(N ₂ H ₅)SO ₄	NaBH ₄	Dioksan		30 °C	%70-75	
(N ₂ H ₅)SO ₄	NaBH ₄	THF	5-6 gün	30 °C		
(N ₂ H ₅)SO ₄	NaBH ₄	Dioksan	3 gün	30 °C	%82	%100
N ₂ H ₄ .HCl	NaBH ₄	Benzen	6 gün	23 °C	%76	%95
N ₂ H ₄ .HCl	NaBH ₄	Hekzan	6 gün	23 °C	%33	%95
N ₂ H ₄ .HCl	NaBH ₄	THF	1-3 gün	23 °C	%72-98	
MgCl ₂ .4N ₂ H ₄	NaBH ₄	THF	4 gün	23 °C	%92	%98
MgCl ₂ .4N ₂ H ₄	NaBH ₄	THF	8 gün		%83	
MgCl ₂ .6H ₂ O	NaBH ₄	N ₂ H ₄	2 gün	0 °C	%34	%98
MgCl ₂ .6H ₂ O	NaBH ₄	N ₂ H ₄	7 gün	0 °C	%79	
N ₂ H ₄ .HCl	NaBH ₄	Dioksan	2 gün	23 °C		%87
N ₂ H ₄ .HCl	NaBH ₄	THF	3 gün	0 °C	%67	
N ₂ H ₄ .HCl	Al(BH ₄) ₃	THF	3 gün	0 °C		
N ₂ H ₄ .HCl	KBH ₄	THF	4 gün	23 °C	%78	
N ₂ H ₄ .CH ₃ COOH	NaBH ₄	THF		50-100 °C		
Poliborazilen	N ₂ H ₄	THF	12 saat	23 °C	%70-100	%0-30
N ₂ H ₄	N(CH ₃) ₃ BH ₃	Benzen		50 °C		

Goubeau ve Ricker tarafından yapılan değerlendirmede, hidrazin boranın çözünürlüğü birçok çözücü madde kullanılarak incelenmiştir. Çözücüler 5 kategoriye ayrılmıştır: çok fazla çözünen (su, metanol, piridin vb.), çok çözünen (etanol, dioksan, THF vb.), çözünen (dimetilanilin ve asetil asetat), kısmen çözünen (dietil eter ve n-bütül asetat) ve çözünemez (petrol eteri, benzol, kloroform). Hidrazin boranın çözünürlüğü ve suda kendiliğinden hidrolizine karşı kararlılığı da incelenmiştir. Hidrazin boranın 25 °C’de sudaki çözünürlüğü 6 g N₂H₄BH₃/100 g H₂O olarak bulunmuştur. Sodyum bor hidrür, dimetilamin boran ve amonyak triboranın sulu çözeltilerinin aksine, hidrazin boranın sulu çözeltisinin kendiliğinden hidrolizine karşı yüksek kararlılık gösterdiği kanıtlanmıştır. Hidrazin boran, oda sıcaklığında 4 gün boyunca depolandığında %95’inden fazlasının değişmeden kaldığı gözlemlenmiştir. Hidrazin boranın uzun dönemli depolanabilmesi için alkali çözelti halinde saklanması önerilmiştir. [9].

Gunderloy'un yaptığı çalışmada, hidrazin boran, THF içerisinde hidrazinyum klorür ile sodyum bor hidrürün buz banyosunda reaksiyonu ile (Eş. 7.2) sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi 1-3 gün arasında değiştiğinde verimin %72 ile %98 arasında değiştiği belirtilmiştir.



Hidrazin boranın saflaştırılması için fazla miktarda pentan kullanıldığında, çökelme yerine sıvı-sıvı faz ayırımının gözlemlendiği “oiling-out” meydana geldiği aktarılmıştır [25].

Moury ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2012), kimyasal hidrojen depolama için önemli maddelerden biri olan hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$), iki basamakta gerçekleşen metotla (tuz metateziz ve çözücü ekstraksiyon-kurutulması) 3 günde %80 verimle ve %99,6 saflıkta üretilmiştir. Diğer bir metot da, hidrazin direkt çözücü olarak 0 °C'de kullanılmıştır. Reaksiyon süresi 2 gün olduğunda verim %34, saflık %98 iken; reaksiyon süresi 1 haftaya çıkarıldığında verimin %79'a kadar çıktığı rapor edilmiştir [21].

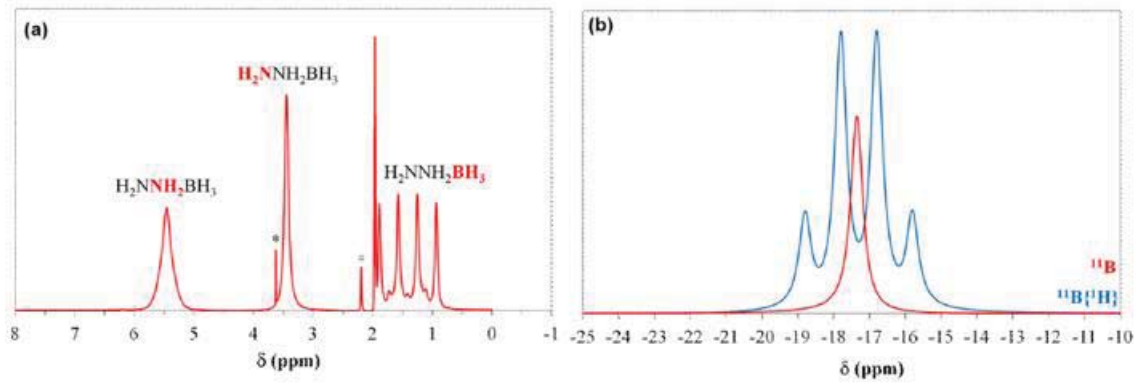
HB sentez verimini, reaksiyon süresi ve saflık açısından geliştirmek için çalışmalar yapılmıştır. İlk sentez yönteminde, katı halde her iki reaktant reaksiyona girerek kümeleşmeler meydana getirmekte ve reaksiyon verimine zarar vermektedir. İkinci sentez yönteminde, her iki reaktant 50 mL dioksanda süspanse edilip, karıştırılmakta ve girişim yine başarısız sonuçlanmaktadır. Üçüncü sentez yönteminde ise, karışım metodu değiştirilerek kristalizasyon basamağı çıkarılıp, reaksiyon 48 saate çıkarıldığında verim %72,5, saflık ise %98,3 olmaktadır. Daha fazla miktarda çözücü kullanıldığında, verim ve saflığın arttığı gözlemlenmiştir [21].

Hidrazin boranın kimyasal yapısı kızıl ötesi spektroskopisi (IR) ile de incelenmiştir. Hidrazin boran IR spektrumunda aşağıda yer alan bantlar gözlemlenmiştir:

- i. N-H gerilme bölgesinde çeşitli bantlar: $2600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$
- ii. B-H gerilme bölgesinde büyük bir bant: $2100\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$
- iii. B-H gerilme bölgesinde iki küçük bantlar: 1915 cm^{-1} ve 2015 cm^{-1}
- iv. N-H asimetric eğilme bölgesinde iki keskin bantlar: 1590 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1}
- v. N-H simetric eğilme bölgesinde iki keskin bantlar: 1435 cm^{-1} ve 1335 cm^{-1}
- vi. B-H eğilme bölgesinde bantlar: $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$

- vii. N-H sallanma bölgesinde iki keskin bantlar: 1045 cm^{-1} ve 980 cm^{-1}
- viii. BN-N asimetrik ve N-N simetrik gerilme bölgesinde güçlü bir bant: 910 cm^{-1}
- ix. BN-N simetrik ve B-N simetrik gerilme bölgesinde bir bant: 750 cm^{-1}

Hidrazin boranın ^{11}B NMR ve ^1H NMR spektralleri Şekil 7.1’de verilmiştir. Hidrazin boran yapısındaki N_2H_4 grubunun varlığı Şekil 7.1.a’daki ^1H NMR spektrasında görülen $\delta = 3,44$ ppm ($\text{NH}_2\text{--N}$) ve $\delta = 5,45$ ppm ($\text{NH}_2\text{--B}$) piklerle ispatlanmıştır. Şekil 7.1.b’de hidrazin boranın yapısındaki BH_3 grubunun varlığı, $\delta = -17,1$ ppm’ deki pik ile gösterilmiştir [21, 24].



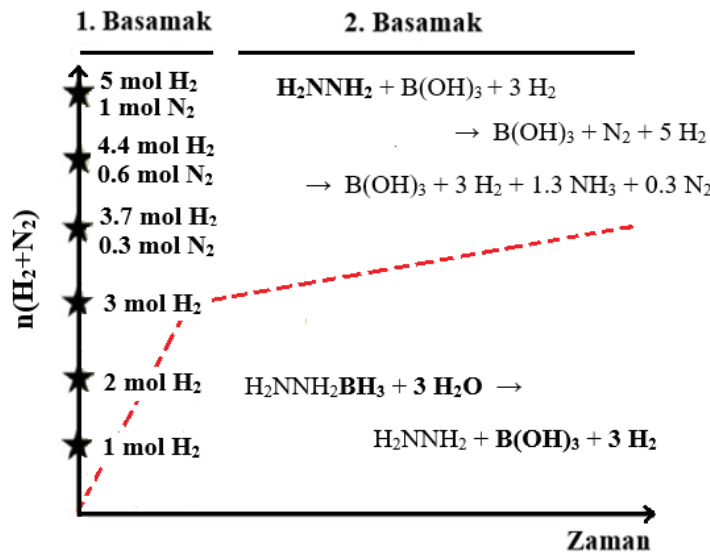
Şekil 7.1. a) H_2O ^1H NMR spektrası b) H_2O çözelti halinde ^{11}B NMR ve spektralleri [24]

Hidrazin boran sentezinde reaksiyonun yavaş gerçekleşmekte olduğu reaksiyon süresinin verim de dikkate alındığında yaklaşık 4-8 gün arasında değiştiği belirtilmiştir. Hidrazin boran sentez reaksiyonu kinetiği incelendiğinde ise hidrazin molekülündeki azot ile bor atomunun bağ oluşturduğu ve hidrür iyonu ile yer değiştirdiği görülmüştür. Böylece hidrojen molekülü oluşturmak için asidik madde veya çözücü içerisindeki proton ile birleşebildiği vurgulanmıştır [31].

Hidrazin boran sentezine oksijen içeren polar maddelerin eklenmesi iyonik hidrazin bileşiği ile iyonik bor hidrür reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Ayrıca, eğer bor hidrür iyonu asidik bir ortamda bulunursa, hidrür iyonunun ortamdan uzaklaştırılması kolay olmaktadır. Su ve alkol gibi polar maddeler bu ortamı oluşturmakta ve böylece reaksiyon hızını artırmaktadır [25, 31].

7.2. Hidrazin Borandan Hidrojen Üretimi

Hidrazin boranın dehidrojenasyonu Şekil 7.2’de görüldüğü üzere, BH_3 hidrolizi ve N_2H_4 ’ün ayrışması mekanizmasına dayanmaktadır. Hidrazin borandaki BH_3 grubunun hidrolizi ile 3 mol H_2 ’nin açığa çıktığı, BH_3 grubu ile birlikte N_2H_4 grubunun da hidrolize uğraması ile toplamda 6 mol gazın (5 mol H_2 ve 1 mol N_2) açığa çıktığı görülmektedir [32].



Şekil 7.2. Hidrazin boranın katalitik dehidrojenasyonu [32]

Hidrazin boran dehidrojenasyonunda verimliliği maksimize etmek için hidrazin grubunun tam olarak ayrışması ile birlikte aşağıdaki reaksiyona göre (Eş. 7.3) amonyağa (NH_3) dönüşmesinin engellenmesi gerekmektedir. Hidrazinin istenmeyen katalitik ayrışması sadece açığa çıkan H_2 miktarının azalmasına yol açmaz aynı zamanda yakıt hücresi katalizörleri için toksik bir kimyasal olarak işlev gören amonyak üretimine de yol açmaktadır [33].



Bu nedenle, hem BH_3 grubunun hem de N_2H_4 grubunun ayrışması için uygun, seçici ve aktif bir katalizörün bulunması, HB dehidrojenasyon reaksiyonu için önemli parametrelerden biridir.

Hidrazin boranın iki basamaklı dehidrojenasyonunda metal katalizörler kullanılmaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılabilecek katalizörler Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Hidrazin borandan H_2 üretiminde kullanılabilecek katalizörlerin katalitik performansı [34]

Katalizörler	Sıcaklık (°C)	$n(H_2+N_2)/nHB$
$RhCl_3$	25	2,93
$RuCl_3$	25	2,9
Rh NPs/ Al_2O_3	25	2,6
Ru NPs/ Al_2O_3	25	2,7
Ru NPs/hidroksiapatit	25	3
Ru NPs@nano- CeO_2	25	3
Ni NPs/PSSMA	25	2,6-3
$NiCl_2$	25	3
Ni NPs/CTAB	50	3,1
Pt NPs/CTAB	50	3
Ru NPs/CTAB	50	3,3
Rh NPs/CTAB	50	3,3
Ir NPs/CTAB	50	2,25
$Ni_{0,97}Pt_{0,03}$ NPs/CTAB	50	5,07
$Ni_{0,89}Pt_{0,11}$ NPs/CTAB	50	5,79
$Ni_{0,89}Rh_{0,11}$ NPs/CTAB	50	5,1
$Ni_{0,77}Pt_{0,23}$ NPs/CTAB	50	5,29
$Ni_{0,77}Ru_{0,23}$ NPs/CTAB	50	4
$Ni_{0,7}Fe_{0,3}$ NPs/CTAB	50	3,9
$Ni_{0,7}Pd_{0,3}$ NPs/CTAB	50	4,3
$RhCl_3$	50	4,1
$RuCl_3$	50	3,3
Rh NPs/CTAB	50	4,4
Ni NPs/CTAB	50	3,5
Rh_4Ni NPs/CTAB	50	5,8
Ni -($RhNi$ -alaşım)/ Al_2O_3	50	5,74
$Ni_{15}Rh$ -alaşım/ Al_2O_3	50	4,15
Ni - Ir core-shell NPs	50	6

Çizelgede görüldüğü üzere, soy metal içeren (özellikle Ru, Rh ve Pt) bimetalik/trimetalik katalizör sistemleri hidrazin boranın hidrolizinde yüksek katalitik aktivite göstermektedir çünkü mono metalik katalizör sistemine ikinci bir element eklemek katalitik aktivite sağlamaktadır. Fakat bimetalik/trimetalik katalizör sistemleri pahalı olmaktadır. Ekonomik bir katalizör kullanmak için katalizör sistemine kobalt eklenmiştir. Hidrazin boranın katalitik hidrolizi için rodyum (III) klorür ve nikel bazlı bimetalik katalizör kullanılmıştır. Hidrazin kısmının dehidrojenasyonunda gümüş gibi ikinci bir metalin varlığı katalizörü daha aktif ve seçici yapmaktadır [8, 19, 32-34].

Karahan ve arkadaşlarının tarafından, oda sıcaklığında hidrazin boranın metal katalizli hidrolizi incelenmiştir. Hidrazin boranın dehidrojenasyonu için katalizör olarak RhCl_3 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (kütlice %5 Rh), zeolit Y ile desteklenmiş rodyum (0) nanopartikülleri ($\text{Rh}(0) @ \text{FAU}$), RuCl_3 , $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zeolit Y ile desteklenmiş rutenyum (0) nanopartikülleri ($\text{Ru}(0) @ \text{FAU}$) kullanılmıştır. Test edilen katalizör sistemleri arasında, rodyum (III) klorürün (RhCl_3) en fazla katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Hidrazin boranın sulu çözeltisi, RhCl_3 katalizörü varlığında, hızlı hidrolize uğramaktadır ve oda sıcaklığında yaklaşık 3 dakikada 2,93 mol (78,7 mL) hidrojen açığa çıkmaktadır (Hidrojen üretim hızı (TOF) = 12000 h^{-1}) [35].

Ayrıca literatürde test edilen katalizörler arasında hidroksiapatit destekli rodyum nanopartikülleri, nikel bazlı bimetalik nanokatalizörler, rodyum-nikel katalizörleri, poli (4-stirensülfonik asit-maleik asit) ile stabilize edilmiş nikel nanopartikülleri, desteklenmiş $\text{Ni} @ (\text{RhNi} \text{ alaşımı})$ nanokompozitleri, nikel ve platinyum içeren çekirdek kabuk katalizörleri, surfaktant içermeyen nikel-platinyum nanokatalizörleri, çekirdek kabuk $\text{Cu} @ \text{SiO}_2$ nanoküreleri, Ru nanopartikülleri@nano- CeO_2 , poli(N-vinil-2-pirolidon)-stabilize edilmiş kobalt-paladyum nanopartikülleri ve poli(4-stirensülfonik asit-maleik asit) stabilize edilmiş kobalt nanopartikülleri bulunmaktadır. Hidrazin boranın bahse konu katalizörler ile dehidrojenasyonu sonucu yaklaşık 3 mol hidrojen elde edilmektedir [32-40].

Çakanyıldırım ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin boranın dehidrojenasyonu sulu ortamda $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de NiPt nanokatalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Nikel ve farklı soy metalleri içeren (Ru, Rh, Ir, Pt) nanoalaşımlar farklı soy metal konsantrasyonuna göre hazırlanmış ve test edilmiştir. Buradaki amaç, hidrazin boranın tamamen dehidrojenasyonunu yani 1 mol HB için 5 mol H_2 ve 1 mol N_2 'nin ortaya çıkmasını

sağlayacak nanokatalizörü sentezlemektir. Hazırlanan Ni-soy metal alaşımlarının hepsinin hidrazin grubunun ayrışmasında reaktif olduğu gözlemlenmiştir. Bu alaşımlar arasında en iyi sonuç Ni:Pt oranının 0,89:0,11 olduğunda alınmıştır [41].

Hannauer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin boranın nikel-platinyum nanopartiküller varlığında 50 °C sıcaklıkta dehidrojenasyonu incelenmiştir. Hidrazin boran, sodyum bor hidrür ve hidrazin hemisülfatın oda sıcaklığında reaksiyonu ile %99 saflıkta üretilmiştir. Bu çalışma sonucunda Ni_{0,89}-Pt_{0,11} nanopartiküller kullanıldığında, 1 mol HB için 5,79 eşdeğer gaz (H₂+N₂) açığa çıktığı gözlemlenmiştir ve hidrojen seçiciliği %93 olmuştur. Bu da, HB-3H₂O sisteminden yaklaşık ağırlıkça %9,7 hidrojenin geri kazanıldığını göstermekte ve bimetalik nanokatalizörlerin yüksek oranda hidrojen açığa çıkardığı için yeni bir perspektif sunduğunu ortaya koymaktadır [3].

Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, Rh₄Ni nanokatalizörünün hidrazin boran dehidrojenasyonunda yüksek etkinlik gösterdiği ve hidrojen seçiciliğinin 50 °C’de neredeyse %100’e ulaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca, Al₂O₃ üzerine desteklenmiş Ni@ (RhNi alaşımı) nanopartikülleri yüksek hidrojen üretim hızı göstermektedir. Bu katalizör ile HB dehidrojenasyonunda 50 °C ve 40 dakikada 5,74 ± 0,2 mol gaz (H₂+N₂) açığa çıktığı rapor edilmiştir [40].

Thomas ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin boranın grup 4 metalosen alkil kompleks katalizörleri varlığında dehidrojenasyonu incelenmiştir. Çalışma sonucunda açığa çıkan hidrojen miktarının metal ve siklopentadienil çeşidine bağlı olduğu görülmüştür. HB dehidrojenasyonu için en aktif katalizör olan dinükleer köprülü zirkonosen kompleksi [rac-(ebthi) ZrH-(μ-H)]₂ kullanıldığında 50 °C’de 4 mol (H₂+N₂)/1 mol HB açığa çıkmıştır. Dehidrojenasyondan sonra yapılan analizler, çözünmeyen reaksiyon ürünlerinin siklik [H₂N–NH–BH₂] yapılar ve BN karışımı olduğunu göstermiştir [6].

Rakap ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin boranın hidroliz reaksiyonunda poli(N-vinil-2-pirolidon) stabilize edilmiş kobalt-paladyum nanopartikülleri kullanılmıştır. Katalizör, kobalt ve paladyum iyonlarının sodyum bor hidrür ile indirgenmesi sonucu sentezlenmiş olup UV spektroskopisi, TEM analizi, XRD ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Hidrazin boranın hidrolizinde kullanılan

katalizörün reaksiyona sağladığı dönüşüm sıklığı (TOF) 45 min^{-1} ve reaksiyon aktivasyon enerjisi de $50,6 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur [42].

Hidrazin boranın dehidrojenasyonu için Rh (0) nanoçubuklarının in situ formda sentezlenmesiyle $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $4,1 \text{ mol (H}_2\text{+N}_2\text{)}/1 \text{ mol HB}$ elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar, ikinci tip reaksiyonun ancak Ni bazlı bimetalik katalizör varlığında gerçekleşebileceğini göstermiştir. Ni bazlı bimetalik katalizörler örneğin $\text{Ni}_{0,89}\text{Rh}_{0,11}$ ve $\text{Ni}_{0,89}\text{Ir}_{0,11}$ kullanıldığında yaklaşık $5,1 \pm 0,05 \text{ mol (N}_2 + \text{H}_2\text{)}/1 \text{ mol HB}$ elde edilmiştir [34].

Yuderi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, sentezlenen mangan oksit nano çubukları ile desteklenmiş Ni@Ir core-shell nanopartiküllerinin HB dehidrojenasyonu için yüksek seçicilik göstermekte olduğu, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta $6 \text{ mol (H}_2\text{+N}_2\text{)}/1 \text{ mol HB}$ elde edildiği ve TOF değerinin 2590 h^{-1} olduğu belirtilmiştir [33].

Aziza ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin boran dehidrojenasyonu nikel bazlı bimetalik nanokatalizör varlığında gerçekleşmiştir. İkinci metal olarak kobalt, demir ve paladyum kullanılmıştır. Nikel bazlı bimetalik nanokatalizör CTAB (hekzadesiltrimetil amonyum bromür) destekli indirgenme metodu ile hazırlanmıştır. Bu katalizör kombinasyonunda ana problem, hidrazin kısmının dehidrojenasyonunu sağlayacak nanokatalizör bulmaktır. Hazırlanan nanokatalizörler içerisinde en iyi sonuç $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$ ve $\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ nanokatalizörleri ile $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sırasıyla $3,9$ ve $4,3 \text{ mol (H}_2\text{+N}_2\text{)}/1 \text{ mol HB}$ olarak elde edilmiştir [32].

Aynı çalışmada, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ ve $\text{Ni}_{1-y}\text{Pd}_y$ katalizör kombinasyonları (x : 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 ve 0,4; y : 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5) hazırlanmıştır. Her bir $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ nanokatalizör kombinasyonunda 3 molden fazla $(\text{H}_2\text{+N}_2)/1 \text{ mol HB}$ açığa çıkmıştır. Bu sonuçlar nikel-demir nanokatalizör kombinasyonundaki demirin varlığının, hidrazin borandaki hidrazin kısmının ayrışmasında rol oynadığını göstermiştir. Singh ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise, NiFe nanokatalizörünün $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sodyum hidroksit varlığında hidrazini tamamen ayrıştırdığı belirtilmiştir [43-44]. Diğer taraftan, test edilen $\text{Ni}_{1-y}\text{Pd}_y$ nanokatalizörleri arasında, $\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$ ile $3 \text{ mol (H}_2\text{+N}_2\text{)}/1 \text{ mol HB}$ elde edilirken; $\text{Ni}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ ile $4,3 \text{ mol (H}_2\text{+N}_2\text{)}/1 \text{ mol HB}$ elde edilmiştir. Nikele az miktarda paladyum eklenince, katalizörün aktivitesinde herhangi bir değişiklik görülmezken, nanokatalizördeki paladyum içeriği 0,3'e çıkarılınca hidrazin borandaki hidrazin kısmının ayrışmasına yönelik katalitik

aktivite artmıştır. Ayrıca paladyum miktarı 0,3'ten 0,5'e çıkarıldığında katalizörün aktivitesinde düşüş gözlemlenmiştir ve hidroliz ile 2,9 mol (H_2+N_2)/1 mol HB elde edilmiştir. Bu sonuçlar paladyumun, diğer soy metaller gibi hidrazinin ayrışmasında nikeli aktive eden etkili bir metal olduğunu göstermiştir [32].

Yao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, $Ni_{0,6}Pd_{0,4}-MoO_x$ katalizörü ile 30-70 °C sıcaklık aralığında HB dehidrojenasyon kinetiği incelenmiştir. HB dehidrojenasyonu sonucu sıcaklık arttıkça hidrojen üretimi de artmıştır. Katalitik reaksiyonlar 32,1 (30 °C), 15,28 (40 °C), 7,33 (50 °C), 3,25 (60 °C) ve 1,68 (70 °C) dakikada tamamlanmıştır. Hidrazin boranın dehidrojenasyonunda, BH_3 'ün hidrolizi ve ardından N_2H_4 'ün ayrışması doğrultusunda elde edilen aktivasyon enerjileri yaklaşık $E_{a1} = 49,7$ ve $E_{a2} = 72,6$ kJ mol⁻¹ olarak öngörülmüştür. Sonuçlar, BH_3 'ün hidrolizinin N_2H_4 'ün ayrışmasından daha hızlı ve kolay olduğunu göstermiştir [45].

Hidrazin boran değişken miktarlarda hidrojen atomları (4 protik ve 3 hidritik) içermektedir ve basit termal ayrışma ile tüm hidrojeni ayırmak oldukça zordur. Hidrazin boran yapısına alkali veya toprak alkali elementler eklemek, molekül içi etkileşimleri desteklemekte ve yapının kararsız olmasına sebep olmaktadır. Bu durum, hidrazin boran ısıtıldığında dehidrojenasyon kinetiğini geliştirmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek için, LiH gibi metal hidrürler reaksiyon ortamına eklenebilmektedir ve bu tür bir yaklaşım, elde edilen tuzdan dihidrojen salınımını önemli ölçüde geliştirmektedir [46].

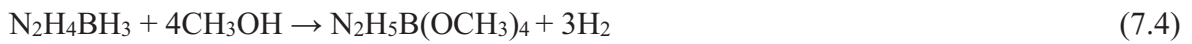
Hugle ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrazin borana lityum hidrür eklenerek hidrojen depolama kapasitesi artırılmıştır. Oluşan karışım kütlece %14,8 hidrojen içerecek şekilde ayarlanmıştır. Hidrazin boran ve LiH karışımının hidrojen açığa çıkarma özellikleri farklı sıcaklıklarda (65-150 °C) çalışılmıştır ve hidrazin boranın 100-150 °C sıcaklık aralığında termolizinin mükemmel H_2 açığa çıkarma hızı gösterdiği görülmüştür. Çalışmada, LiH-HB karışımı kullanıldığında 150 °C sıcaklıkta ilk bir saat içerisinde kütlece %11 hidrojen açığa çıktığı, sadece HB kullanıldığında ise kütlece %5,3 hidrojen açığa çıktığı belirtilmiştir. Hidrazin borana LiH eklenmesi, sadece üretilen toplam hidrojen miktarını arttırmakla kalmayıp aynı zamanda termoliz reaksiyonunu da önemli derecede hızlandırmaktadır [46].

Moury ve Demirci'nin yaptıkları çalışmada, hidrazin boran ve alkali türevleri (lityum, sodyum ve potasyum hidrazinidoboranlar $MN_2H_3BH_3$ M= Li, Na ve K) potansiyel kimyasal

hidrojen depolama maddesi olarak incelenmiştir. Hidrazin boranın sulu çözeltisi, hidrolitik şartlarda tam dehidrojenasyon için uygun olmakla birlikte, en önemli özelliği BH_3 kısmının yanında N_2H_4 'ün de aktif ve seçici metal bazlı katalizör varlığında dehidrojenasyona uğramasıdır. Fakat hidrazin boranın termolitik dehidrojenasyonunda, önemli miktarda hidrazin açığa çıktığından ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığın üzerine ısıtıldığında katı atık oluşumundan dolayı kaçınılmaktadır. Hidrazinidoboranlar ise hidrazin boranın alkali hidritler ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir ve hidrazinidoboranların, termolitik dehidrojenasyon için daha uygun olduğu belirtilmiştir [24].

Rakap ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidrazin boranın hidroliz reaksiyonu poli(N - vinil-2-pirolidon) ile stabilize edilmiş kobalt-palladyum nanopartikülleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon hız kinetiğinin katalizör konsantrasyonuna karşı birinci dereceden bağlı olduğu, HB konsantrasyonuna ise bağlı olmadığı ve sıfıncı mertebeden olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca, hidrazin boranın hidroliz reaksiyon kinetiğinin incelenmesi sonucu, aktivasyon enerjisinin $50.6 \pm 2\text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunduğu ifade edilmiştir [42].

Hidrazin borandan hidrojen açığa çıkarılması oda sıcaklığında katalitik metanoliz yöntemiyle de gerçekleştirilebilmektedir. İlk olarak Karahan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığında NiCl_2 ön katalizörü kullanarak HB'nin metal katalizli metanolizi (Eş. 7.4) gerçekleştirilmiştir [47].

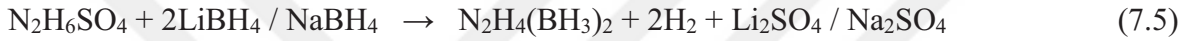


HB' nin metanol çözeltisinde hidrolizi ile ($\text{HB} / \text{Ni} \geq 200$) oda sıcaklığında yaklaşık 3 eşdeğer mol H_2 açığa çıkmaktadır. HB' nin katalitik metanolizi, uygun sıcaklıklarda hızlı ve kontrol edilebilir hidrojen üretimini mümkün kılmaktadır. HB'nin metanoliz reaksiyonundaki hidrojen kapasitesinin ağırlıkça %3,5 olduğu tahmin edilmiştir. Bahse konu değerin, HB' nin hidroliz reaksiyonu değerinden (ağırlıkça %12,2) daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum da, HB'nin metanoliz reaksiyonunu, hidroliz reaksiyonundan daha az tercih edilebilir hale getirmiştir [47].

7.3. Hidrazin Bisboran Sentezi

Hidrazin bisboran ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$, HBB) yapısında bor-azot-hidrojen içeren bir bileşik olup, ağırlıkça %16,8 teorik hidrojen kapasitesine ($4\text{H}^{\delta+}$, $6\text{H}^{\delta-}$) sahiptir. İlk olarak 1950'li yılların ortalarında Emeleus ve Stone tarafından diboran ve hidrazinin $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonu ile sentezlenmiştir [10].

HBB sentezinde, en yaygın yöntem Eş. 7.5'te verildiği üzere, siklik eter çözücü ortamında (THF) hidrazin tuzlarına (hidrazin sülfat veya hidrazin klorür) lityum bor hidrür veya sodyum bor hidrürün ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir [26, 29-30].



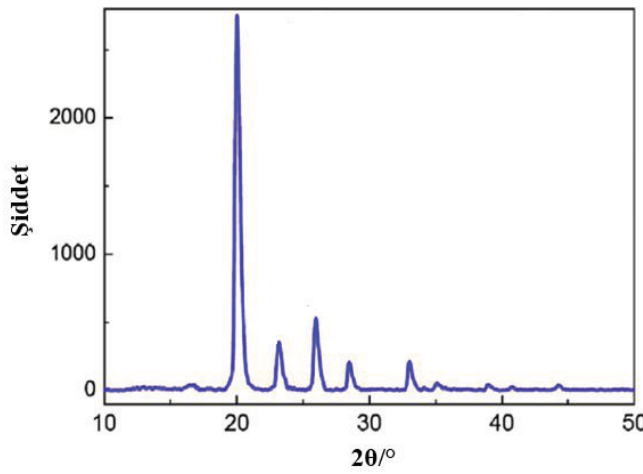
Gunderloy tarafından yapılan çalışmada, THF çözücüsünde hidrazin sülfat ($[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{SO}_4\text{H}]^-$) ile sodyum bor hidrürün reaksiyonundan HBB sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi 5-7 gün arasında tutulduğunda, verim %55-%75 arasında değişmiştir. Ayrıca hidrazin bisboranın çözücüler içerisinde aldehitlere karşı daha duyarlı olduğu görülmüştür çünkü aldehitler ve ketonlar, diboran ile düşük sıcaklıklarda bile kolayca indirgenmektedir.

Brown'un yaptığı çalışmada, hidrazin bisboran, bor hidrürün (sodyum bor hidrür vb.) hidrazin ile asidik ortamda (fosforik asit vb.) oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta reaksiyona girmesiyle sentezlenmiştir. Oluşan ürünlerin bozulmasını önlemek için reaksiyon ortamı inert bir gazla (nitrojen, helyum, argon vb.) doldurulmuştur. Hidrazin bisboran sentezlemek için, 1 mol hidrazin ile 2 eşdeğer mol bor hidrür ve/veya 2 eşdeğer mol asitin reaksiyona girmesi gerektiği belirtilmiştir. Bor hidrür reaktantı olarak kararlı iyonik tuz veya azot içeren bor hidrür kullanılabileceği ifade edilmiştir. Reaksiyonda inorganik metal bor hidrürler ve alkali metal bor hidrürler (sodyum, lityum, potasyum bor hidrür vb.) kullanılmıştır. Asit olarak ise mineral asitler (hidroklorik asit, bromik asit, nitrik asit, sülfürik asit vb.), organik asitler (formik asit, asetik asit vb.) ve boran, alüminyum, çinko içeren asit tuzlarının kullanılabileceği önerilmiştir [26].

Petit ve Demirci tarafından yapılan çalışmada, HBB sentezi, sodyum bor hidrür ile hidrazin sülfatın susuz THF çözücüsünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyon süresinin 42-90 saat arasında değiştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. HBB sentez verimi için en iyi sonuç 90 saatte %87

olarak bulunmuştur ve HBB saflığı (> 97) ^1H NMR ve ^{11}B NMR ile doğrulanmıştır. Ayrıca, HBB'nin protik çözücülerde (su, metanol ve etanol) çözünürlüğü incelenmiştir ve HBB çözünürlüğü sırasıyla 60,9 ($1,020 \text{ mol.L}^{-1}$); 94,1 ($1,576 \text{ mol.L}^{-1}$) ve 91,5 g.L^{-1} ($1,532 \text{ mol.L}^{-1}$) olarak tespit edilmiştir [29].

Sun ve arkadaşları tarafından HBB, THF çözücüsünde sodyum bor hidrür ile hidrazin sülfatın 40°C 'de 80 saatte reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentez sonucunda elde edilen HBB'nin XRD sonuçları (Şekil 7.3) iyi bir kristalin madde olduğunu göstermiştir [11].



Şekil 7.3. Hidrazin bisboranın XRD analizi [11]

Hidrazin bisboranın yapısını analiz etmek için yapılan çalışmalarda, ^1H NMR, ^{11}B NMR ve FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlara göre, HBB'nin ^1H NMR spektrasında $\delta = 6,16 \text{ ppm}$ 'de tekli pik gözlemlenmiştir. HBB kimyasal yapısındaki iki adet BH_3 grubu moleküle simetrik bir yapı kazandırmış olup, N_2H_4 yapısındaki ^1H elementlerinin benzer bir kimyasal çevreye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca spektrada boran grubuna ait sırasıyla $\delta = 1,92$; $1,61$; $1,28$ ve $0,97 \text{ ppm}$ ' de 4 pik görülmektedir. Sentezlenen HBB'nin ^{11}B NMR spektrasında ise ($- 22,8$) ppm ve ($- 29,3$) ppm'de görülen pikler yapıdaki tetrahedral BH_3 gruplarındaki tetra koordineli bor atomlarının varlığını göstermektedir. FTIR spektrumunda ise, yaklaşık 3300 cm^{-1} ve 1564 cm^{-1} 'deki pikler asimetrik (N-H) gerilme ve simetrik (N-H) bükülme titreşimleri iken; yaklaşık 2300 cm^{-1} ve 1136 cm^{-1} 'deki pikler (B-H) gerilme ve (B-H) bükülme titreşimlerini göstermektedir [11, 29-30].

Hidrazin bisboran üretiminde karşılaşılan problemlerden biri reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Bu sorunun çözümü için oksijen içeren maddelerin (su, alkoller vb.) sisteme

eklenmesi önerilmiştir. Oksijen içeren maddelerin eklenmesi ile reaksiyon hızı artmakta ve böylece reaksiyon süresi düşmektedir. Söz konusu maddelerin reaksiyon hızı üzerindeki etkisi ile hidrazin bisboranın üretimi ticari olarak uygun olabilmektedir. Reaksiyonun hızını arttıran madde olarak düşük maliyet, yüksek aktivite ve herhangi bir ayırma problemi içermemesi açısından su tercih edilmektedir. Su yerine düşük molekül ağırlıklı mono hidrik alkoller (metanol, etanol vb.) kullanılabilir. Bir mol hidrazin reaktantına karşılık 1-5 mol reaksiyon hızını arttıran madde reaksiyon ortamına eklenebilmektedir. Su fazla miktarda reaksiyon ortamına eklendiğinde ürün veriminde azalmaya ve oluşan ürünlerin ayrılmasında zorluklara yol açmaktadır. Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen, konvansiyonel yöntemlerle yeniden kazanılıp aldehitlerin alkollere hidrojenasyonu gibi kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Elde edilen hidrazin bisboran ise oda koşullarında oldukça kararlı olmaktadır [26].

7.4. Hidrazin Bisborandan Hidrojen Üretimi

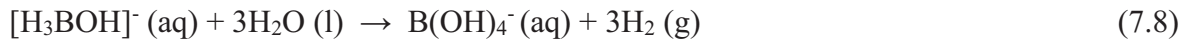
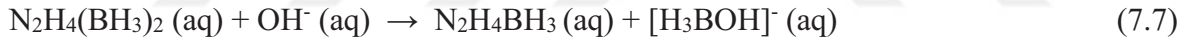
HBB dehidrojenasyon mekanizması HB' de olduğu gibi iki basamaklı reaksiyona (BH_3 hidrolizi ve N_2H_4 ayrışması) dayanmaktadır. Teorik olarak hidrazin bisborandaki BH_3 grubunun hidrolizi ile 6 mol H_2 'nin açığa çıktığı, BH_3 grubu ile birlikte N_2H_4 grubunun da hidrolize uğraması ile toplamda 9 mol gaz (8 mol H_2 ve 1 mol N_2) açığa çıkabileceği öngörülmektedir.

Petit ve Demirci tarafından yapılan çalışmada, HBB dehidrojenasyonu 30-70 °C sıcaklık aralığında farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç, 70 °C'de alkalın koşullarda NiPt katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Bu kapsamda, farklı metal katyonlar kullanılarak (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Ru^{+3} , Pd^{+2} ve Pt^{+2}) HBB dehidrojenasyonu 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Metal katyonlar, metalik tuzların ($\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$) boran bazlı bileşikler ile indirgenmesi sonucu in situ katalizör olarak hazırlanmıştır. Metal katyonların HBB dehidrojenasyon kinetiğinde aktivitelerinin etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sıralama (Eş. 7.6) elde edilmiştir:

$$\text{Ru} \sim \text{Pd} > \text{Co} > \text{Ni} \sim \text{Pt} > \text{Cu} \quad (7.6)$$

Fakat in situ sentezlenen bu metal katyonların tam hidroliz için yeteri kadar etkili olmadığı belirtilmiştir. Pd ve Pt bazlı katalizör ile tahmin edilen değerin yaklaşık %75'i oranında hidrojen elde edilmiştir [29].

Aynı zamanda, Petit ve Demirci tarafından yapılan çalışmada HBB'nin sulu çözeltisinin kararlı olmadığı ve yapısındaki BH_3 'ün kendiliğinden hidrolize uğradığı görülmüştür. Bu durumu minimize etmek için HBB sulu çözeltinin pH'ı 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak bazik seviyeye getirilmiştir. Sonuç olarak alkali çözelti içerisinde 30°C 'de H_2 salınımının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ve aktivasyon enerjisi $E_a = 18,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ortamdaki OH^- anyonlarının varlığının, HBB'nin hidroliz kinetiğini geliştirdiği görülmüştür. Bu nedenle, HBB'nin alkali koşullarda hidrolizi daha olası bir reaksiyon olarak öngörülmektedir. Bu durum, olası kararsız ara ürünün $[\text{H}_3\text{BOH}]^-$ ortaya çıkmasıyla (Eş. 7.7) açıklanmıştır. Fakat bu ara ürünün çok kısa bir ömrü olduğu ve analiz edilmesinin zor olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, boran bazlı bileşiklerin elektro-oksidasyon alanında, heterojen hidroliz için $[\text{H}_3\text{BOH}]^-$ oluşumunun (Eş. 7.8) incelenmesi gerektiği önerilmiştir [29].



Aynı çalışmada dehidrojenasyon sonrası kullanılan HBB, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR ile analiz edildiğinde yaklaşık $\delta = 0,8 \text{ ppm}$ 'de görülen pik $\text{B}(\text{OH})_4^-$ anyonu varlığını gösterirken; $\delta > 8 \text{ ppm}$ 'de görülen pikler ise $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ ve $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ gibi poliboratların oluşabildiğini göstermiştir.

HBB dehidrojenasyonunda bimetalik katalizörlerin, mono metalik katalizörlere göre daha etkin olduğu belirtilmiştir. Bu amaçla, farklı oranlarda $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ (x : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1) katalizör sistemleri hazırlanarak HBB dehidrojenasyonunda kullanılmıştır. Çalışma sonucunda yaklaşık 4 dakikada 145 mL (4,5 mol) gaz ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) üretilmiştir. En iyi kinetik, $\text{Ni}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ ve $\text{Ni}_{0,3}\text{Pt}_{0,7}$ katalizör sistemleri kullanılarak elde edilmiştir [29].

Sun ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, HBB ($\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$)'nin nispeten düşük sıcaklıkta dehidrojenasyonu (yaklaşık 100°C) ile istenmeyen gaz halindeki ürünlerin

oluşumu (amonyak, diboran vb.) önlenmiş ve %99'un üstünde bir saflıkta hidrojen salınımı gözlemlenmiştir. HBB' nin ilk aşamasındaki dehidrojenasyonunun aktivasyon enerjisi (E_a) Kissinger'in yöntemini kullanarak 106,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Eş. 7.9 ve 7.10). Sentezlenen HBB'nın kütle spektrometresi ve termogravimetrik analizleri de yapılmış olup HBB dehidrojenasyon başlangıcının yaklaşık 100 °C'de gerçekleştiği ve iki farklı dehidrojenasyon reaksiyonunun, 130 °C ve 245 °C pik sıcaklıklarda oluşabileceği görülmüştür. Bununla birlikte, sıcaklık 245 °C olduğunda eser miktarda amonyak emisyonu gözlemlendiği de belirtilmiştir.

HBB'nın termal bozunmasının da incelendiği çalışmadaki diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçlarına göre, HBB'nin iki aşamalı dehidrojenasyonu diğer boran-azot-hidrojen sistemlerinde olduğu gibi ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, HBB'nin ayrışması sırasında boran tespit edilmemiştir ve ilk adımda %5,1'e karşılık gelen ağırlık kaybı tamamen H₂ salınımından ileri gelirken; %10'a karşılık gelen ikinci adımda ise H₂ ile birlikte az miktarda NH₃ oluşumu görülmüştür. Sonuçta, HBB dehidrojenasyonu ile %99,85 saflıkta H₂ açığa çıkmıştır [11].

Diğer taraftan, Li ve arkadaşları tarafından NiCl₂ ve CoCl₂ katalizörleri kullanılarak HBB dehidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Dehidrojenasyon kinetiğini geliştirmek için doğrudan metal kullanmak yerine metal klorürler, bilyalı öğütücüde ince parçacıklar haline getirilip etkinliği artırılarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, NiCl₂ ve CoCl₂ katalizörlerinin dehidrojenasyon başlangıç sıcaklığını düşürdüğü ve en iyi sonucun NiCl₂ katalizörü kullanılarak elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, HBB' ye NiCl₂ ilavesinden sonra, Ni⁺²'nin NH₂ grubundaki elektronegatif N ile katı hal etkileşiminden kaynaklandığı olarak tahmin edilmiştir. HBB dehidrojenasyonu %2 mol NiCl₂ katalizörü varlığında, 150 °C'de 10 dakikada gerçekleştirildiğinde ağırlıkça yaklaşık %8 H₂ elde edilirken; 12 saat sonra toplamda ağırlıkça %12,6 H₂ açığa çıkmıştır. Bununla birlikte, HBB'nın ilk basamak için aktivasyon enerjisi 143,2 kJ/mol iken HBB' ye NiCl₂ ilave edildiğinde ise aktivasyon enerjisi 60,7 kJ/mol'e düşmüştür [48].

Hidrazin bisboran dehidrojenasyon mekanizması incelendiğinde, B-N bağlarının stabilizasyonunu takiben yapıdaki NH₂'den NH₂BH₃'e elektron verme etkisinin söz konusu olduğu görülmektedir. Fakat B-N kovalent bağlarının (σ_{BN}) elektronik yapısı tam olarak anlaşılamamıştır. Escalona ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, HBB' den hidrojen



8. DENEYSEL YÖNTEM

Yapılan deneysel çalışmalarda, yüksek verim ve saflıkta farklı sıcaklık, zaman, reaktant mol oranı kullanılarak hidrazin boran ve hidrazin bisboran sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, sentezlenen hidrazin boran ve hidrazin bisborandan katalitik dehidrojenasyon yöntemiyle hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

8.1. Materyal ve Metot

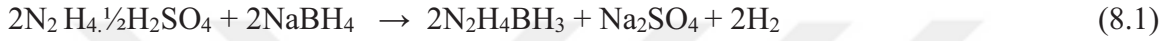
Sentez, katalitik hidroliz ve katalizör hazırlama dâhil deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler Çizelge 8.1’de verilmektedir.

Çizelge 8.1. Kimyasal malzemeler

Reaktifler	Firma	Saflık (%)
NaBH ₄	Fluka	≥ 99
N ₂ H ₄ .1/2 H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	≥ 98
N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	≥ 99
N ₂ H ₄ .HCl	Sigma-Aldrich	≥ 99
THF	Sigma-Aldrich	≥ 99,9
1,4-Dioksan	Sigma-Aldrich	≥ 99,8
TiO ₂	Merck	≥ 99
NaOH	Sigma-Aldrich	≥ 98
NiCl ₂ .6H ₂ O	Merck	≥ 98
RhCl ₃ .3H ₂ O	Merck	Rh ≥ %37
CoCl ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	%98
PdCl ₂	Merck	%59 Pd
AlCl ₃	Fluka	%99,99
RuCl ₃	Sigma-Aldrich	Ru, %45-55
n-Hekzan	Merck	≥ 99
Etanol	Merck	≥ 99,5
NH ₄ OH	Acros	%28-30
Y ₂ O ₃	Merck	%99,99
ZnO	Merck	≥ 99
ZrCl ₄	Sigma-Aldrich	%99,99
Na ₂ CO ₃	Merck	≥ 99,9
Sitrik asit	Merck	≥ 99,5

8.2. Hidrazin Boran Sentez Deneyleri

Deneysel çalışmada hidrazin boran sentezi, organik çözücü olan 1,4-dioksan içerisinde belirli miktarlarda sodyum bor hidrür ve hidrazin hemisülfat tuzunun reaksiyonuyla (Eş. 8.1), farklı sıcaklıklarda (23-40 °C), farklı sürelerde (24-72 saat) ve farklı reaktant mol oranlarında (0,9-1,2) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon gerçekleştikten sonra karışım, filtrasyon işlemine tabi tutularak katı madde (Na₂SO₄) ayrılmıştır. Filtrasyon sonucu elde edilen süzöntüdeki çözücü ise ortamdan uzaklaştırılarak elde edilen ürün 30 °C’de gece boyunca vakum kurutucuda kurutulmuştur.



Hidrazin boran sentezi için literatürde yer alan farklı reaktant kaynakları ile de deneyler yapılmıştır. Bu yöntemlerden biri, organik çözücü olarak THF; BH₃ kaynağı olarak NaBH₄ ve N₂H₄ kaynağı olarak N₂H₄.HCl kullanılarak HB sentezlenmesidir. Reaksiyon (Eş. 8.2) oda koşullarında ve 48 saat sürede gerçekleştirilmiştir [24].

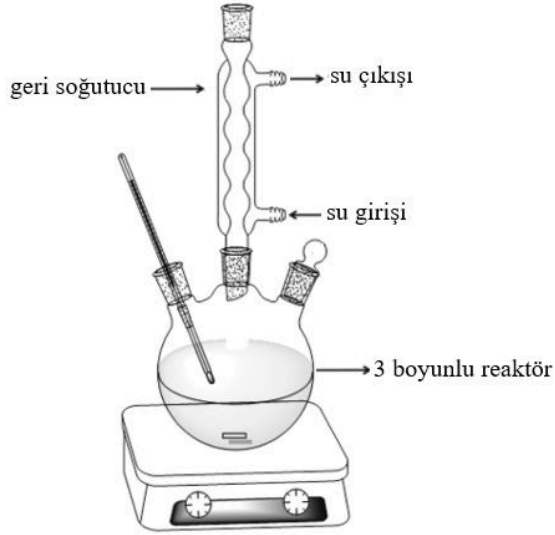


Diğer yöntem de ise, hidrazin boran sentezinde organik çözücü olarak THF; BH₃ kaynağı olarak LiBH₄ ve N₂H₄ kaynağı olarak da hidrazin hemisülfat tuzu kullanılmıştır. Reaksiyon (Eş. 8.3) oda koşullarında ve 48 saat sürede gerçekleştirilmiştir [24].



HB sentezinde kullanılan deney düzeneği (Şekil 8.1), 100 ml’lik üç boyunlu cam reaktör, reaktörün içerisindeki sıcaklığı ölçmek için termometre ve geri soğutucudan oluşmaktadır. Çözücü olarak kullanılan maddelerin kaynama noktalarının düşük olması (1,4-dioksan k.n: 101 °C, THF k.n: 66 °C) ve çözücü miktarında kayıpların yaşanmaması için geri soğutucu kullanılmıştır. Öncelikle reaktör içerisine 1,4-dioksan ile hidrazin hemisülfat tuzu konulmuştur. Reaktör, manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde su banyosuna yerleştirilerek deney sıcaklığı ve karıştırma hızı ayarlanmıştır. Daha sonra, ortama sodyum bor hidrür eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Katalitik sentez çalışmalarında katalizör de eklenmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sistem kapatılıp, oda sıcaklığında

filtrasyon işlemi yapılmıştır. Filtrasyondan sonra elde edilen süzöntü içerisindeki çözücü, vakum evaporasyon yöntemiyle ayrılarak geri kazanılmıştır. Oluşan konsantre HB, vakum kurutucuda kurutularak n-hekzan ile kristallendirme işlemi yapılmıştır.

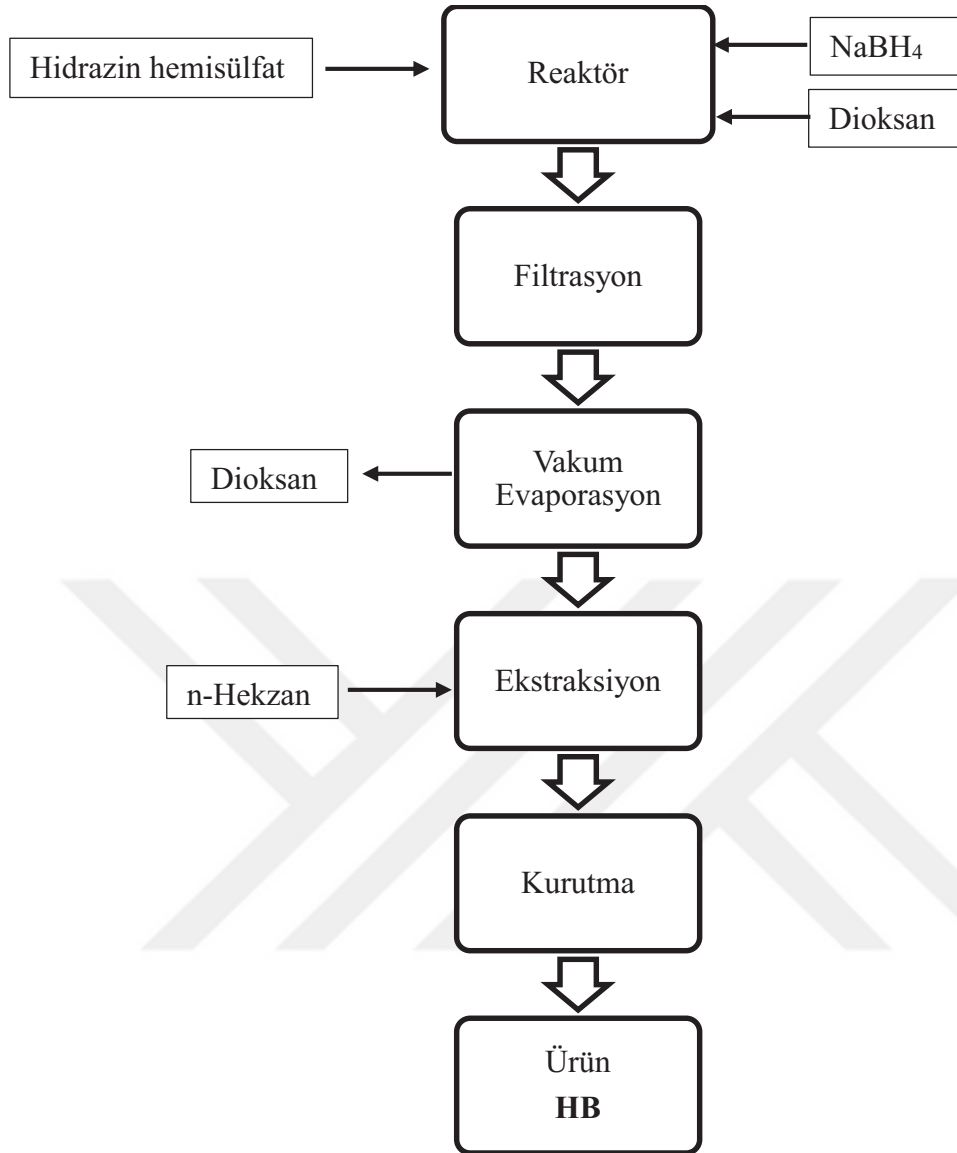


Şekil 8.1. Sentez deney düzeneği

Reaksiyon gerçekleştikten sonra sentezlenen HB'nin, reaksiyona girmeyen reaktantlar ve yan ürünlerden ayrılması için filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon işlemi, oda sıcaklığında nuçe hunisi kullanılarak yapılmıştır. HB, dioksan çözücüsünde çözünürken diğer maddeler (Na_2SO_4 ve safsızlıklar) çözünmemektedir. Böylece, süzgeç kağıdında kalan çözünmeyen maddeler safsızlıkları oluştururken, süzöntü içinde ise HB çözeltisi elde edilmiştir.

Filtrasyon işlemi sonrası elde edilen süzöntü içerisindeki çözücü ortamdaki uzaklaştırmak için vakum evaporasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem, 500 mL'lik vakum evaporasyon sisteminde 30 °C'de konsantre HB elde edilene kadar gerçekleştirilmiştir.

Vakum evaporasyon işleminden sonra, elde edilen HB safsızlıklar içerebileceğinden n-hekzan ile yeniden kristallendirme işlemi yapılmıştır. HB numunesi, 10 mL n-hekzan ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır ve bahse konu çözücüde çözünmeyen safsızlıklar filtrasyon ile ayrılmıştır. Süzöntüde yer alan HB ise vakum kurutucuda kurutulmuştur. Hidrazin boran sentezine ilişkin akış diyagramı Şekil 8.2'de özetlenmiştir.



Şekil 8.2. HB sentezi akış diyagramı

Literatürdeki sentez yöntemlerinden farklı olarak bu çalışmada hidrazin boran sentezi farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda belirlenen en uygun katalizör ile (TiO_2) parametrik çalışma yapılmıştır.

Ayrıca, reaksiyon hızını arttırmak amacıyla, kullanılan organik çözücü bir miktar etanol ve %5'lik NaOH çözeltisi ile karıştırılarak da deneyler yürütülmüştür.

Yürütülen deneylerde HB sentez reaksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi, zamanın etkisi, reaktiflerin etkisi, çözücünün etkisi, pH değişimi etkisi ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Çizelge 8.2'de deneysel parametreleri özetlenen dört grup deneysel çalışma yapılmıştır.

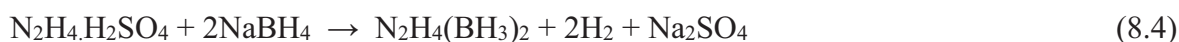
Birinci gruptaki deneylerde reaktiflerin mol oranları, zaman ve çözücü miktarı sabit tutulurken üç farklı sıcaklıkta (23-40 °C) deneyler yürütülmüştür. İkinci gruptaki deneylerde reaktiflerin mol oranları, sıcaklık ve çözücü miktarı sabit tutulurken üç farklı süre için (24-72 saat) deneyler yürütülmüştür. Üçüncü gruptaki deneylerde, sıcaklık, zaman ve çözücü miktarı sabit tutulurken dört farklı reaktif mol oranlarında (0,9-1,2) deneyler yürütülmüştür. Dördüncü gruptaki deneylerde reaktiflerin mol oranları, sıcaklık ve zaman sabit tutulurken üç farklı çözücü miktarı için (25-75 mL) deneyler yürütülmüştür. HB sentezi için gereken reaktant miktarları Ek-1’de verilmiştir.

Çizelge 8.2. HB sentezi için deneysel parametreler

Deney Grubu	Reaktif Miktarı		Mol oranı ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}$)	Parametreler		
	HHS (gmol)	NaBH ₄ (gmol)		Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	Çözücü (mL)
1	0,0392	0,0436	0,9	23, 30, 40	48	25, 50
2	0,0392	0,0436	0,9	23	24, 48, 72	25, 50
3a	0,0392	0,0436	0,9	23	48	50
3b	0,0436	0,0436	1	23	48	50
3c	0,048	0,0436	1,1	23	48	50
3d	0,052	0,0436	1,2	23	48	50
4	0,0392	0,0436	0,9	23	48	25, 50, 75

8.3. Hidrazin Bisboran Sentez Deneyleri

Hidrazin bisboran sentezi, THF çözücüsü içerisinde belirli miktarlarda sodyum bor hidrür ve hidrazin sülfat tuzunun reaksiyonuyla (Eş. 8.4) farklı sıcaklık (23-40 °C), farklı sürelerde (24-96 saat) ve farklı reaktant mol oranlarında (0,9-1,2) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon gerçekleşikten sonra karışım, filtrasyon işlemine tabi tutularak katı madde (Na₂SO₄) ayrılmıştır. Filtrasyon sonucu elde edilen süzüntü içerisindeki çözücü ortamdan uzaklaştırılarak, oda sıcaklığında gece boyunca vakum kurutucuda kurutulmuştur.

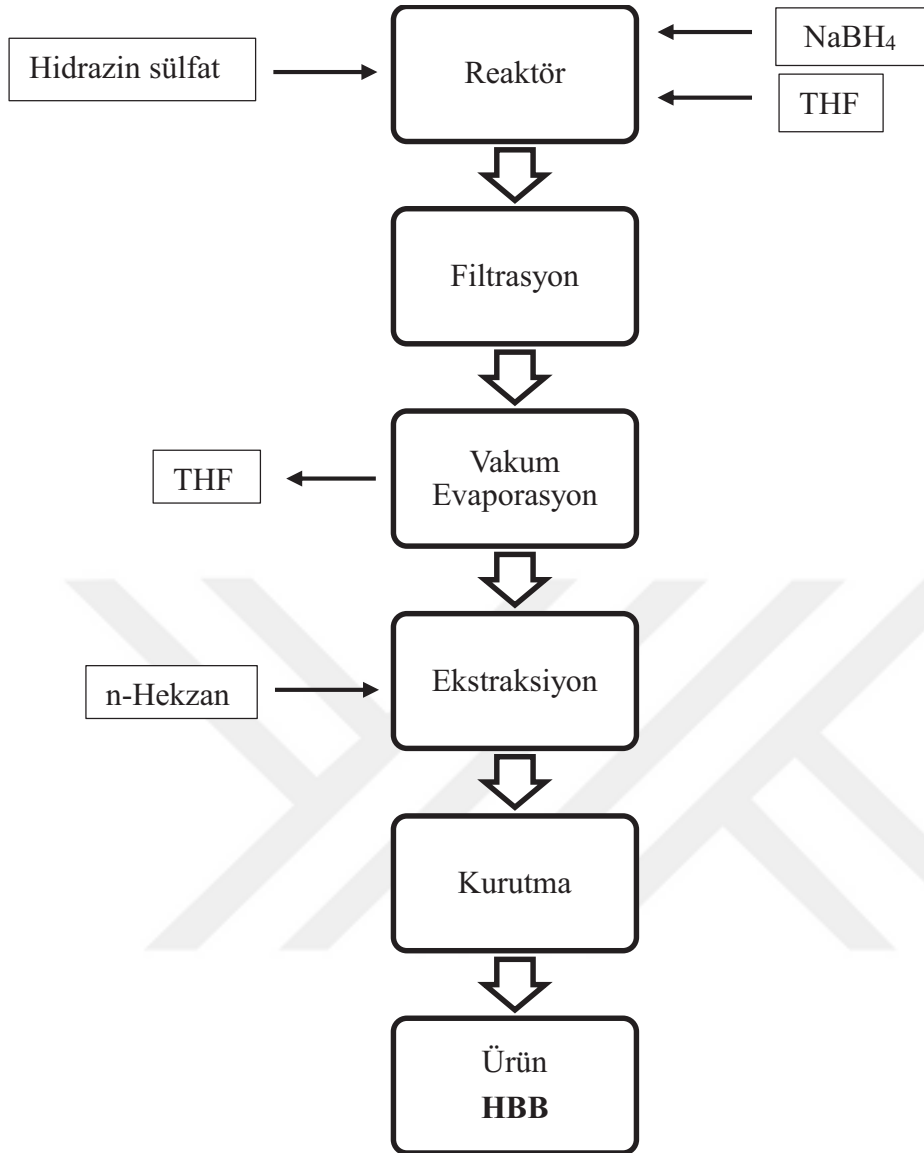


HBB sentezi için ilk olarak reaktör içerisine hidrazin sülfat tuzu ile THF konulmuştur. Reaktör, manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde su banyosuna yerleştirilerek deney sıcaklığı ve karıştırma hızı ayarlanmıştır. Daha sonra, ortama sodyum bor hidrür eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Katalitik sentez çalışmalarında katalizör de eklenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sistem kapatılıp, oda sıcaklığında filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon işlemi, oda sıcaklığında nuçe hunisi kullanılarak yapılmıştır. HBB, THF çözücüsünde çözünürken diğer maddeler (Na_2SO_4 ve safsızlıklar) çözünmemektedir. Böylece, süzgeç kağıdında kalan çözünmeyen maddeler safsızlıkları oluştururken, süzüntü içinde ise HBB çözeltisi elde edilmiştir.

Filtrasyon işlemi sonrası elde edilen süzüntü içerisindeki çözücü ortamdaki uzaklaştırmak için vakum evaporasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem, 500 mL'lik vakum evaporasyon sisteminde 30 °C'de konsantre HBB elde edilene kadar gerçekleştirilmiştir.

Vakum evaporasyon işleminden sonra, elde edilen HBB safsızlıklar içerebileceğinden n-hekzan ile yeniden kristallendirme işlemi yapılmıştır. HBB numunesi, 10 mL n-hekzan ile oda sıcaklığında karıştırılmış ve bahse konu çözücüde çözünmeyen safsızlıklar filtrasyon ile ayrılmıştır. Süzüntüde yer alan HBB ise vakum kurutucuda oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu çalışmada, HBB sentezi için katalizör olarak TiO_2 kullanılmıştır.

HBB sentezine ilişkin akış diyagramı Şekil 8.3'te verilmiştir.



Şekil 8.3. HBB sentezi akış diyagramı

Yürütülen deneylerde HBB sentez reaksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi, zamanın etkisi, reaktiflerin etkisi ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Çizelge 8.3'te deneysel parametreleri özetlenen üç grup deneysel çalışma yer almaktadır.

Birinci gruptaki deneylerde reaktiflerin mol oranları, zaman ve çözücü miktarı sabit tutulurken üç farklı sıcaklıkta (23-40 °C) deneyler yürütülmüştür. İkinci gruptaki deneylerde reaktiflerin mol oranları, sıcaklık ve çözücü miktarı sabit tutulurken üç farklı süre için (24-96 saat) deneyler yürütülmüştür. Üçüncü gruptaki deneylerde, sıcaklık, zaman ve çözücü miktarı sabit tutulurken üç farklı reaktif mol oranlarında (0,9-1,2) deneyler yürütülmüştür.

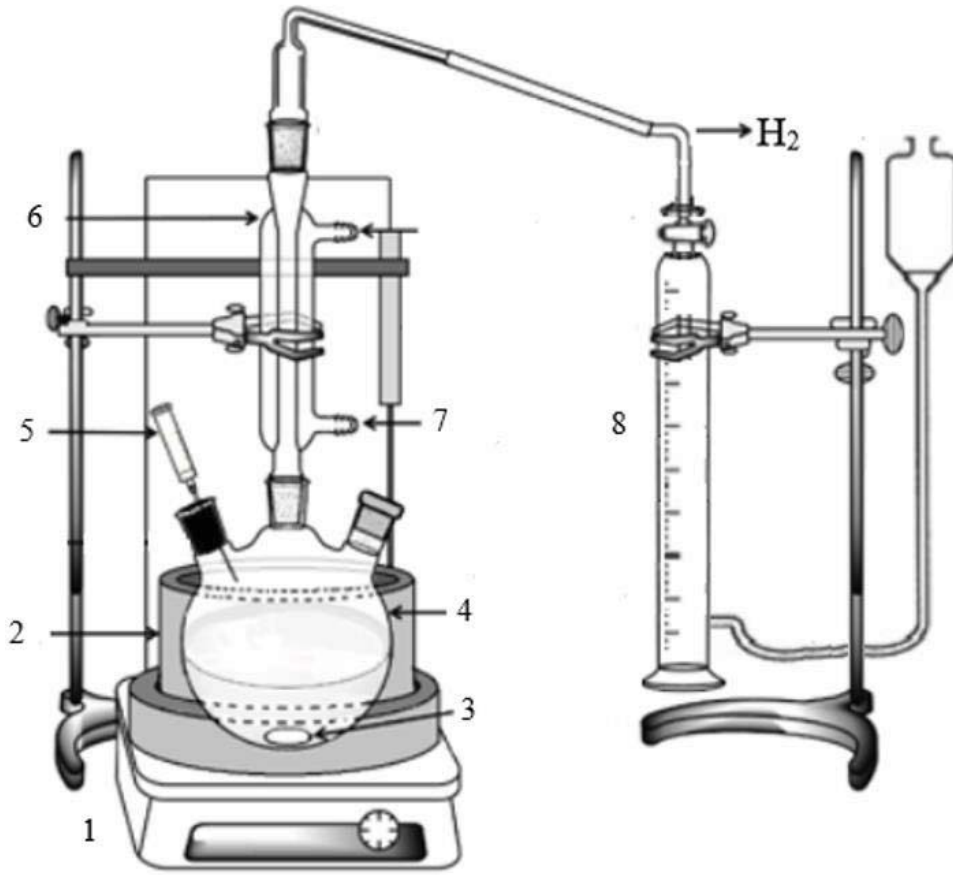
HBB sentezi için gereken reaktant miktarları Ek-1’de verilmiştir.

Çizelge 8.3. HBB sentezi için seçilen deneysel parametreler

Deney Grubu	Reaktif Miktarı		Mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4}$)	Parametreler		
	HS (gmol)	NaBH ₄ (gmol)		Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	Çözücü (mL)
1	0,0335	0,067	1	23, 30, 40	72	75
2	0,0335	0,067	1	40	24, 48, 72, 96	75
3a	0,03015	0,067	0,9	40	72	75
3b	0,0335	0,067	1	40	72	75
3c	0,03685	0,067	1,1	40	72	75
3d	0,0402	0,067	1,2	40	72	75

8.4. Katalitik Dehidrojenasyon Deneyleri

Sentezlenen hidrazin boran ve hidrazin bisborandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen üretimine yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyon düzeneği; ısıtıcı-karıştırıcı plaka, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için su banyosu, 3 boyunlu cam reaktör, 25 mL hacimli sıvı besleme aparatı, geri soğutucu ve ortam sıcaklığını kontrol etmek için termometreden oluşmaktadır. Ayrıca oluşan hidrojeni ölçmek maksadıyla 250 mL hacimli gaz büret sistemi ve gaz büret sisteminin su seviyesini ayarlamak için damlatma hunisi kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 8.4’teki gibidir:



Şekil 8.4. Katalitik hidroliz deney düzeneği (1: ısıtıcı plaka, 2: su banyosu, 3: manyetik karıştırıcı, 4: üç boyunlu reaktör, 5: sıvı besleme aparatı, 6: geri soğutucu, 7: soğutma suyu giriş-çıkışı, 8: gaz büret sistemi)

Karıştırıcı ve ısıtıcı plaka üzerinde bulunan su banyosuna 3 boyunlu cam reaktör yerleştirilip içerisine manyetik karıştırıcı konulmuştur. Üç boyunlu reaktörün boyunlarından birine sıvı besleme aparatı bir diğerine termometre konulup ortada kalan boyuna ise geri soğutucu yerleştirilip pompa yardımıyla soğuk su beslemesi yapılmıştır. Açığa çıkan hidrojen gazını gözlemlemek için geri soğutucunun ucu bir boru yardımıyla gaz büret sistemine bağlanmıştır.

Hidrazin boran ve hidrazin bisborandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen elde etmek amacıyla reaktöre sentezlenen katalizörün sulu çözeltisi eklenmiştir. Katalizör ilave edildikten sonra besleme aparatına kütlece %0,1'lik 20 mL HB veya HBB çözeltisi konulmuştur. Su banyosunun sıcaklığı çalışılan sıcaklığa sabitlenmiştir. Deney düzeneğindeki gaz büret sistemine su doldurulup herhangi bir sızıntı olup olmadığı kontrol edilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı istenilen sıcaklığa geldiğinde sıvı besleme aparatında bulunan vana açılmıştır ve reaksiyonun başlamasıyla birlikte kronometre çalıştırılmıştır. Gaz

büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre kaydedilmiştir ve gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlanmıştır.

8.5. Katalitik Sentez için Kullanılan Katalizörler

HB ve HBB sentezleri için katalitik etki yaratacağı düşüncesiyle bazı metal oksitler kullanılmıştır. Bu amaçla, ticari TiO_2 , laboratuvarında sentezlenen TiO_2 , CuO , RuO_2 ve Ru/TiO_2 bileşikler kullanılmıştır.

8.5.1. CuO katalizörünün sentezlenmesi

Bakır oksit katalizörünün sentezi için 7,8 g bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi beher içerisine alınıp 100 mL deionize suda çözülmüştür. Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, aşağıdaki reaksiyonda belirtilen stokiyometrik orandan biraz daha fazla miktarda (2,8 g) NaOH , su içerisinde çözünerek ilave edilmiştir. Sodyum hidroksit çözeltisinin ilave edilmesiyle çökeltme işlemi meydana gelmiştir. Oluşan bakır (II) hidroksit ısıtıldığında, bakır oksit ve suya ayrılmaktadır. Elde edilen karışım soğutularak oda sıcaklığında filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Süzgeç kağıdıdaki çökelti (CuO) birkaç kez deionize su ile yıkanmıştır ve vakum kurutucuda kurutulmuştur.



8.5.2. RuO_2 katalizörünün sentezlenmesi

Öncelikle 0,005 M RuCl_3 stok çözeltisinden 100 mL alınmıştır. Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda 10 dakika ısıtılmıştır ve Ru-hidroksit elde etmek için 1 M NaOH çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, 45 dakika boyunca karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra çözelti santifrüdjen geçirilerek filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Çökelti, ortamda bulunabilecek klorürlerin uzaklaştırılması için deionize su ile birkaç defa yıkanmıştır. Elde edilen Ru-hidroksit kurutularak 400 °C'de 1 saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu işlemler sonucunda RuO_2 katalizörü elde edilmiştir.

8.5.3. Ru/TiO₂ katalizörünün sentezlenmesi

TiO₂ bazlı Ru katalizörü emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Öncelikle rutenyum (III) klorürün %0,6'lık çözeltisi hazırlanarak çözeltilen, sentezlenecek katalizör içerisinde kütlece %5 oranında bulunacak şekilde 33 mL alınmıştır. Daha sonra alınan çözelti beher içerisine konulmuştur ve üzerine 3,8 g titanyum (IV) oksit ilave edilmiştir. Karışım, ısıtıcı üzerinde 110 °C'de içerisindeki çözelti buharlaşana kadar karıştırılmıştır. Elde edilen katı madde yapısında bulunan klorürlerin indirgenmesi için tüp reaktörde, içerisinde yaklaşık 50 mL/min hidrojen ve helyum gazları geçirilerek 500 °C yaklaşık 1,5 saat boyunca aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon sonucu %5 Ru içeren Ru/TiO₂ katalizörü sentezlenmiştir.

8.5.4. Nano TiO₂ katalizörünün sentezlenmesi

Titania nanopartikül sentezi, sol-jel metodu ile titanyum dioksit (TiO₂) ve trisodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 1 g TiO₂ 50 mL deiyonize suda çözünmüştür ve elde edilen çözelti 45 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Diğer taraftan, 4 g trisodyum sitrat 50 mL deiyonize suda çözünmüştür ve reaksiyon ortamına besleme oranı 0,42 mL/min olacak şekilde (titania/trisodyum sitrat oranı: 1:4) yavaş yavaş eklenmiştir. Çözeltinin karıştırılmasına 2 saat boyunca devam edilmiştir ve sıcaklık reaksiyon bitinceye kadar 45 °C'de sabit tutulmuştur. Elde edilen çözelti santrifüjden geçirilerek partiküllerin çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra numune 110 °C'de 24 saatte kurutularak titania nanopartikülleri elde edilmiştir.

Titania nanopartiküllerinin sentezlenmesi sırasında kullanılan trisodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) aşağıda yer alan reaksiyona (Eş. 8.7) göre sentezlenmiştir [50]:



Öncelikle 3 g sodyum karbonat bir beher içerisine alınmıştır. Ardından, 3,7 g sitrik asit 20 mL suda çözünmüştür. Elde edilen sitrik asit çözeltisi, sodyum karbonat içerisine eklenerek karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım ısıtılmıştır ve trisodyum sitrat elde edilmiştir.

8.6. Katalitik Dehidrojenasyon için Kullanılan Katalizörler

HB ve HBB'nın katalitik hidroliz deneylerinde test amaçlı olarak RuCl_3 Lewis asidi kullanılırken, literatürden farklı olarak Rh-Ni/Zr-B ve Pd-Ni/B katalizörleri hazırlanarak reaksiyon performans deneyleri parametrik olarak yürütülmüştür.

8.6.1. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün sentezlenmesi

Kütlece %2 Rh içeren Rh-Ni/Zr-B katalizörü kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Öncelikle, 0,81 g nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0,735 g zirkonyum klorür (ZrCl_4) tartılarak seyreltik çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan seyreltik çözeltiler buzlu su banyosunda bulunan behere alınarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti içerisindeki katyonları metale indirmek için ortama büret yardımı ile hazırlanan 0,2 M 100 mL sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltisi eklenmiştir. Karışım bir buz banyosunda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Nikel, nikel borit ve zirkonyum katyonlarını içeren katalizör karışımı sentezlenmiş olup santrifüjden geçirilerek çöktürülmüş ve safsızlıkları gidermek için birkaç defa deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak, karışıma 0,0004 M rodyum (III) klorür çözeltisinden ilave edilmiştir ve numune vakum altında gece boyunca kurutulmuştur.

Kurutulan numune, bir tüp tipi reaktör içerisine alınmıştır ve reaktörden eşit oranda hidrojen ve helyum gazları 50 ml/min hızla geçirilerek 400 °C'de 1,5 saat aktivasyona tabi tutulmuştur.

8.6.2. Pd-Ni/B katalizörünün sentezlenmesi

Kütlece %5 Palladyum içeren Pd-Ni/B katalizörünü sentezlemek için öncelikle 3,85 g nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0,083 g PdCl_2 tartılarak seyreltik çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan seyreltik çözeltiler buzlu su banyosunda bulunan behere alınarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Palladyum ve nikeli indirmek için ortama büret yardımı ile hazırlanan 0,2 M 217 mL NaBH_4 çözeltisi azar azar eklenmiştir.

Reaksiyon sonrası oluşan yan ürünleri uzaklaştırmak için santrifüj ile ayırma işlemi gerçekleştirilmiş olup daha sonra numune sıcak saf su ile 3-4 defa yıkanmıştır. Elde edilen ürün vakum kurutucuda 105 °C’de kurutulmuştur.

8.7. Karakterizasyon Yöntemleri

Yapılan çalışmada, sentezlenen ürünlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) ve Taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) analiz yöntemleri kullanılmıştır.

8.7.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

Deneysel çalışmada, elde edilen katı ürünlerin FTIR analizi Thermo Scientific Nicolet IS5 cihazı kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizi, katı ürünlerin spektroskopik toz potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

8.7.2. X-ışını difraktometresi (XRD)

Çalışmada, sentezlenen ürünlerin XRD analizi, PanAnalytical Empyrean model difraktometre ile yapılmıştır. Analizler, Cu K α radyasyonu kullanılarak $2\theta = 10^\circ$ - 50° aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, High Score Plus programı ile analiz edilmiştir.

8.7.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H NMR, ^{11}B NMR)

^1H NMR analizinde Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR cihazı kullanılmıştır. Çözücü olarak ise dimetilsülfoksit- d_6 kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

^{11}B NMR analizinde Agilent marka 600 MHz’lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı kullanılmıştır. Çözücü olarak ise methanol- d_4 kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

8.7.4. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)

Sentezlenen ürünlerin XPS analizi Thermo Scientific K-Alpha cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8.7.5. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)

Sentezlenen katalizörlerin analizi Quantachrome Autosorb-1 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8.7.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX)

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu Quanta 400 F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır.

9. TARTIŞMA

Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri içinde teorik H_2 içeriği oldukça yüksek olan bor içerikli malzemelerden hidrazin boran ve hidrazin bisboranın parametrik sentezinin amaçlandığı bu çalışmada, sentez koşulları yanında sentezlenen ürünlerin katalitik hidrolizleri için 2 farklı katalizör sentezlenmiş ve kinetik parametreleri incelenmiştir.

Hidrazin boran sentezi için hidrazin kaynağı olarak hidrazin hemisülfat tuzu ($N_2H_4 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$), boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), çözücü olarak ise 1,4-dioksan kullanılmıştır. Literatürde, hidrazin boran sentezi benzer metotla gerçekleştirilmiştir. Fakat hidrazin boran sentezinin pratikte uygulanmasını engelleyen reaksiyon kinetiği ve reaksiyon süresi açısından bazı zorluklar bulunmaktadır. Yukarıda bahsedilen çalışmalar, hidrazin boran sentezinin reaksiyon hızının yavaş olduğunu ve reaksiyon süresinin 70 saat ile 8 gün arasında değiştiğini göstermiştir [9, 21, 24-25]. Bu amaçla, reaksiyon hızını arttırmak için özellikle katalitik hidrojenasyon, oksidasyon ve elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan titanyum (IV) oksit (TiO_2) katalizörü tercih edilmiştir [51].

Hidrazin boran sentezi için literatürden farklı olarak parametrik çalışma da yapılmıştır (Bkz. Çizelge 8.2). Bu amaçla, hidrazin boran sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C), zaman (24-72 saat), reaktant mol oranı ($n_{HHS}/n_{NaBH_4} = 0,9-1,2$) pH değişimi ve çözücü etkisi (25-75 mL) incelenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve 1H NMR analizleri de yapılmıştır.

Hidrazin bisboran sentezinde hidrazin kaynağı olarak hidrazin sülfat tuzu ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$), boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), çözücü olarak ise THF kullanılmıştır. Literatürde, hidrazin bisboran sentezi benzer metotla gerçekleştirilmiş olmakla birlikte sentez sırasında karşılaşılan zorluk reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Düşük ürün verimi elde etmek için dahi reaksiyon süresinin çok uzun olduğu ve genellikle 80 saat ile 8 gün arasında değiştiği görülmüştür [11, 26, 29-30]. Bu nedenlerden dolayı, reaksiyon hızını arttırmak için yine TiO_2 katalizörü kullanılmıştır [51].

Hidrazin bisboran sentezi için literatürden farklı olarak parametrik çalışma da yapılmıştır (Bkz. Çizelge 8.3). Bu amaçla, hidrazin bisboran sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C),

zaman (24-96 saat) ve reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9-1,2$) incelenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve ^1H NMR analizleri de yapılmıştır.

Deneyle sonucunda elde edilen hidrazin boran ve hidrazin bisboranın dönüşüm oranı ve verimi aşağıda yer alan formüllere göre (Eş. 9.1 ve 9.2) hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{üretilen HB/HBB miktarı, g}}{\text{teorik olarak üretilebilecek HB/HBB miktarı, g}} \times 100 \quad (9.1)$$

Teorik olarak üretilebilecek HB veya HBB miktarı Eş. 4.1 ve 5.2’de verilen stokiometriye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Dönüşüm oranı} = \frac{\text{üretilen HB/HBB miktarı, g mol}}{\text{NaBH}_4 \text{ başlangıç mol değeri, g mol}} = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} \quad (9.2)$$

9.1. Hidrazin Boran Sentez Sonuçları

Hidrazin boran sentezi için literatürde yer alan farklı reaktant kaynakları kullanılarak ön deneyler yapılmıştır [9, 21, 24]. Bunlardan ilk yöntem için organik çözücü olarak THF; BH_3 kaynağı olarak NaBH_4 ve N_2H_4 kaynağı olarak $\text{N}_2\text{H}_4.\text{HCl}$ kullanılarak oda koşullarında ve 48 saat sürede HB sentezlenmiştir. Sentez sonucu dönüşüm oranı %74 olarak bulunmuştur.

Hidrazin boran sentezinde; boran kaynağı olarak kullanılacak hidrazin tuzları için reaksiyon hız sıralaması $\text{LiBH}_4 > \text{NaBH}_4 > \text{KBH}_4$ olarak literatürde yer almaktadır [24]. Bu yüzden, diğer yöntemde, HB sentezi organik çözücü olarak THF; BH_3 kaynağı olarak LiBH_4 ve N_2H_4 kaynağı olarak da hidrazin hemisülfat tuzu kullanılarak oda koşullarında ve 48 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Sentez sonucu dönüşüm oranı %43 olarak bulunmuştur.

Bu ön çalışmalar sonucu, literatürde yer alan yöntemlerden hidrazin boran sentezi için maksimum verimin; hidrazin kaynağı olarak hidrazin hemisülfat tuzu ($\text{N}_2\text{H}_4.\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$), boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür (NaBH_4), çözücü olarak ise 1,4-dioksan kullanıldığında

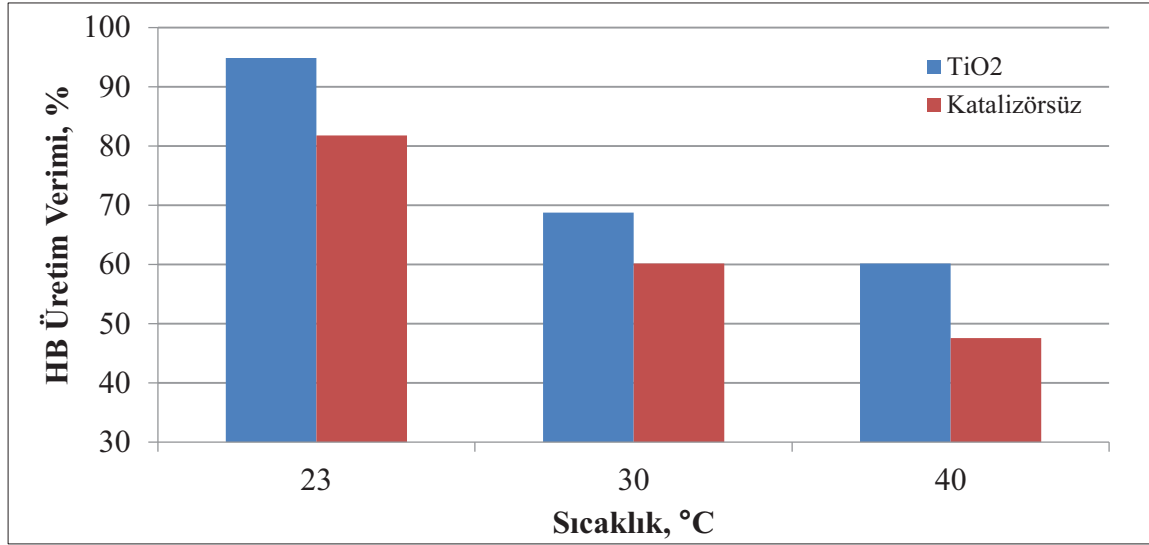
elde edildiği görülmüş ve bu reaktantlarla parametrik sentez deneyleri yürütülmüştür [9, 21, 24-25].

9.1.1. Sıcaklığın HB üretim verimi üzerine etkisi

Hidrazin boran ürün verimi ve dönüşümü üzerine sıcaklığın etkisi; hidrazin boranın bir çözücü içerisinde hangi sıcaklığa kadar bozulmadan kalabildiği ve en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla incelenmiştir. Yapılan deneylerde zaman, reaktant, mol oranı ve çözücü miktarı sabit tutulmuştur.

Gerçekleştirilen ön çalışmalarda 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda hidrazin boran veriminin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda buz banyosunda sıcaklık 10-15 °C aralığında tutulduğunda ise yine hidrazin boran dönüşüm oranının düşük olduğu görülmüştür. Hidrazin boranın erime sıcaklığı 61 °C'dir ve bu sıcaklıkta hidrazin boran ayrılmaya başlamaktadır [46]. Bu sebeplerden dolayı, çalışma sıcaklık aralığı 23-40 °C arasında tutulmuştur. Şekil 9.1'de, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (23-40 °C) süre (48 saat), reaktant mol oranı ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$) ve çözücü miktarı sabit tutulduğunda sentezlenen HB verimleri ile aynı reaksiyon koşullarında katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Sıcaklık 23 °C iken katalizör kullanılarak maksimum HB üretim verimi %95 olarak elde edilirken, ürünün saflık derecesi de (> %96) seviyelerinde gerçekleşmiştir.

Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyon sıcaklığı 23 °C'den 40 °C'ye çıkarıldığında, reaksiyon veriminde düşüş gözlemlenirken sırasıyla %82 ve %48 olarak üretim verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan katalizör kullanıldığında 23 °C'de %95 HB verimi elde edilirken sıcaklık 40 °C'ye çıkarıldığında ise verim de azalma (%60) meydana gelmiştir. Her üç sıcaklıkta yürütülen deneysel çalışmalar sonucu, katalizör kullanıldığında HB veriminde yaklaşık %15 artış gözlemlenmiştir. Literatürde ise, HB verimi oda sıcaklığında 48 saat sürede yaklaşık %72 olarak verilmiştir [9, 21, 24-25]. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça HB dönüşüm oranı azalmıştır ve bu da HB üretim veriminin sıcaklıktan olumsuz yönde etkilendiğini göstermiştir.



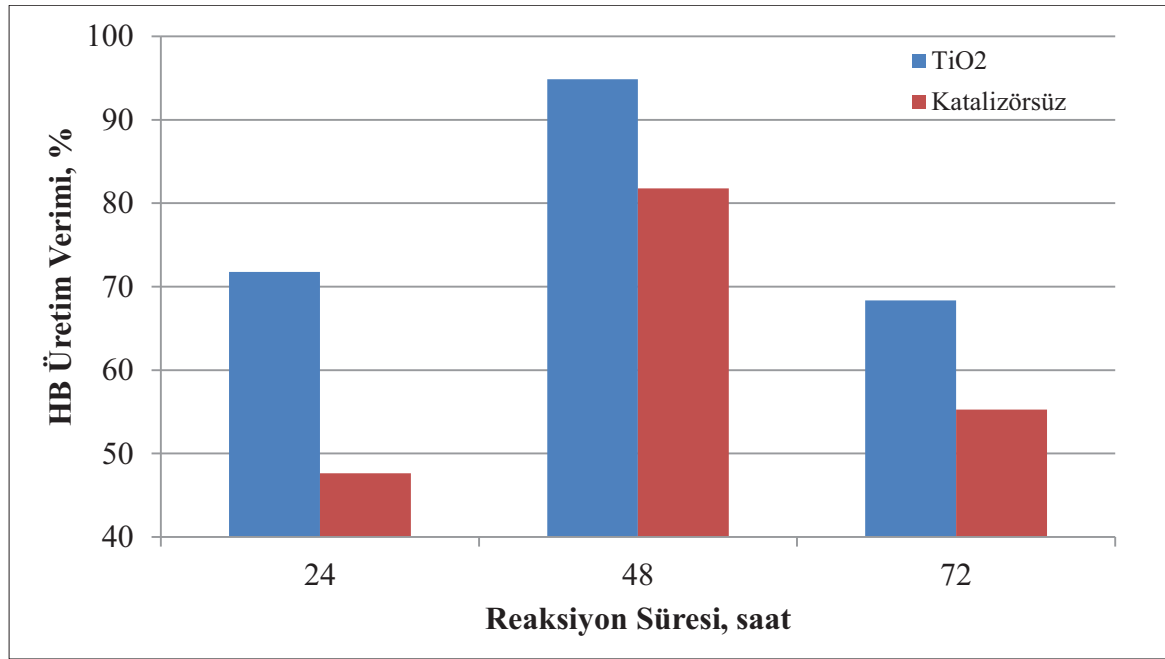
Şekil 9.1. Farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HB verimi (t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

9.1.2. Reaksiyon süresinin üretim verimine etkisi

Hidrazin boran sentezindeki temel zorluklardan biri reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Literatüre göre tepkime süresi yaklaşık 3-8 gün arasında değişmektedir [9, 21, 24]. Bu nedenle, hidrazin boran ürün verimi ve dönüşümü üzerine zamanın etkisi incelenmiştir. Zaman aralığının belirlenmesi için yapılan ön çalışmalarda 24 saatten düşük sürelerde ürün veriminin çok düşük olduğu reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği, 72 saatten uzun sürelerde ise yan ürünlerin oluşumundan dolayı verimde azalma olduğu görülmüştür. Bu nedenle, gerçekleştirilen deneylerde zaman aralığı 24-72 saat olarak belirlenmiş olup, sıcaklık, reaktant ve çözücü derişimi sabit tutulmuştur.

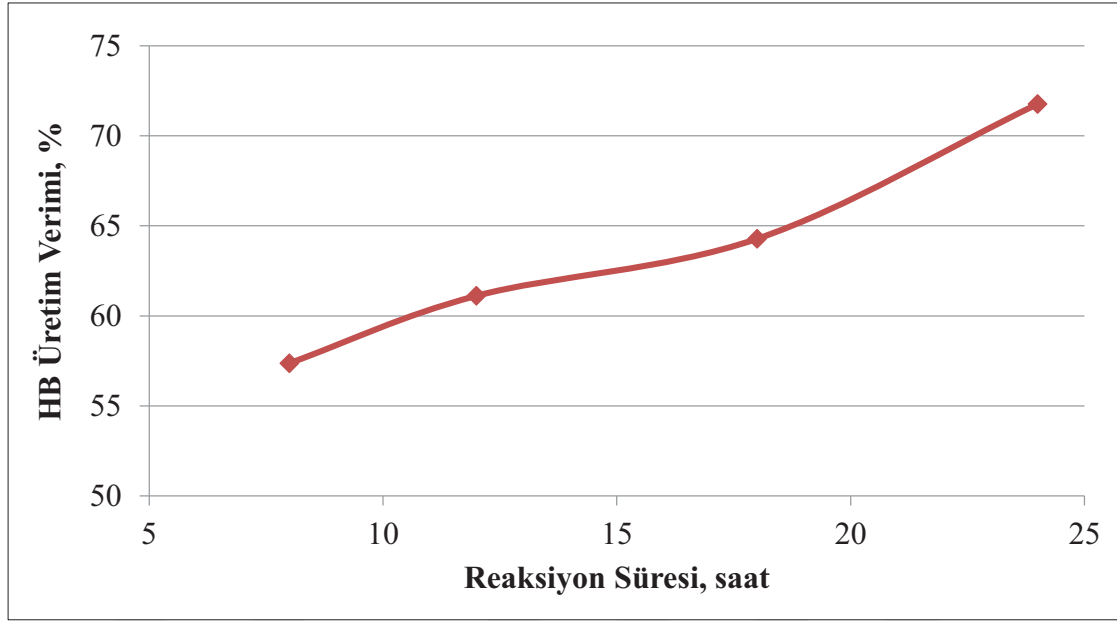
Sıcaklık (23 °C), reaktant mol oranı ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$) ve çözücü miktarı sabit tutulduğunda farklı sürelerde (24-72 saat) sentezlenen HB verimleri ile aynı reaksiyon koşullarında katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 9.2’de verilmiştir. Maksimum verim, süre 48 saat iken TiO_2 katalizörü kullanıldığında %95 olarak elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 24 saatten 48 saate çıkarıldığında, reaksiyon verimi de artarken (sırasıyla %72 ve %95) 48 saatten sonra verimde düşüş (%68) gözlemlenmiştir. Katalitik olmayan reaksiyonda, reaksiyon süresinin 48 saatten 72 saate çıkarılmasıyla ürün verimi %82’den %55’e düşmüş olup verimde yaklaşık %30 azalma görülmüştür. Literatüre göre, benzer koşullar altında sıcaklık 30 °C ve reaksiyon süresi 72 saat olduğunda yaklaşık %80 hidrazin boran dönüşüm oranı elde edilmiştir. Farklı çalışmalarda ise reaksiyon süresi

arttıkça dönüşüm oranının da arttığı belirtilmiştir [24-25]. Deneysel çalışmada reaksiyon süresi 48 saat üzerine çıkarıldığında verimdeki azalmanın sebebi, bor nitrür (BN), dekaboran ($B_{10}H_{14}$) ve boratlar gibi yan ürünlerin oluşumu ve uzun sürede çözücü miktarının zamanla azalmasından kaynaklanabilmektedir. Yapılan karakterizasyon sonuçlarıyla henüz kanıtlanamamış olsa da 48 saatin üzerinde sodyum bor hidrürün reaksiyon ortamında fazlaca bulunduğu durumlarda hidrazin bisboran da oluşabilmektedir.



Şekil 9.2. Farklı sürelerde katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HB verimi (T: 23 °C, ($n_{HHS}/n_{NaBH_4} = 0,9$))

Bununla birlikte, katalizörün reaksiyon süresi üzerinde etkisini analiz etmek için daha düşük sürelerde HB sentezi de gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.3'te, farklı sürelerde (8-24 saat), reaktant mol oranı ($n_{HHS}/n_{NaBH_4} = 0,9$) ve sıcaklık 23 °C olarak sabit tutulduğunda, TiO_2 katalizörü kullanılarak elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Yeterli miktarda çözücünün olduğu reaksiyon ortamında, 8 saat gibi düşük sürelerde bile HB üretim verimi %57 olmaktadır. Ayrıca, zamanla HB dönüşümünün de arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, hidrazin boran sentez reaksiyonunda hem katalizör kullanmanın hem de çözücü miktarının önemli parametreler olduğunu göstermiştir.

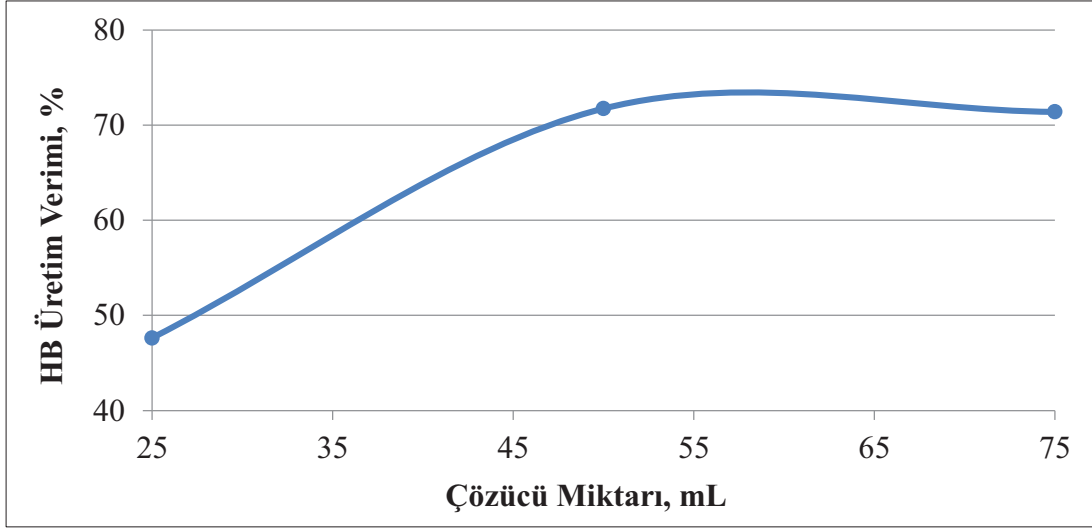


Şekil 9.3. Farklı sürelerde elde edilen HB üretim verimi (T: 23 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$), çözücü miktarı: 50 mL)

9.1.3. Çözücü ve çözücü miktarının etkisi

Çözücü miktarının reaksiyon verimi üzerindeki etkisinin anlaşılması için, reaksiyon süresi 24 saat ve sıcaklık 23 °C olarak sabit tutularak çözücü miktarı (1,4-dioksan) hem literatür verileri hem ön çalışmalar baz alınarak 25 mL'den 75 mL'ye (2 g HB için) çıkarılmıştır. Şekil 9.4'te görüldüğü üzere, reaksiyonda kullanılan çözücü miktarı 25 mL'den 75 mL'ye çıkarıldığında; önce çözücü miktarı ile HB üretim verimi artarken (%48'den %72'ye) 50 mL'den sonra HB veriminin yaklaşık sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Çalışma, çözücü miktarının sıvı faz reaksiyon verimini etkileyen parametrelerden biri olduğunu kanıtlamıştır. Literatürde, çözücü miktarındaki artışın hem verimde hem de saflıkta önemli bir iyileşme sağladığı belirtilmiştir [25, 31].

Literatürde yer alan diğer bir çalışmada, hidrazin boranın çözünürlüğü birçok çözücü madde kullanılarak incelenmiştir. Hidrazin boranın su, metanol, piridin, etanol, dioksan, THF gibi çözücülerde çözünürken; petrol eteri, benzol, kloroform gibi çözücülerde çözünemediği rapor edilmiştir [9].



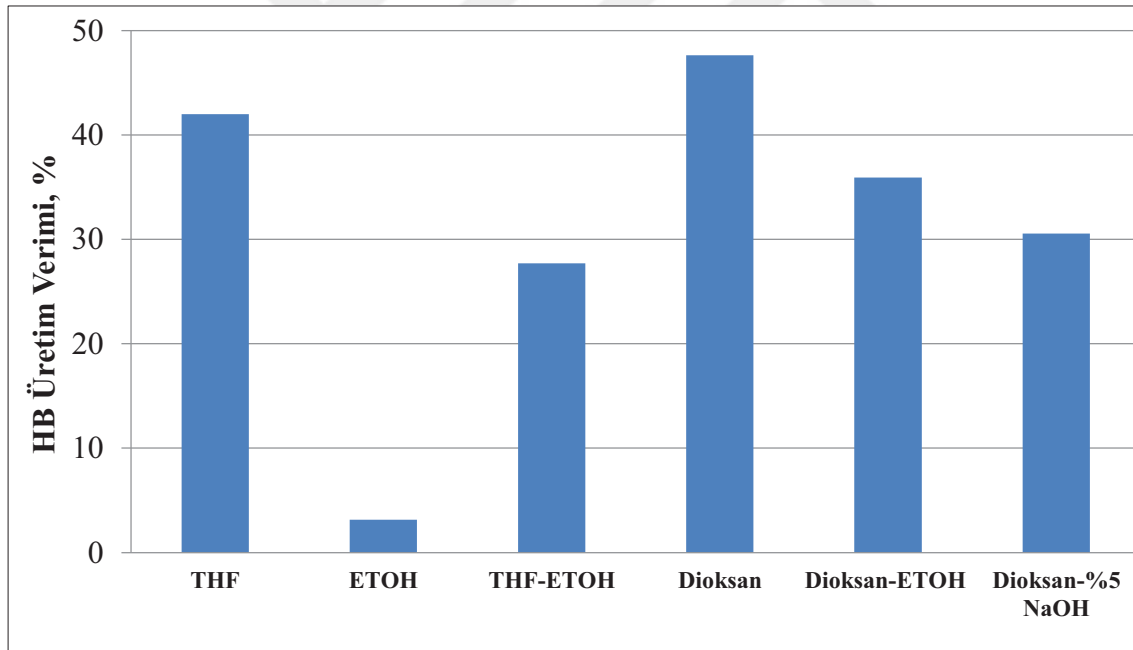
Şekil 9.4. Çözücü miktarı değiştirildiğinde elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 24 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

Kullanılan çözücülerin polaritesine bakıldığında, Çizelge 9.1'e göre dioksan, THF' den daha polar bir çözücüdür ve reaksiyonda çözücü olarak 1,4-dioksan kullanıldığında ürün verimi THF'e göre daha yüksek olmaktadır [52]. Bu sebeple, yürütülen deneysel çalışmalarda çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır ve çözücü miktarı 50 mL (2 g HB için) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 9.1. Çözücülerin Özellikleri [52]

Çözücü	Polarite Katsayısı	Dipol Moment	Dielektrik Sabiti	Kaynama Noktası	Donma Noktası
Pentan	0	0	1,84	36,1	-129,7
Heptan	0,1	0	1,92	98,4	-90,6
Hekzan	0,1	0,08	1,88	68,7	-95,3
Toluen	2,4	0,31	2,38	110,6	-94,5
Dietil eter	2,8	1,15	4,33	34,5	-117,4
Etil alkol	-	1,66	24,55	78,3	-114,1
THF	4	1,75	7,58	66	-108,5
Kloroform	4,1	1,15	4,81	61,1	-63,5
1,4-Dioksan	4,8	0,45	2,25	101,3	11,8

Bu çalışmada da, farklı çözücü ve çözücü karışımlarının etkisini incelemek için THF, dioksana, etanol, NaOH çözeltisi kullanılmıştır ve sonuçlar Şekil 9.5'te verilmiştir. Reaksiyonda sıcaklık (23 °C) ve süre (48 saat) sabit tutulup çözücü olarak kullanılan 1,4-dioksana ilave olarak çözücü miktarının %10'u kadar etanol eklendiğinde verim %36 olurken; tetrahidrofurana ilave olarak %10'u kadar etanol eklendiğinde ise verim %28 olmuştur. Ayrıca çözücü olarak dioksana ilave olarak %5'lik NaOH çözeltisi reaksiyon ortamına eklendiğinde ise verim %31 olmuştur. Literatürde, hidrazin boran sentezine oksijen içeren polar maddelerin eklenmesinin (su, alkol gibi) iyonik hidrazin bileşiği ile iyonik bor hidrürün reaksiyonunu hızlandırdığı belirtilmiştir [25, 31]. Fakat yapılan deneysel çalışmada, reaksiyon ortamına eklenen etanol ve sodyum hidroksit in reaksiyon verimi üzerindeki etkisinin olumlu olmadığı görülmüştür. Bu durumun, etanol ve sodyum hidroksit çözeltilerindeki hidroksit iyonlarının, hidrazin boranın hidrolize uğramasına ve yan ürün olarak borat oluşumuna sebep olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

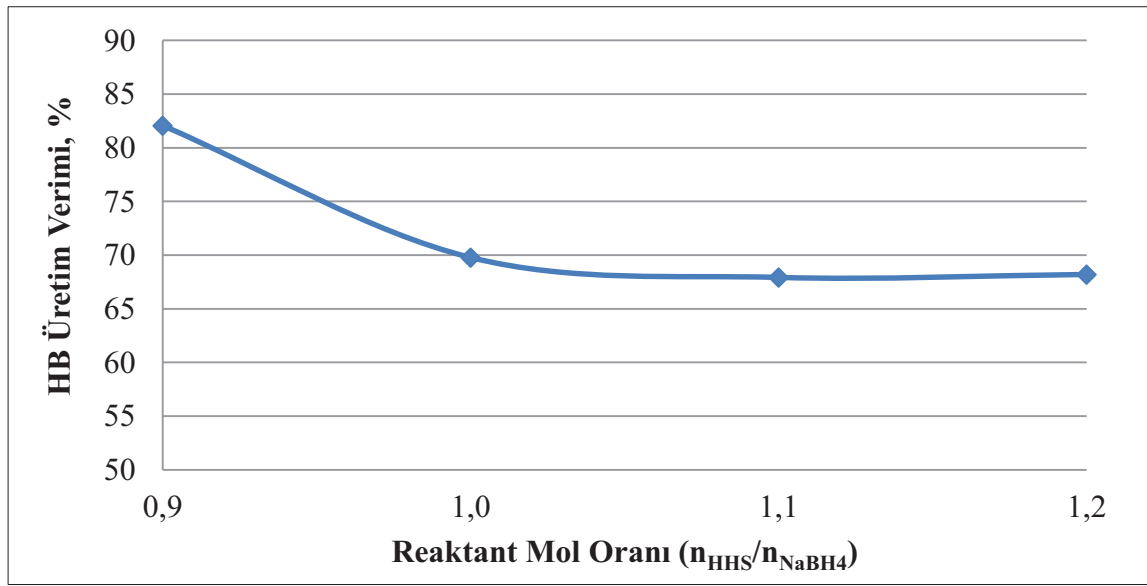


Şekil 9.5. Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

9.1.4. Reaktant mol oranının HB üretim verimine etkisi

Reaktif madde miktarının etkisini görebilmek için hidrazin hemisülfat tuzunun Eş. 8.1'e göre ortamda stokiometrik orandan daha fazla miktarda bulunduğu (NaBH_4 'ün sınırlayıcı reaktant olması) deneyler yapılmıştır.

Yürütülen deneylerde sıcaklık 23 °C ve süre 48 saat olarak sabit tutulduğunda farklı reaktant mol oranlarında (0,9-1,2) sentezlenen HB verimlerine ait sonuçlar Şekil 9.6’da grafiğe aktarılmıştır. NaBH₄’ün reaksiyon için sınırlayıcı birleşik olması ve ortamda stokiyometrik orandan daha fazla miktarda hidrazin hemisülfat tuzunun bulunması halinde, HB veriminde yaklaşık %15 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni, hidrazinyum iyonunun (N₂H₅⁺) kararsız yapıda olması, hızlı bir şekilde oksidasyona uğraması ve yan ürünler oluşturmak üzere (hidrazinyum metaborat vb.) hemen reaksiyona girmesi şeklinde yorumlanmıştır.



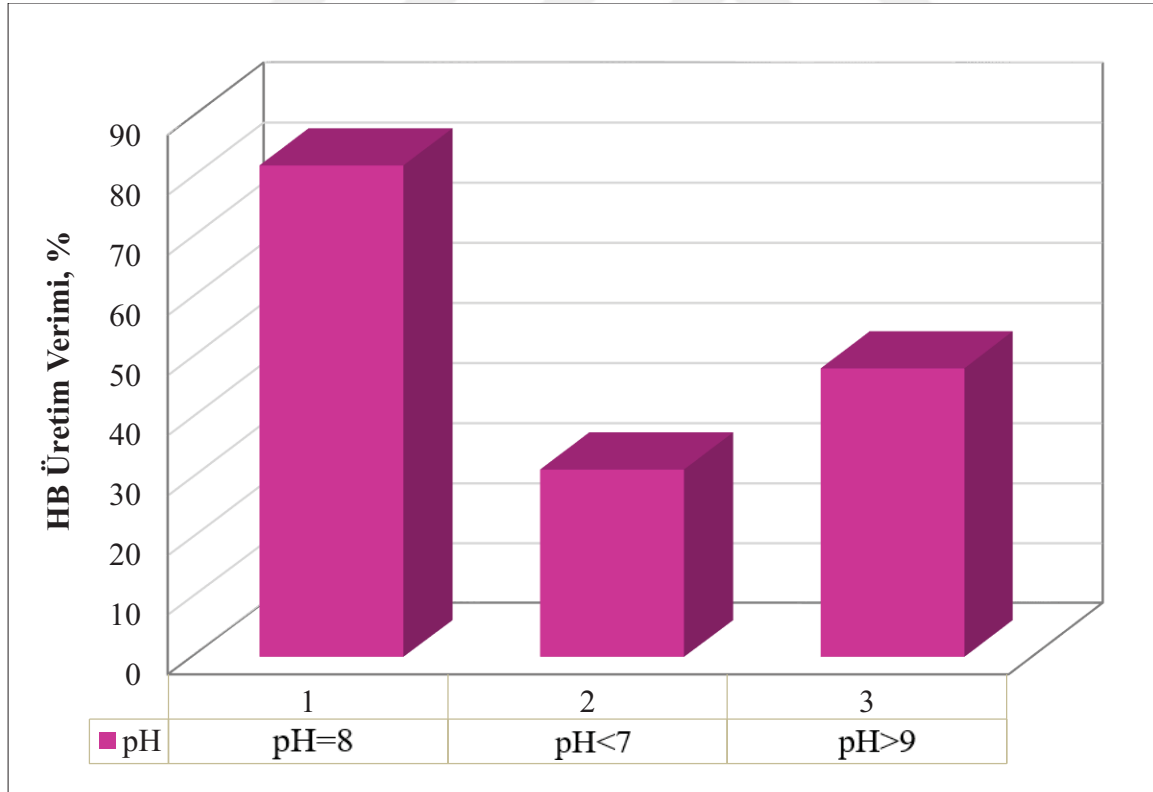
Şekil 9.6. Farklı reaktant mol oranlarında elde edilen HB verimi (T: 23 °C, t: 48 h)

Hidrazin boran sentezine ilişkin reaksiyon mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Önceki araştırmalar, hidrazinyum (N₂H₅⁺) iyonundaki azotun bor atomu ile bir bağ oluşturduğunu ve hidrür iyonunun, moleküler hidrojeni serbest bırakmak için inert sıvı organik çözücü içinde bir proton ile reaksiyona girdiğini öne sürmüştür. Bu arada, bor hidrür tuzunun katyonu, reaksiyon ortamındaki hidrazin tuzunun anyonu ile birleşerek yan ürün olarak sodyum sülfat (Na₂SO₄) oluşumuna neden olmaktadır. Bu mekanizmanın iki aşamalı olduğunu belirten kaynaklarda; ilk aşamanın hidrazin boran oluşumuyla sonuçlandığı ve reaksiyona girmemiş hidrazin ve bor hidrürün ise ikinci aşamada hidrazin bisboranı oluşturduğu belirtilmiştir [26].

9.1.5. pH değişiminin HB üretim verimine etkisi

Literatürde daha önce yapılan çalışmalar, reaksiyon ortamına asidik veya polar maddeler eklemenin hidrazin kısmına kısmi bir pozitif yük vererek reaksiyonu kolaylaştıracağını ve böylece reaksiyon hızını artıracığını ileri sürmüştür [25, 31]. Bu nedenle, reaksiyon ortamına asidik veya bazik maddeler ilave edilerek deneyler yapılmıştır ve reaksiyon ortamındaki pH değişiminin HB üretim verimi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir.

Şekil 9.7’de, HB sentez reaksiyonuna asit veya baz ilave edilerek pH değiştirildiğinde elde edilen sonuçlar görülmektedir. Bu deneylerde, sıcaklık 23 °C ve süre 48 saat olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon başlangıcında pH kâğıdı ile ölçülen değere göre pH 7-8 aralığında iken, çözelti miktarının yaklaşık %20’si kadar 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi ilave edildiğinde pH 2-3 aralığında olmakta ve çözelti miktarının yaklaşık %20’si kadar 0,5 M amonyum hidroksit çözeltisi ilave edildiğinde ise pH 9-10 aralığında olmaktadır.



Şekil 9.7. Reaksiyonda pH değiştirildiğinde elde edilen HB verimi (T: 23°C, t: 48 h)

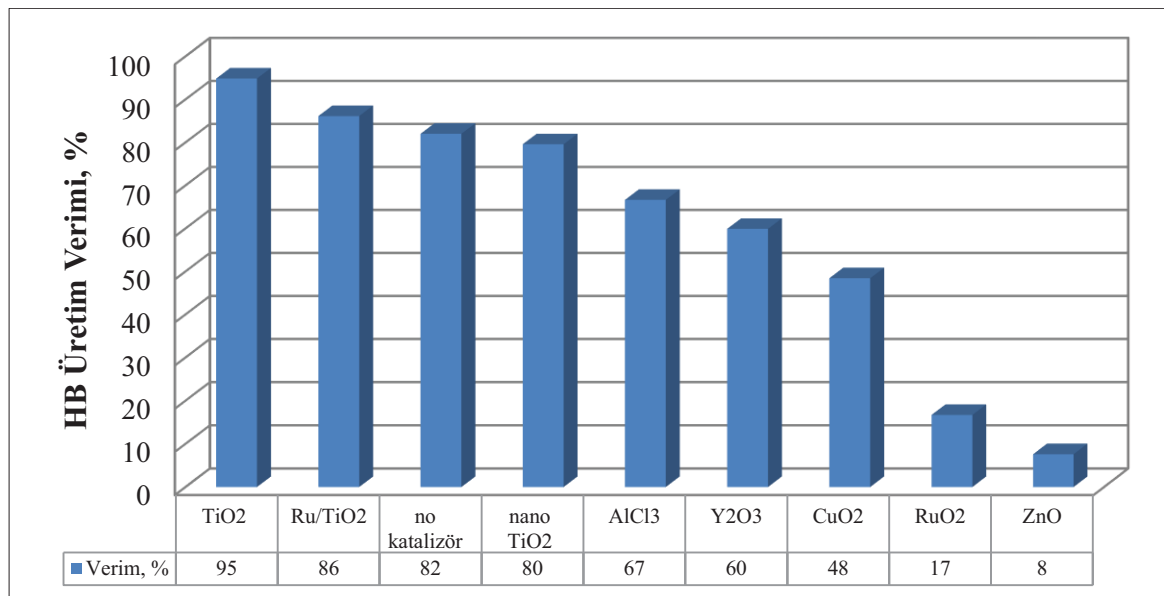
Reaksiyon ortamının asidik olması durumunda HB verimi %31 olurken; bazik olması durumunda (pH > 9) verim %48 olmaktadır. Bu bulgular, reaksiyon ortamının asidik veya

bazik hale getirilmesinin verim üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Bunun sebebi, reaksiyon ortamına asidik bir madde ilave edildiğinde, asit ve bir miktar bor hidrürün reaksiyona girmesi ile bor hidrür miktarı azalmıştır ve verim düşmüştür. Reaksiyon ortamına baz ilave edildiğinde ise baz ile bir miktar bor hidrürün kompleks bir yapı oluşturduğu düşünülmüştür çünkü OH^- anyonu, N_2H_4 'ten daha fazla Lewis bazıdır.

9.1.6. Farklı katalizörlerin HB üretim verimine etkisi

HB sentez reaksiyon hızının yavaş olması reaksiyonun uzun sürede (yaklaşık 3-8 gün) gerçekleşmesine neden olmaktadır. Reaksiyon hızını arttırmak ve reaksiyon süresinin azalmasını sağlamak amacıyla literatürden farklı olarak bu çalışmada katalitik sentez yapılmıştır [9, 21, 24-25].

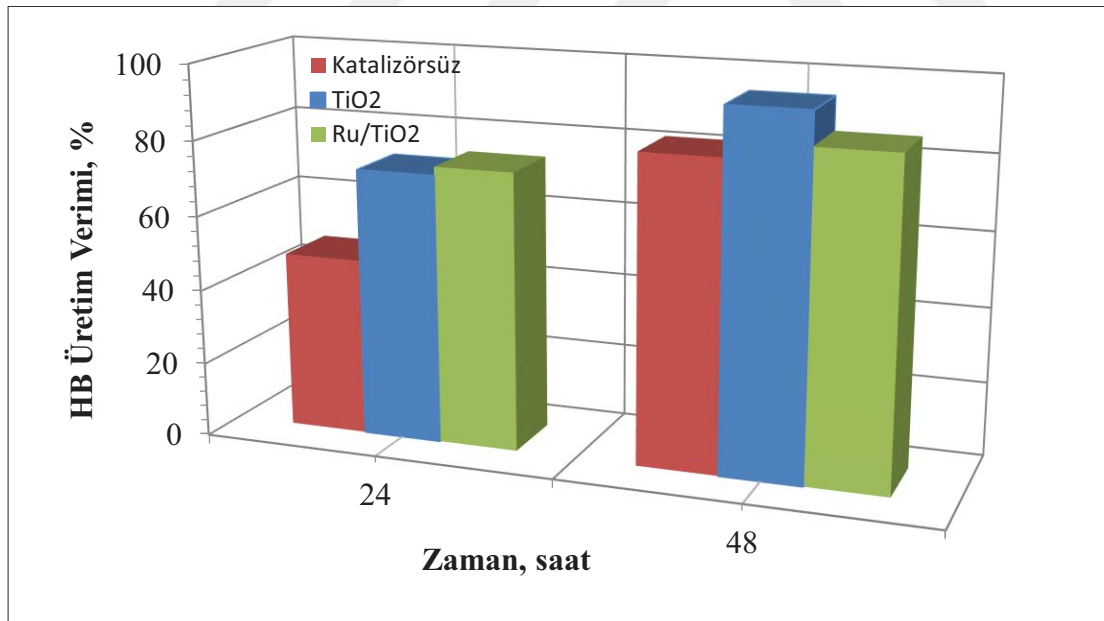
Yukarıda belirtilen katalizörsüz ve TiO_2 katalizörü kullanılarak yapılan parametrik çalışmalara ilave olarak hidrazin boran sentezi için farklı katalizörler kullanılarak deneyler yapılmıştır. Reaksiyonda sıcaklık (23°C), zaman (48 saat) ve reaktant mol oranı ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$) sabit tutulup, TiO_2 , Ru/TiO_2 , nano TiO_2 , AlCl_3 , Y_2O_3 , CuO_2 , RuO_2 ve ZnO katalizörleri kullanılarak HB sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.8'de verilen sonuçlara göre en iyi HB verimi (%95) TiO_2 katalizörü kullanıldığında elde edilirken; en düşük verim ZnO katalizörü (%8) kullanıldığında elde edilmiştir.



Şekil 9.8. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen HB verimi ($T: 23^\circ\text{C}$, $t: 48$ h, $n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$)

Ayrıca TiO_2 ve sentezlenen Ru/TiO_2 katalizörlerinin reaksiyon verimi üzerindeki etkilerini daha fazla incelemek için bir grup deney yapılmıştır. Deneylerde sıcaklık ($23\text{ }^\circ\text{C}$) ve reaktant mol oranı ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) sabit tutulurken reaksiyon süresi 24 ve 48 saat olarak değiştirilmiştir. Şekil 9.9'da görülebileceği üzere, rutenyumun (Ru) TiO_2 katalizörüne eklenmesi ile elde edilen HB üretim verimi (%86), TiO_2 katalizörü kullanılarak yapılan deney ile karşılaştırıldığında elde edilen verimden daha düşük çıkmıştır. Katalitik ve katalitik olmayan sentez sonuçları karşılaştırıldığında ise, TiO_2 katalizörü kullanılarak maksimum dönüşüm oranının (%95) elde edildiği görülmüştür. Yürütülen çalışmada, titanyum dioksit kimyasal ve termal kararlılığı, mekanik dayanımı, düşük maliyeti ve çevre dostu olması nedeniyle katalizör olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, TiO_2 katalizörü geri kazanılabilmektedir ve literatürde katalizörünün geri kazanım veriminin yüksek ($> \%90$) olduğu belirtilmiştir [51].

Sonuç olarak, bu çalışmada TiO_2 katalizörün kullanımının HB verimini artırması ve özellikle reaksiyon süresini kısaltması dikkat çekici özelliklerden biri olmuştur.



Şekil 9.9. Katalitik ve katalitik olmayan sentez sonucu elde edilen HB verimi ($T: 23\text{ }^\circ\text{C}$, $(n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9)$)

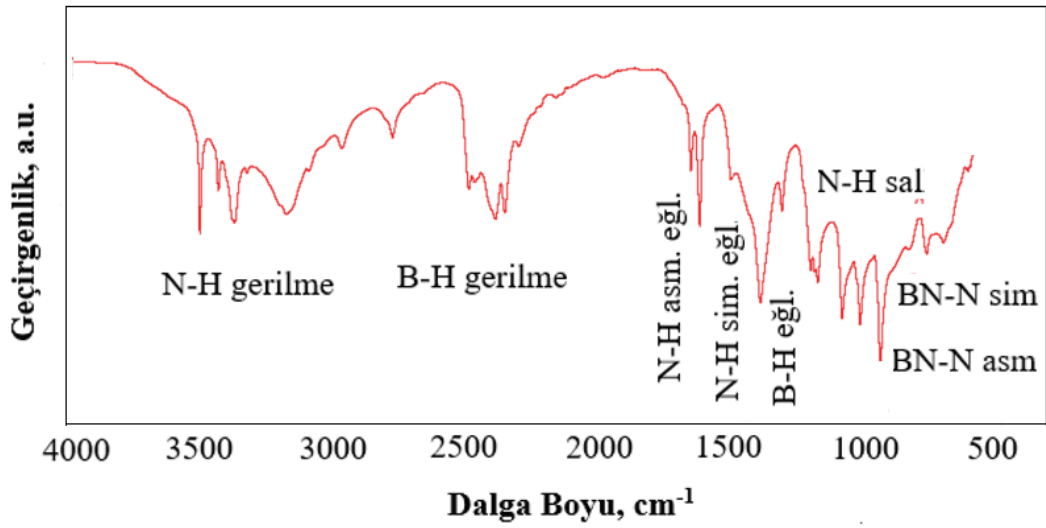
9.1.7. Hidrazin boranın karakterizasyon sonuçları

Sentezlenen hidrazin boranların FTIR, XRD, ^{11}B NMR, ^1H NMR analizleri de yapılmış olup sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hidrazin boranın FTIR analizi sonuçları

Hidrazin boranın moleküler yapısı Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. FTIR analizi ile organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilmektedir. Molekülde fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmıştır. FTIR sonucu elde edilen grafiklerde y eksenini geçirgenliği, x eksenini ise dalga sayısını (cm^{-1}) göstermektedir. Bu grafiklerde, parmak izi bölgesinde gözlenen pikler ($1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) molekülün yapısından çok etkilenmektedir. Bu bölgede gözlenen piklerin tümü, incelenen moleküle özgüdür. Yani spektrumun bu bölgesi incelenen molekülün parmak izi gibidir. Bu nedenle, bu bölgede gözlenen piklerin her birinin hangi titreşime ait olduğu kolaylıkla belirlenememektedir [53].

Çeşitli titreşim bantlarına sahip hidrazin boranın FTIR spektrumu, Şekil 9.10'da verilmiştir. Buna göre, N-H ve B-H gerilme bölgelerinde $2600\text{-}3500$ ve $2100\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ aralığında çeşitli bantlar gözlemlenmiştir. B-H gerilme bölgesinde (1927 ve 2090 cm^{-1}) gözlemlenen iki küçük bant, BH_3 'teki H ile diğer elementler arasındaki güçlü etkileşimi göstermektedir. N-H asimetrik eğilme bölgesinde, 1592 ve 1619 cm^{-1} 'de iki keskin bant görülmektedir. Ayrıca, 1439 ve 1336 cm^{-1} 'de görülen iki güçlü pik N-H simetrik eğilme bölgesine karşılık gelmekle birlikte birkaç pik de B-H eğilme bölgesinde ($1078\text{-}1288\text{ cm}^{-1}$) görülmektedir. Şekilde, 912 cm^{-1} 'de görülen pik BN-N asimetrik ve N-N simetrik gerilme bölgesinde, 744 cm^{-1} 'de görülen pik ise BN-N simetrik ve B-N simetrik gerilme bölgesinde yer almaktadır [21, 24].



Şekil 9.10. Hidrazin boran FTIR analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$), TiO_2)

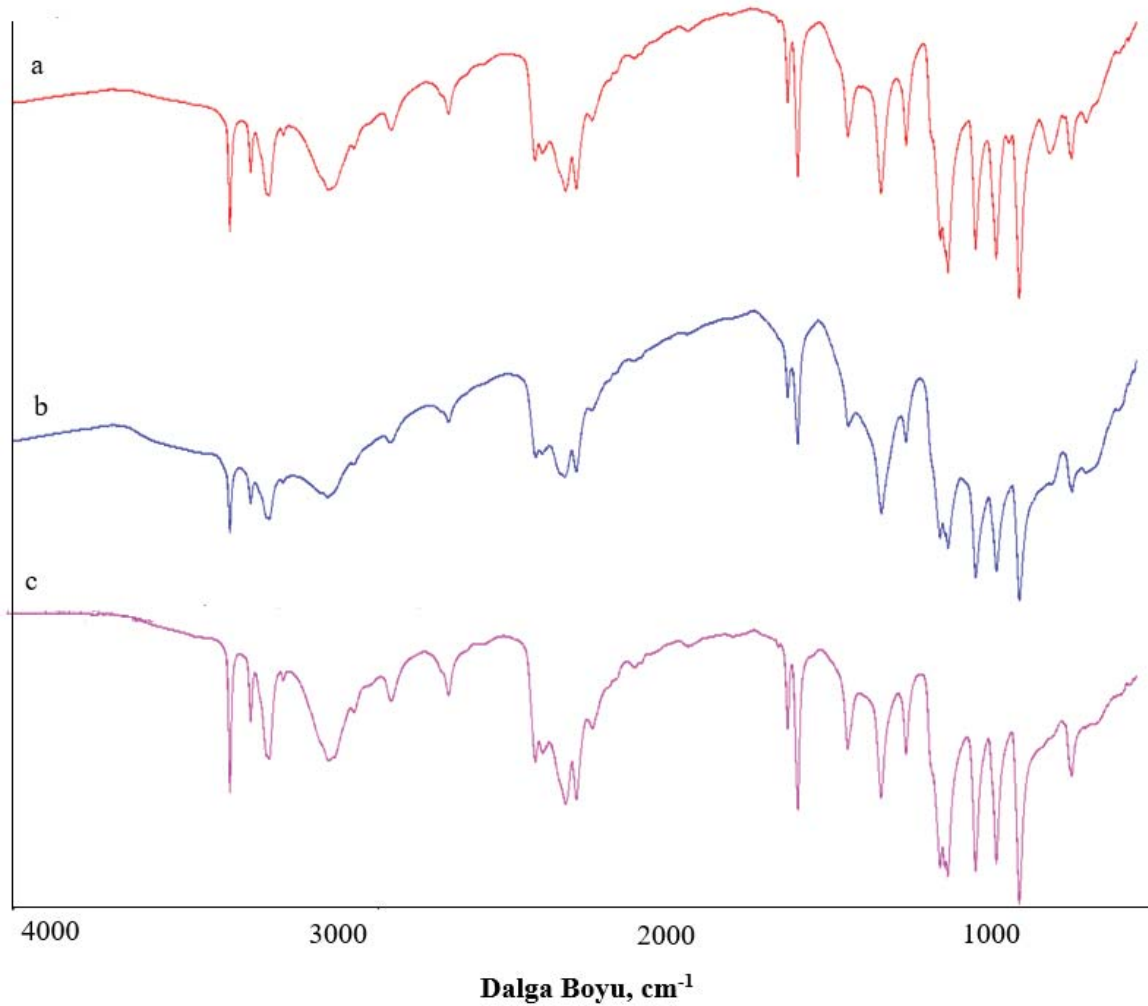
Bu veriler Çizelge 9.2’de görüldüğü üzere, literatürde yer alan verilerle örtüşmektedir ve bu nedenle HB’nin moleküler yapısını desteklemektedir [21, 24].

Çizelge 9.2. Hidrazin boranın FTIR dalga sayıları ve titreşim türleri

(Dalga Sayısı) _{literatür} (cm^{-1})	(Dalga Sayısı) _{analiz} (cm^{-1})	Titreşim Türü
3500-2600	3331-2691	N-H gerilme
2600-2100	2618-2082	B-H gerilme
1620 ve 1590	1619 ve 1592	N-H asimetrik eğilme
1435 ve 1335	1439 ve 1336	N-H simetrik eğilme
1300-1100	1288-1078	B-H eğilme
1045 ve 980	1042 ve 992	N-H sallanma
910	912	BN-N asimetrik ve N-N simetrik gerilme
750	744	BN-N simetrik ve B-N simetrik gerilme

Şekil 9.11’de farklı sürelerde (24, 48 ve 72 saat) 30 °C sıcaklıkta sentezlenen ürünlerin (hidrazin boran) FTIR analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Üç farklı sürede elde edilen FTIR analizleri birbiriyle uyumlu olmakla birlikte; 700-800 cm^{-1} aralığında görülen pikler farklılık göstermektedir. Şekilde, 1300-400 cm^{-1} aralığındaki pikler parmak izi bölgesinde kalmaktadır. Ayrıca grafikte 72 saat süre sonucu elde edilen piklerin şiddeti daha

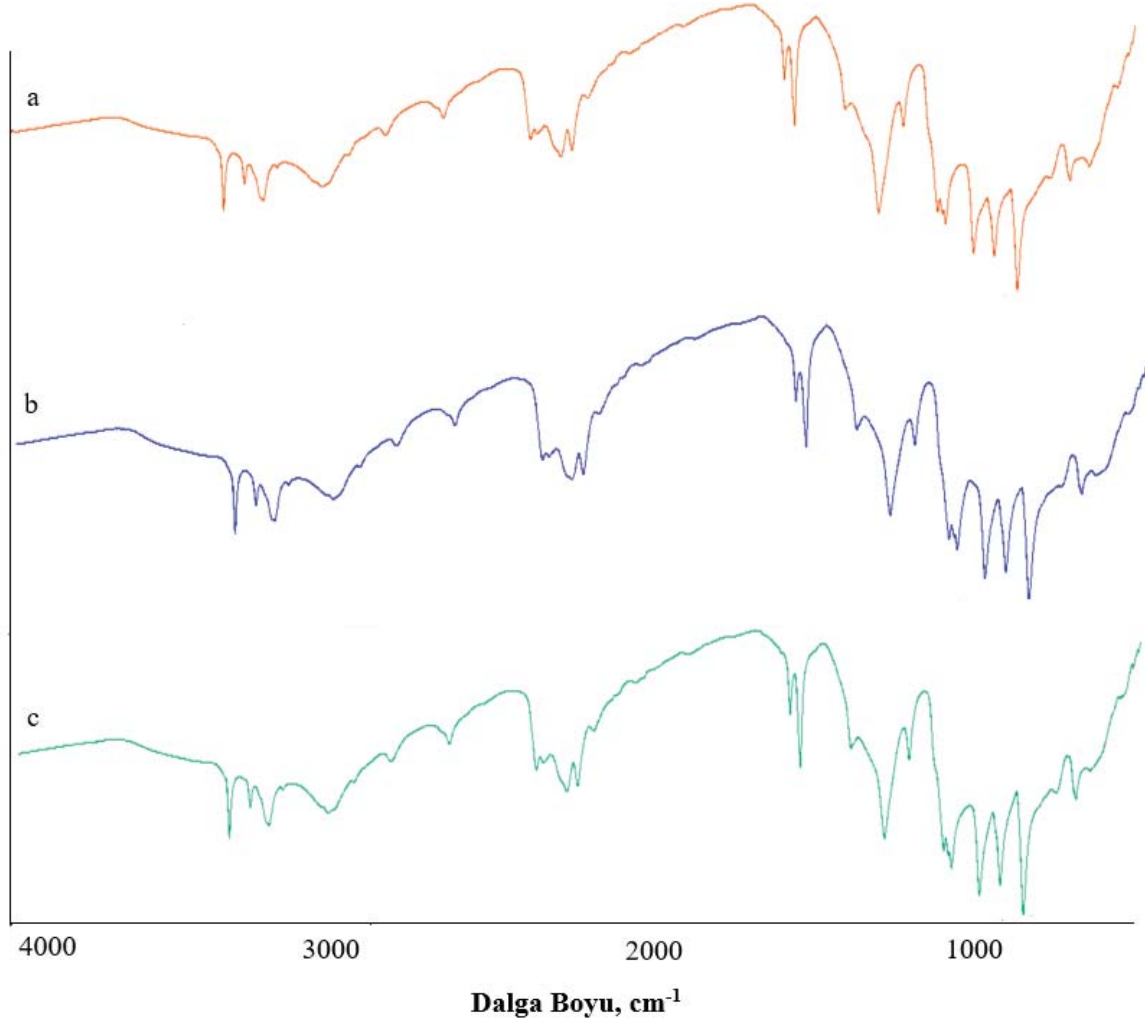
yüksek olmaktadır. Literatüre göre, $2600-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler elde edilen ürünün yapısındaki N-H bağlarını göstermektedir. Ayrıca, $2100-2600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler yapıdaki B-H bağlarından, $1915-2015\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise B-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu durum da, boran kaynağındaki H ile diğer elementlerin güçlü etkileşimden meydana gelmektedir. Grafikteki 1590 ile 1620 cm^{-1} arasında gözlenen pik, N-H asimetrik eğilme titreşiminden kaynaklanmakta olup, $1335-1435\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen pikler ise N-H simetrik eğilme titreşimini göstermektedir. Bu sonuçlar elde edilen ürünlerin hidrazin boran olduğunu desteklemiştir.



Şekil 9.11. Farklı sürelerde sentezlenen HB FTIR analizi a) 24 h, b) 48 h, c) 72 h ($T: 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $(n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9)$)

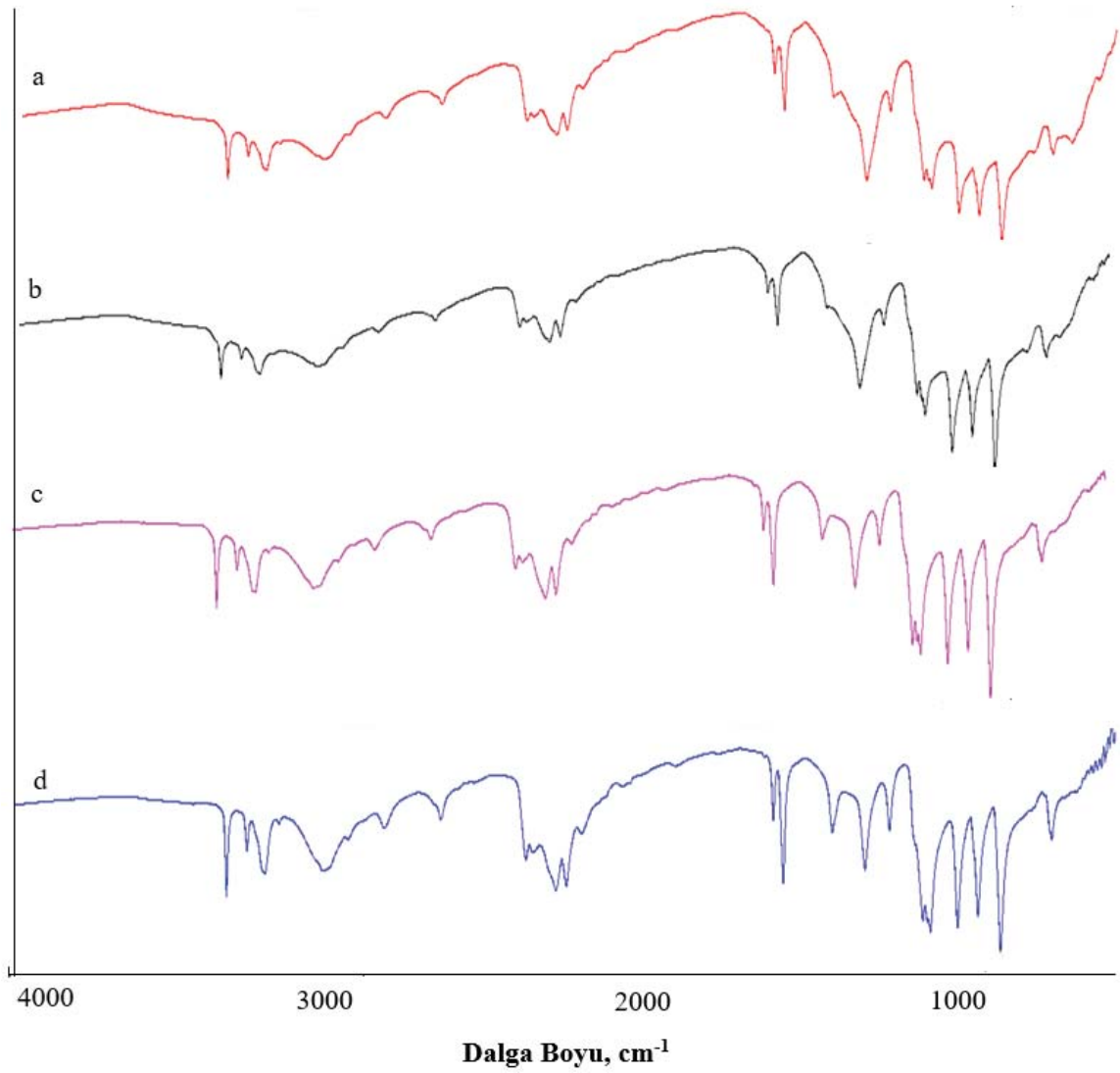
Şekil 9.12’de farklı sıcaklıklarda ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve 48 saatte sentezlenen ürünlerin (hidrazin boran) FTIR analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Grafikte $1300-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler parmak izi bölgesinde kalmaktadır. Özellikle N-H ve B-H gerilme

bölgelerindeki titreşim bantları ($2600-3500\text{ cm}^{-1}$ ve $2100-2600\text{ cm}^{-1}$) elde edilen ürünün hidrazin boran olduğunu teyit etmiştir.



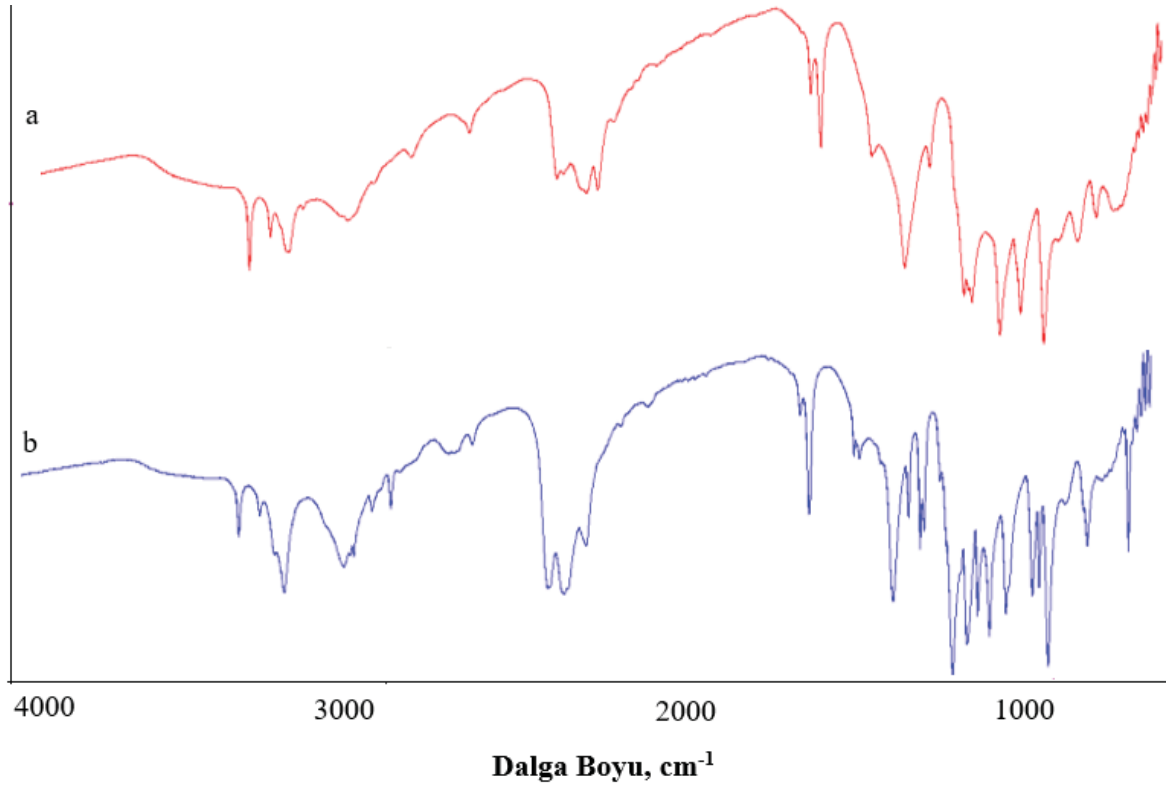
Şekil 9.12. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen HB FTIR analizi a) 23 °C, b) 30 °C, c) 40 °C (t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

Şekil 9.13'te farklı reaktant mol oranında (0,9-1,2) sıcaklık 23 °C ve süre 48 saat iken sentezlenen ürünlerin (hidrazin boran) FTIR analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Grafikte $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki gözlenen, N-H simetrik eğilme titreşiminden kaynaklanan piklerin şiddeti değişiklik göstermiştir. Grafikte $2600-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında N-H bağlarından kaynaklanan piklerle, $2100-2600\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapıdaki B-H bağlarından kaynaklanan pikler sentezlenen ürünün HB olduğu sonucunu güçlendirmiştir. Ayrıca, $600-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler, parmak izi bölgesinde ($1300-400\text{ cm}^{-1}$) kaldığından bu piklerin hangi yapıya ait olduğunu yorumlamayı güçleştirmiştir.



Şekil 9.13. Farklı reaktant mol oranlarında ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}$) sentezlenen HB FTIR analizi
a) 0,9 b) 1 c) 1,1 d) 1,2 (T: 23°C, t: 48 h)

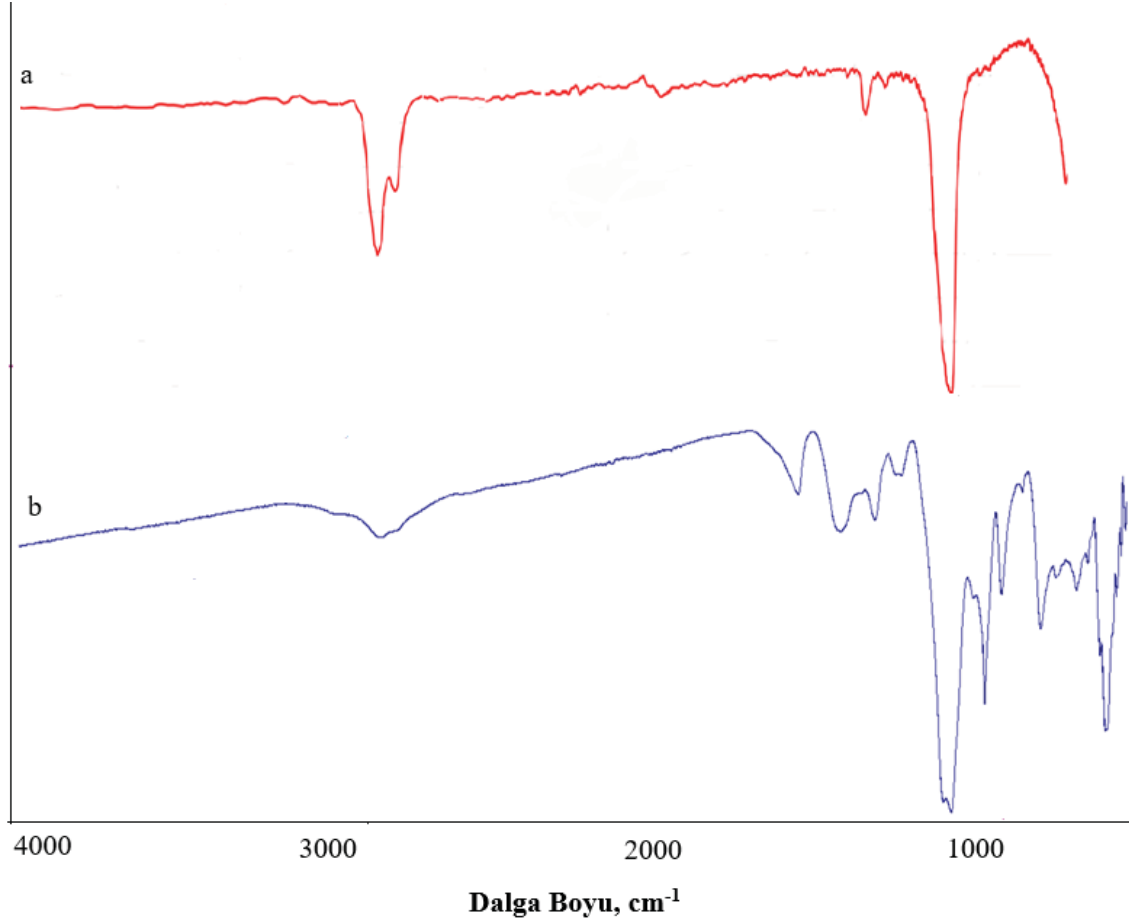
Şekil 9.14'te 23 °C sıcaklık ve 48 saat sürede katalizör olarak TiO_2 ve Ru/TiO_2 kullanılarak sentezlenen ürünlerin (hidrazin boran) FTIR analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde yer alan verilerle örtüşmektedir [21, 24-25]. Bu da hidrazin boran sentezinde TiO_2 'nin katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 9.14. Katalizör olarak TiO_2 ve Ru/TiO_2 kullanılarak sentezlenen HB FTIR analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

Hidrazin boran sentezinde (T: 23 °C, t: 48 saat, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$), katalizör TiO_2) oluşan yan ürünün ve referans sodyum sülfatın FTIR analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 9.15'te verilmiştir. Grafikte 1300-400 cm^{-1} aralığındaki pikler parmak izi bölgesinde kalmaktadır. Bu nedenle, bu bölgede gözlenen piklerin her birinin hangi titreşime ait olduğu kolaylıkla belirlenememektedir. Literatüre göre, 1000-1500 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler sodyum sülfatın yapısındaki SO_4 grubunun asimetrik ve simetrik gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Grafikte 3000-4000 cm^{-1} aralığında görülen pikler, yapıdaki H_2O gerilmesinden kaynaklanmakta olup, 1500-2000 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler ise katının hidrat halde olduğunu ya da aromatik bir yapının varlığını göstermektedir [54, 55]. Bu durum kullanılan çözücünden kaynaklanabilmektedir çünkü benzer pik, çözücünün FTIR analizinde de gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, elde edilen yan ürünün büyük bir ihtimalle sodyum sülfat olduğunu göstermektedir.

Hidrazin boran parametrik sentezine ilişkin diğer FTIR analizi sonuçları Ek-2'de yer almaktadır.



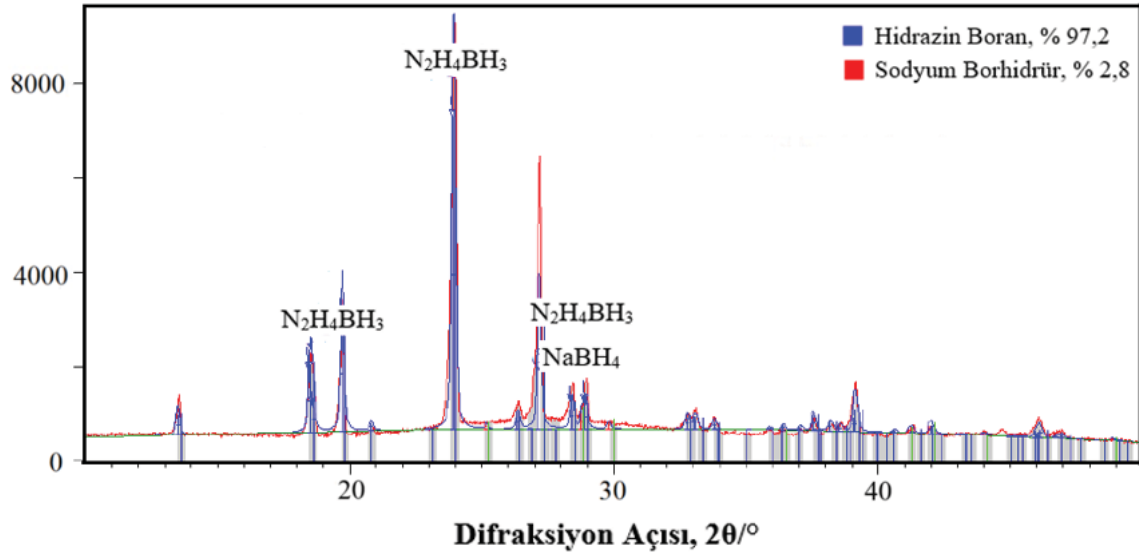
Şekil 9.15. HB sentezinde elde edilen yan ürünün FTIR analizi a) referans sodyum sülfat b) yan ürün (T: 23 °C, t: 48 h, katalizör: TiO₂)

Hidrazin boranın XRD analizi sonuçları

Çalışmada, sentezlenen hidrazin boranın karakterizasyonu X-ışını Kırınımı (XRD) ile de yapılmıştır. Şekil 9.16'da 23 °C sıcaklık, 48 saat süre ve katalizör olarak TiO₂ kullanıldığında elde edilen ürüne ait XRD analizi sonuçları yer almaktadır.

Şekildeki verilere göre, $2\theta = 18,6^\circ$ ve $19,8^\circ$ 'deki difraksiyon pikleri hidrazin boran oluşumunu göstermekte ve $2\theta = 25,3^\circ$; $28,7^\circ$ ve 42° 'deki pikler ise reaksiyona girmeyen sodyum bor hidrür varlığını göstermektedir. Yaklaşık $2\theta = 24^\circ$ 'deki güçlü pik hidrazin boran oluşumunu kanıtlamaktadır. Sonuç olarak, $2\theta = 18,5^\circ$; $19,8^\circ$; 24° ; $27,2^\circ$ ve $28,5^\circ$ 'de gözlenen difraksiyon pikleri, sentezlenen ürünün hidrazin boran olduğunu doğrulamaktadır. Aynı zamanda, XRD analiz programı ile yapılan hesaplamalara göre sentezlenen hidrazin boranın saflığının %96'dan büyük olduğu tahmin edilmektedir. Literatürdeki verilerle XRD

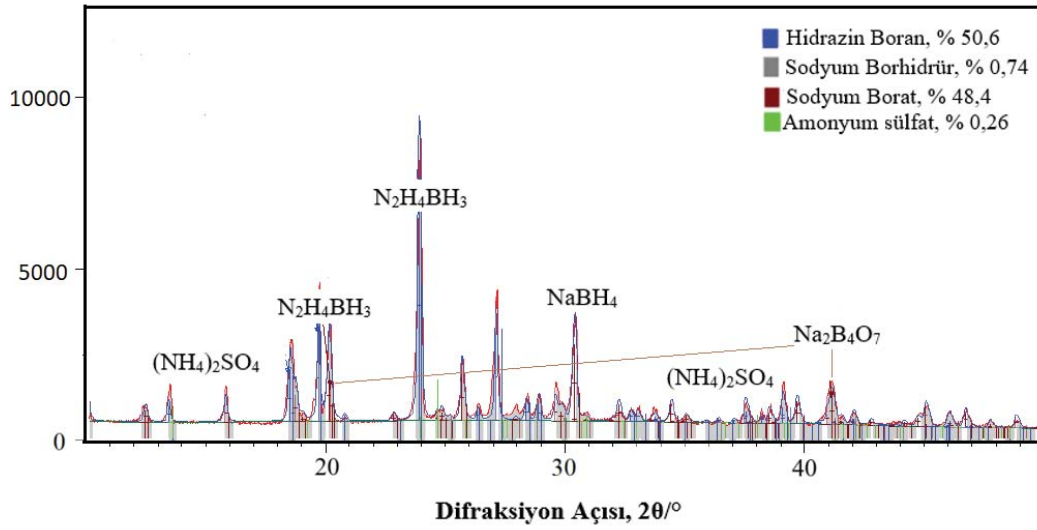
sonuçları karşılaştırıldığında birbirleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [21, 56-57]. Ayrıca piklerin keskinliği, elde edilen HB numunelerinin yüksek kristalin özellikte olduğunu ispatlamaktadır. Literatürde HB kristal yapısının, HB moleküllerinin $H^{\delta+}$ ve $H^{\delta-}$ arasında moleküller arası N-H... H-B bağlarının varlığını gösterdiği bildirilmiştir [21].



Şekil 9.16. Katalizör olarak TiO₂ kullanıldığında sentezlenen HB XRD analizi (T: 23 °C, t: 48 h, (n_{HHS}/n_{NaBH₄} = 0,9))

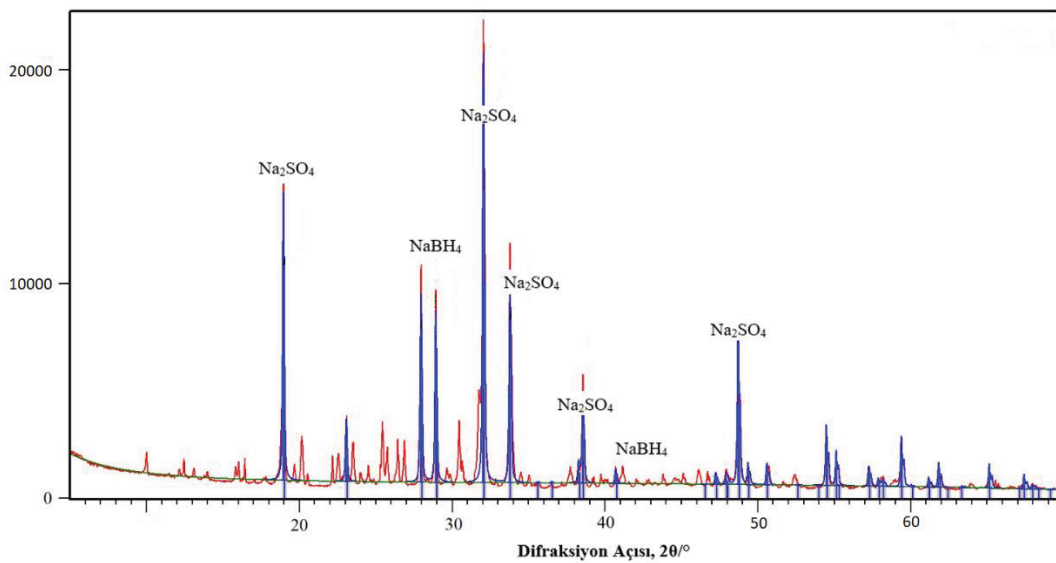
Bu çalışmada, hidrazin boran sentezi sıcaklık, zaman gibi parametreler değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, hidrazin boran sentez verimi düşük olan numunenin de XRD analizi yapılmıştır. Şekil 9.17’de 23 °C sıcaklıkta, 96 saat sürede ve reaktant mol oranı 0,9 olduğunda elde edilen hidrazin boran XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekilde, $2\theta = 18,6^\circ$ ve $19,8^\circ$ ’de görülen difraksiyon pikleri sentezlenen ürünün hidrazin boran olduğunu ve $2\theta = 23,2^\circ$ ile $41,2^\circ$ ’de görülen pikler ise reaksiyona girmeyen sodyum bor hidrür varlığını kanıtlamaktadır. XRD verileri, elde edilen hidrazin boranda sodyum borat ve amonyum sülfat gibi safsızlıkların da oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, $2\theta = 24^\circ$ ’de görülen güçlü difraksiyon piki sentezlenen ürünün hidrazin boran olduğunu kanıtlamaktadır. Bu pik, aynı zamanda amonyum sülfat oluşumuna da karşılık gelmektedir.

Hidrazin boran parametrik sentezine ilişkin diğer XRD analizi sonuçları Ek-3’te yer almaktadır.



Şekil 9.17. Sıcaklık 23 °C, süre 96 saat ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında sentezlenen HB XRD analizi

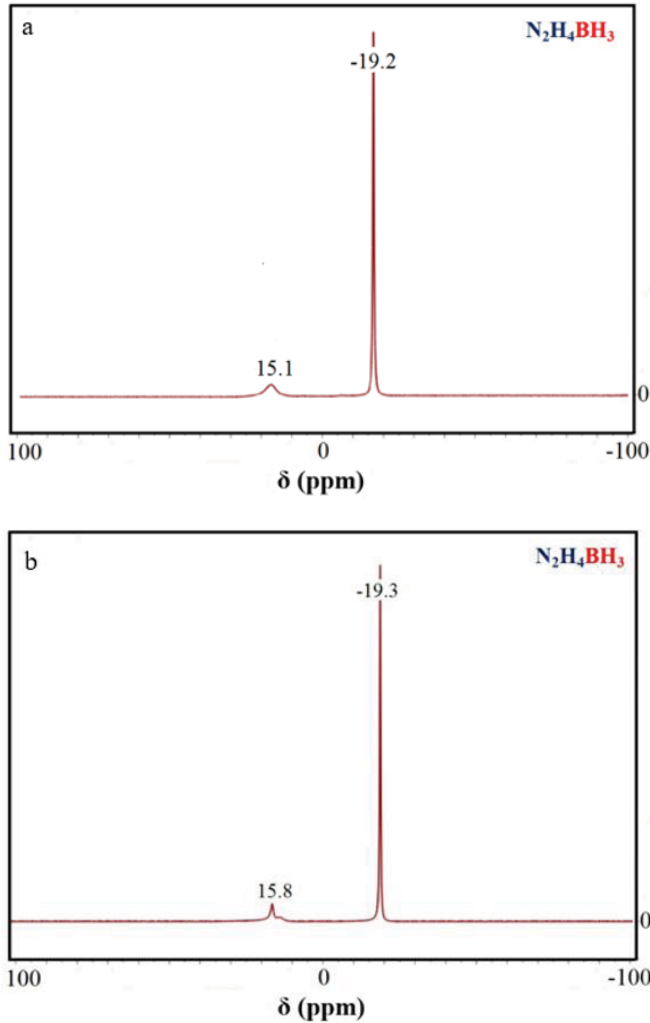
Bu çalışmalarla birlikte oda sıcaklığında 48 saat sürede ve reaktant mol oranı 0,9 olduğunda sentezlenen hidrazin boran sonucunda oluşan yan ürünlerin ve reaksiyona girmemiş ürünlerin XRD analizi yapılmıştır. Şekil 9.18'deki analiz sonuçları literatürde yer alan verilerle uyuşmakta olup, Na_2SO_4 'ün karakteristik pikleri ($2\theta = 19^\circ; 23^\circ; 28^\circ; 32^\circ; 34^\circ; 38,6^\circ; 49^\circ$) ve NaBH_4 'ün karakteristik pikleri ($2\theta = 29^\circ, 30^\circ$ ve 41°) görülmüştür. Bu karakterizasyon verileri, numunenin sodyum sülfat ve sodyum bor hidrür içerdiğini doğrulamıştır [54-56].



Şekil 9.18. Hidrazin boran sentezi sonucunda oluşan yan ürünlerin XRD analizi (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

Hidrazin boranın ^{11}B NMR analizi sonuçları

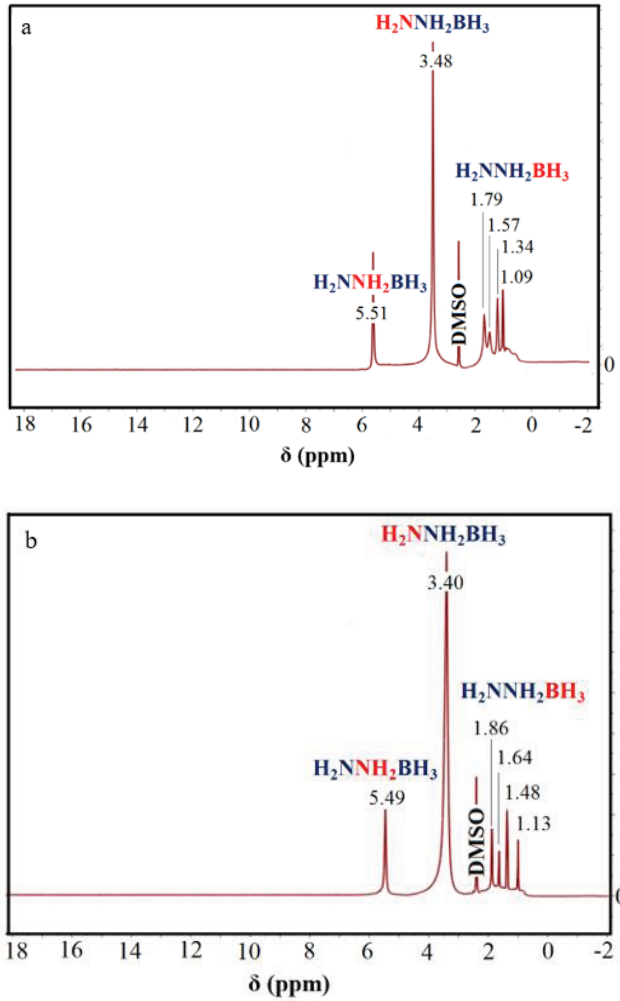
Farklı deney koşullarında sentezlenen hidrazin boranın saflığı ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR ve XRD analizlerine ilave olarak ^{11}B NMR analizleri de yapılmıştır. Şekil 9.19'da 23 °C sıcaklıkta, 48 saat sürede ve reaktant mol oranı 0,9 olduğunda katalitik ve katalitik olmayan sentez sonucu elde edilen ürünlerin ^{11}B NMR analizleri yer almaktadır. Literatüre göre, çözelti halindeki ^{11}B NMR analizinde $\delta = -17$ ppm ile -20 ppm aralığında görülen pik HB yapısındaki BH_3 grubundan kaynaklanmaktadır [21, 24]. Şekilde görüldüğü üzere, $\delta = 19,22$ ppm ve $\delta = 19,26$ ppm de görülen pikler sentezlenen ürünün hidrazin boran olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca ilk grafikte 15,1 ppm'de ve ikinci grafikteki 15,89 ppm'de görülen pikler borat oluşumundan kaynaklanabilmektedir. Bu pikler, NMR tüpünden kaynaklı da ortaya çıkabilmektedir [30].



Şekil 9.19. Hidrazin boranın ^{11}B NMR analizi a) katalizörsüz b) TiO_2 katalizörü (T: 23 °C, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

Hidrazin boranın ^1H NMR analizi sonuçları

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için ^1H NMR analizleri yapılmıştır. Şekil 9.20’de sıcaklık $23\text{ }^\circ\text{C}$, süre 48 saat ve reaktant mol oranı 0,9 olduğunda katalizörlü ve katalizörsüz sentez sonucu elde edilen veriler görülmektedir. Şekilde, $\delta = 3,48$ ($\text{NH}_2\text{-N}$) ile $5,51$ ppm ($\text{NH}_2\text{-B}$) ve $\delta = 3,4$ ($\text{NH}_2\text{-N}$) ile $5,49$ ppm ($\text{NH}_2\text{-B}$)’de görülen pikler hidrazin boran yapısındaki N_2H_4 grubunun varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, $\delta = 1,09$ ppm; $1,34$ ppm; $1,57$ ppm ve $1,79$ ppm’de görülen pikler ile ikinci grafikte $1,13$ ppm; $1,48$ ppm; $1,64$ ppm ve $1,86$ ppm’de görülen pikler BH_3 grubundaki yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu aralıktaki pikler ($1\text{-}2$ ppm), ^{11}B ile ^1H arasındaki heteronükleer bağlanmayı ve ^{10}B ile ^1H arasındaki heteronükleer bağlanmayı göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle oldukça tutarlı çıkmıştır [21, 24].



Şekil 9.20. Hidrazin boranın ^1H NMR analizi a) katalizörsüz b) TiO_2 katalizörü (T: $23\text{ }^\circ\text{C}$, t: 48 h, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$))

Bu çalışmada, farklı sıcaklık ve sürelerde reaktant olarak hidrazin hemisülfat tuzu ve sodyum bor hidrür; çözücü olarak dioksan ve katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanılarak hidrazin boran sentezlenmiştir. Yapılan sentezler sonucunda elde edilen ürünün hidrazin boran ve yan ürün olarak elde edilen ürünün ise sodyum sülfat olduğu doğrulanmıştır. Deneyler sonucunda katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanıldığında etkin sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Maksimum HB üretim verimi, reaksiyon sıcaklığı 23 °C, süre 48 saat, reaktant mol oranı ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$) ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında (%95) elde edilmiştir. Yapılan FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve ^1H NMR analiz sonuçları, literatürdeki verilerle örtüşmüştür [9, 21, 24-25, 30].

9.2. Hidrazin Bisboran Sentez Sonuçları

Yukarıda belirtilen hidrazin boran sentezine yönelik parametrik çalışmalara ilave olarak hidrazin bisboran sentezi, hidrazin kaynağı olarak hidrazin sülfat tuzu ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$), boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve çözücü olarak ise THF kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, çalışmada literatürden farklı olarak parametrik çalışma yapılmış olup katalitik sentez de yürütülmüştür [10, 11]. Hidrazin bisboran sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C), zaman (24-96 saat) ve reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9-1,2$) etkisi incelenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve ^1H NMR analizleri de yapılmıştır.

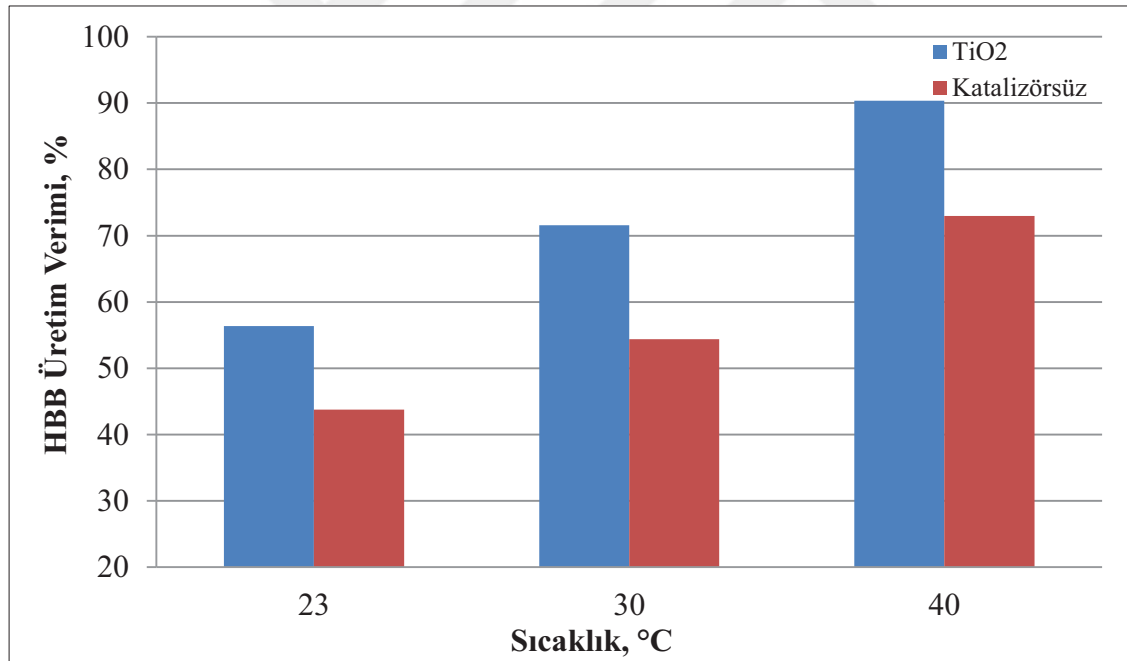
9.2.1. Sıcaklığın HBB üretim verimine etkisi

Hidrazin bisboran üretim verimi ve dönüşümü üzerine sıcaklığın etkisi; hidrazin bisboranın bir çözücü içerisinde hangi sıcaklığa kadar bozulmadan kalabildiği ve en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla incelenmiştir. Yapılan deneylerde zaman, reaktant ve çözücü miktarı sabit tutulmuştur.

Hidrazin bisboran ve hidrazin boran sentez yöntemleri birbirine benzemektedir. Literatürde yer alan bazı çalışmalar sentez reaksiyonun iki basamakta gerçekleştiğini, birinci basamakta hidrazin boran oluştuğunu ikinci basamakta ise hidrazin bisboran oluştuğunu öne sürmektedir [10, 11, 26, 31]. Bu sebeplerden dolayı, hidrazin boran sentezinde olduğu gibi çalışma sıcaklık aralığı 23-40 °C arasında tutulmuştur. Şekil 9.21’de, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (23-40 °C) süre (72 saat), reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$) ve çözücü

miktarı sabit tutulduğunda sentezlenen HBB verimleri ile aynı reaksiyon koşullarında katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında elde edilen sonuçlar görülmektedir. Sıcaklık 40°C iken katalizör kullanılarak maksimum verim (%90) elde edilirken ürün saflığı da yüksek ($> \%95$) olmuştur.

Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyon sıcaklığı 23°C 'den 40°C 'ye çıkarıldığında, reaksiyon veriminde artış gözlemlenirken HB verimi sırasıyla %44 ve %73 olmuştur. Diğer taraftan katalizör kullanıldığında da, sıcaklık arttıkça verim de artış görülmüştür. Sıcaklık 23°C olduğunda elde edilen HBB verimi %56 iken sıcaklık 40°C 'ye yükseltildiğinde ise verimin de artarak %90 olduğu görülmüştür. Literatürde ise, reaksiyon süresi 5-7 gün arasında tutulduğunda, hidrazin bisboran veriminin %55-%75 arasında değiştiği belirtilmiştir [10, 11]. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça HBB dönüşüm oranı artmaktadır ve bu da dönüşüm oranının sıcaklıktan etkilendiği göstermektedir.



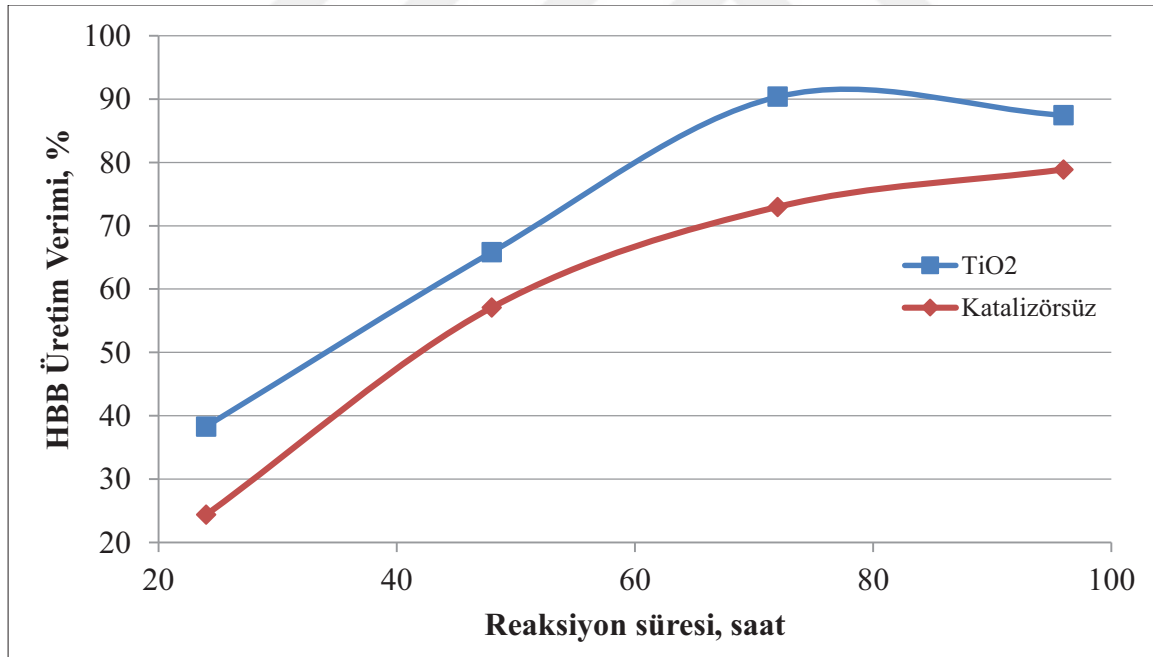
Şekil 9.21. Farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HBB verimi (t: 72 h, $(n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1)$)

9.2.2. Reaksiyon süresinin HBB üretim verimine etkisi

Hidrazin bisboran sentezinde ana problemlerden biri reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Literatürde, düşük ürün verimi elde etmek için dahi reaksiyon süresinin çok uzun olduğu ve genellikle 80 saat ile 8 gün arasında değiştiği ileri sürülmüştür [10, 11, 26]. Bu nedenlerden

dolayısı, hidrazin bisboran ürün verimi ve dönüşümü üzerine zamanın etkisi incelenmiştir. Yürütülen deneylerde, reaksiyon süresi için aralık 24-96 saat olarak belirlenmiş olup, sıcaklık, reaktant ve çözücü derişimi sabit tutulmuştur.

Sıcaklık (40 °C), reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$) ve çözücü derişimi sabit tutulduğunda, farklı sürelerde (24-96 saat) sentezlenen HBB verimleri ile aynı reaksiyon koşullarında katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 9.22’de görölmektedir. Maksimum verim, süre 72 saat iken TiO_2 katalizörü kullanıldığında %90 olarak elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 24 saatten 72 saate çıkarıldığında, reaksiyon verimi de artarken (sırasıyla %38 ve %90) 72 saatten sonra hemen hemen sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Katalitik olmayan reaksiyonda ise reaksiyon süresi arttıkça ürün veriminin de arttığı görölmüştür. Literatüre göre, benzer koşullar altında sıcaklık 40 °C ve reaksiyon süresi 42-90 saat arasında değıştirildiğinde, HBB sentez verimi için en iyi sonuç 90 saatte %87 olarak verilmiştir [10, 11, 30].

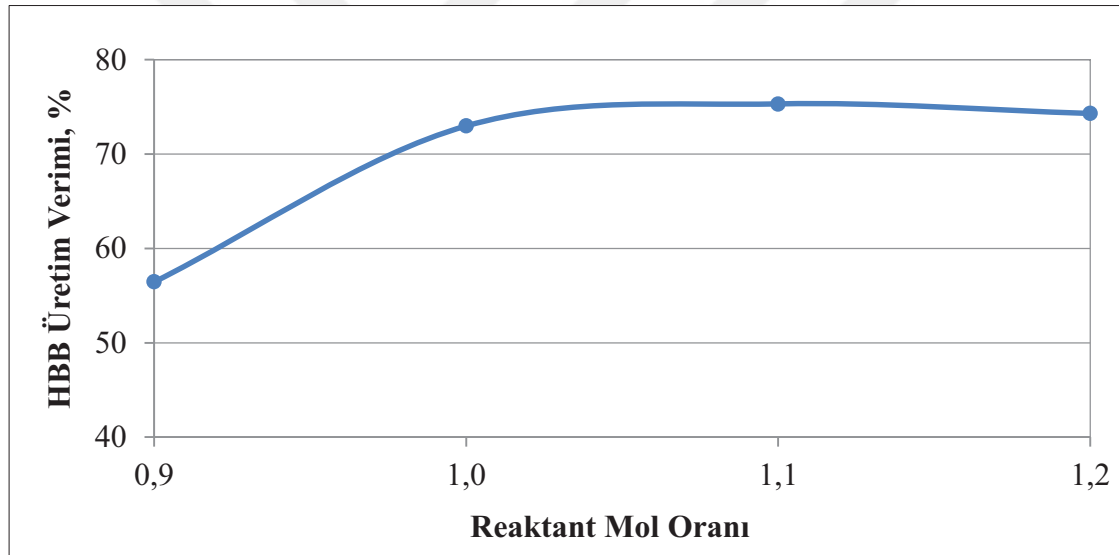


Şekil 9.22. Farklı sürelerde katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen HBB verimi (T: 40 °C, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$))

9.2.3. Reaktant mol oranının HBB üretim verimine etkisi

Reaktif madde miktarının etkisini görebilmek için hidrazin sülfat tuzunun Eş. 8.4'e göre ortamda stokiometrik orandan daha fazla miktarda bulunduğu (NaBH_4 'ün sınırlayıcı reaktant olması) deneyler yapılmıştır.

Sıcaklık 40 °C ve süre 72 saat olarak sabit tutulduğunda farklı reaktant mol oranlarında (0,9-1,2) sentezlenen HBB verimlerine ait sonuçlar Şekil 9.23'te görülmektedir. NaBH_4 'ün reaksiyon için sınırlayıcı bileşik olması ve ortamda stokiometrik orandan daha fazla miktarda hidrazin sülfat tuzunun bulunması halinde, HBB verimi stokiometrik orana kadar artarken daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır.



Şekil 9.23. Farklı reaktant mol oranlarında elde edilen HBB verimi (T: 40 °C, t: 72 h)

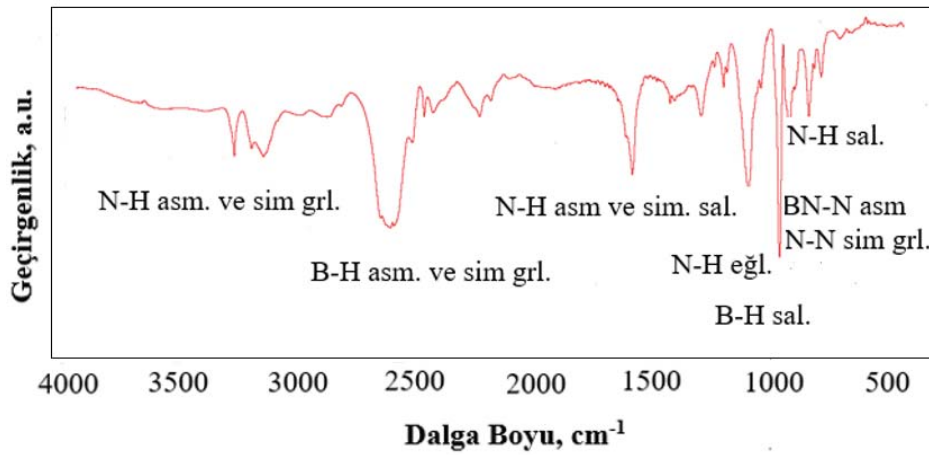
9.2.4. Hidrazin bisboranın karakterizasyon sonuçları

Sentezlenen hidrazin bisboranın FTIR, XRD, ^{11}B NMR, ^1H NMR analizleri de yapılmış olup sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hidrazin Bisboranın FTIR analizi sonuçları

Hidrazin bisboranın moleküler yapısı Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir.

Şekil 9.24'te sıcaklık 40 °C ve süre 72 saat iken sentezlenen hidrazin bisboranın FTIR analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Grafikte 3230 cm⁻¹ ve 1592 cm⁻¹'de görülen pikler asimetrik (N-H) gerilme ve simetrik (N-H) bükülme titreşimleri iken; 2328 cm⁻¹ ve 1148 cm⁻¹'deki pikler (B-H) gerilme ve (B-H) bükülme titreşimlerini göstermektedir. N-H simetrik eğilme titreşiminden kaynaklanan piklerin şiddeti değişiklik göstermektedir. Ayrıca, grafikte 600-800 cm⁻¹ aralığında görülen pikler, parmak izi bölgesinde (1300-400 cm⁻¹) kaldığından bu piklerin hangi yapıya ait olduğunu yorumlamak güç hale gelmektedir [30].



Şekil 9.24. Hidrazin bisboranın FTIR analizi (T: 40 °C, t: 72 h, (n_HS/n_{NaBH₄}=1))

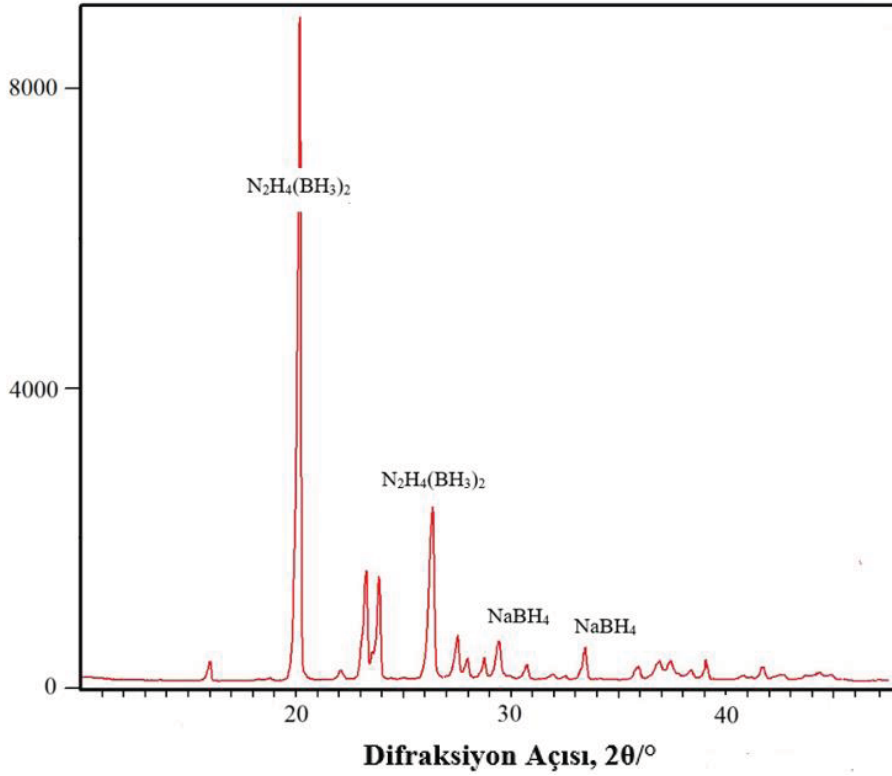
Bu veriler Çizelge 9.3'te görüldüğü üzere, literatürde yer alan verilerle örtüşmektedir ve bu nedenle HBB'nin moleküler yapısını desteklemektedir.

Çizelge 9.3. Hidrazin bisboranın FTIR dalga sayıları ve titreşim türleri

(Dalga Sayısı) _{literatür} (cm ⁻¹)	(Dalga Sayısı) _{analiz} (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3600-2550	3345-2613	N-H asimetrik ve simetrik gerilme
2550-2200	2542-2308	B-H asimetrik ve simetrik gerilme
1600-1300	1592-1287	N-H asimetrik ve simetrik sallanma
1310	1302	N-H eğilme
1300-1100	1291-1106	B-H sallanma
989	994	N-H sallanma
924	921	BN-N asimetrik, N-N simetrik gerilme ve B-H sallanma
850-650	846-659	BN-N ve B-N simetrik gerilme

Hidrazin bisboranın XRD analizi sonuçları

Çalışmada, sentezlenen hidrazin bisboranın karakterizasyonu X-ışını Kırınımı (XRD) ile de yapılmıştır. Şekil 9.25'te 40 °C sıcaklıkta, 72 saat sürede ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında elde edilen ürüne ait XRD analizi sonuçları yer almaktadır. Görüldüğü üzere, $2\theta = 20,4^\circ$; $23,8^\circ$; $26,2^\circ$ ve $28,6^\circ$ 'de görülen difraksiyon pikleri sentezlenen ürünün hidrazin bisboran olduğunu göstermektedir. Ayrıca, piklerin şiddetinin fazla olması hidrazin bisboranın yüksek kristalinitede olduğunu göstermektedir. Şekilde, reaksiyona girmeyen sodyum bor hidrürü ait pikler de görülmektedir. Literatürdeki verilerle XRD verileri karşılaştırıldığında ise birbirleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [11].

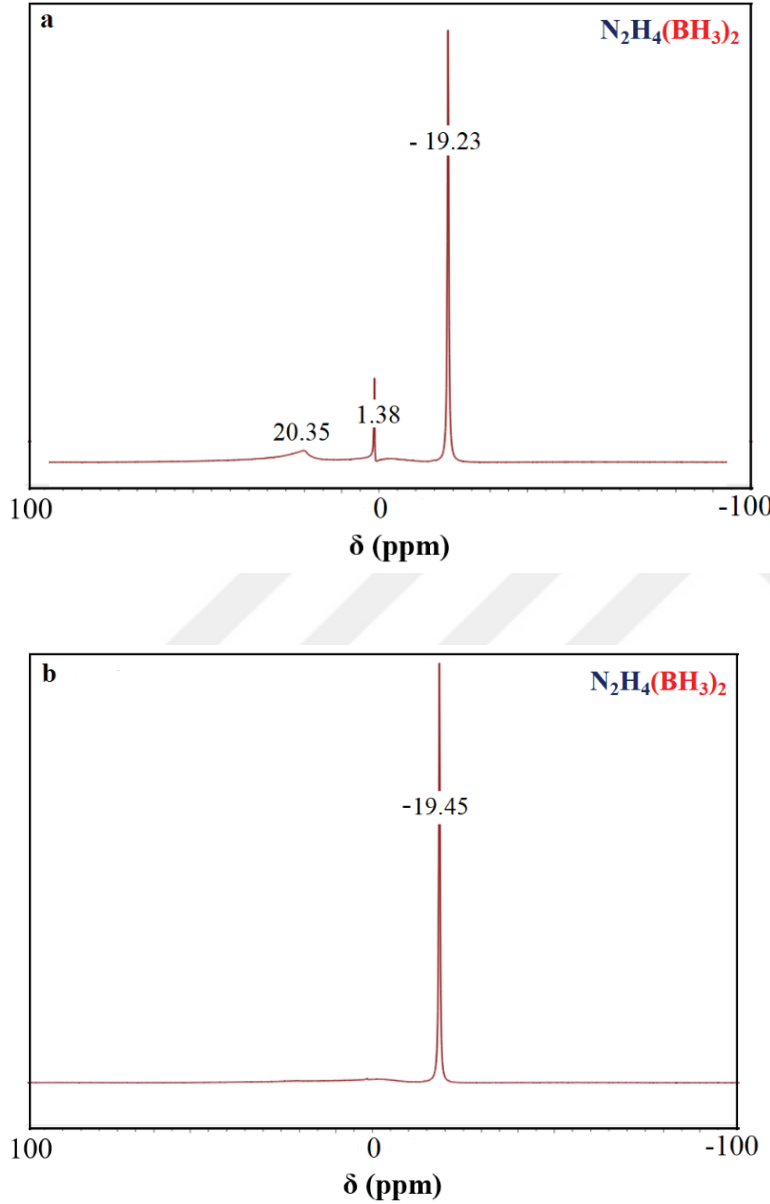


Şekil 9.25. Hidrazin bisboranın XRD analizi (T: 40 °C, t: 72 h, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$))

Hidrazin bisboranın ^{11}B NMR analizi sonuçları

Farklı deney koşullarında sentezlenen hidrazin bisboranın saflığı ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR ve XRD analizlerine ilave olarak ^{11}B NMR analizi de yapılmıştır. Şekil 9.26'da 40 °C sıcaklıkta, 72 saat sürede ve reaktant mol oranı 1 olduğunda katalitik ve katalitik olmayan sentez sonucu elde edilen ürünlerin ^{11}B NMR analizleri

verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, $\delta = 19,23$ ppm ve $\delta = 19,45$ ppm de görülen pikler, yapıdaki tetrahedral BH_3 gruplarındaki tetra koordineli bor atomlarının varlığını göstermektedir. Ayrıca ilk grafikte 20,35 ppm de görülen pik borat oluşumundan kaynaklanabilmektedir. Bu pikler, NMR tüpünden kaynaklı da ortaya çıkabilmektedir [30].



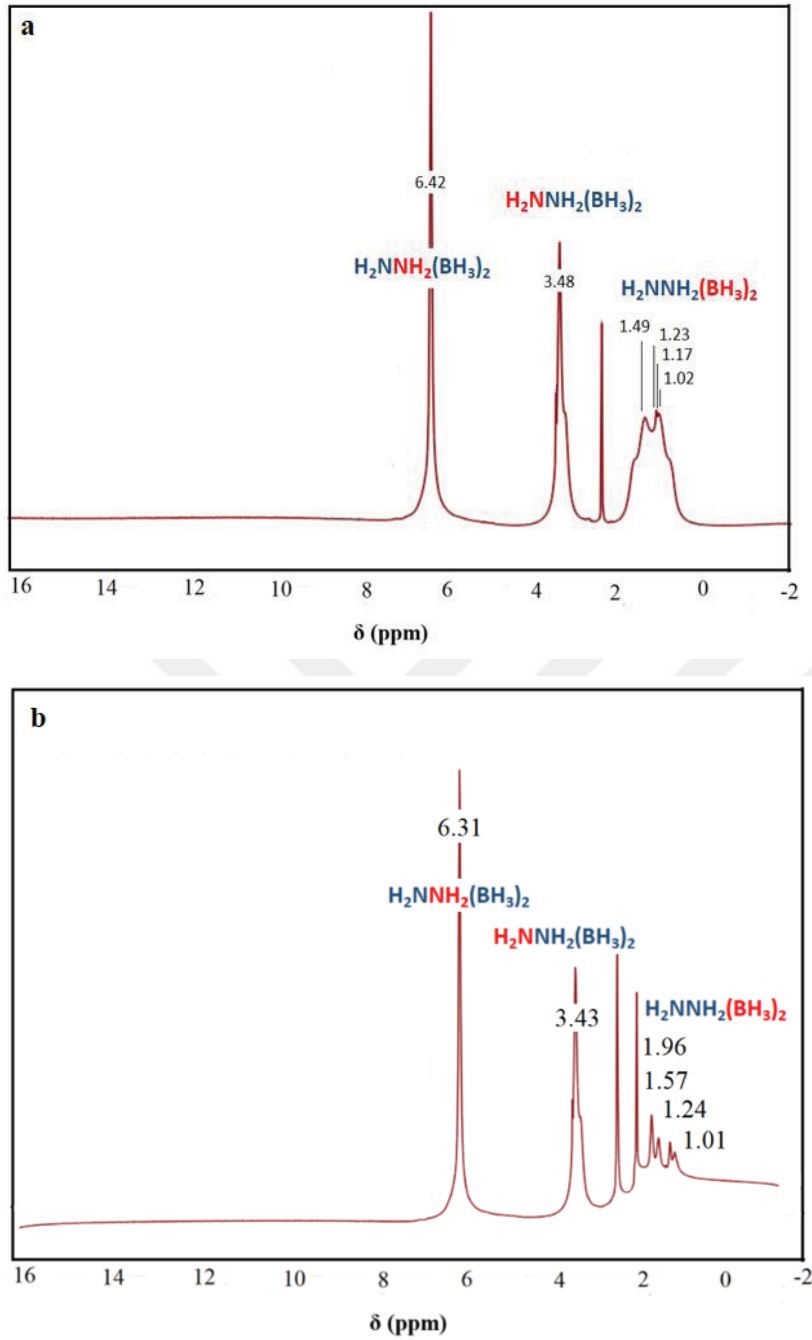
Şekil 9.26. Hidrazin bisboranın ^{11}B NMR analizi a) katalizörsüz, b) TiO_2 katalizörü (T: 40°C , t: 72 h, $(\text{nHS}/\text{nNaBH}_4 = 1)$)

Yapılan analizlere göre, hidrazin bisborana ait ^{11}B NMR analizi sonuçları ile hidrazin borana ait ^{11}B NMR analizi (Bkz. Şekil 9.19) sonuçları benzerlik göstermektedir. Bu da, sentezlenen ürünün hidrazin boran-hidrazin bisboran karışımı olabileceğini düşündürmektedir.

Literatürde, hidrazin boran ve hidrazin bisboran sentezine ilişkin reaksiyon mekanizması henüz tam olarak çözülememiş olup, hidrazin molekülündeki azot ile bor atomunun bir bağ oluşturduğu ve hidrür iyonunun ise hidrojen açığa çıkarmak için inert organik çözücü içindeki proton ile reaksiyona girdiği öne sürülmüştür. Aynı zamanda, bor hidrür tuzunun kationunun, reaksiyon ortamındaki hidrazin tuzunun anyonu ile birleşerek yan ürün olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşturduğu belirtilmiştir. Bu reaksiyon mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği; ilk basamakta hidrazin boran olduğu ve reaksiyona girmemiş hidrazin kaynağı ile bor hidrürün ise ikinci basamakta hidrazin bisboran oluşturduğu iddia edilmiştir [26].

Hidrazin bisboranın ^1H NMR analizi sonuçları

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için ^1H NMR analizleri yapılmıştır. Şekil 9.27’de sıcaklık $40\text{ }^\circ\text{C}$, süre 72 saat ve reaktant mol oranı 1 olduğunda katalizörlü ve katalizörsüz sentez sonucu elde edilen veriler görülmektedir. Literatür ile uyumlu olarak $\delta = 6,42\text{ ppm}$ ile $\delta = 6,31$ ’deki pikler, HBB yapısındaki N_2H_4 grubunun varlığını göstermektedir. Şekildeki $\delta = 3,48\text{ ppm}$ ve $\delta = 3,43\text{ ppm}$ ’deki piklerin ise hidrazin boran yapısına benzer şekilde $\text{N}-\text{NH}_2$ ve $\text{B}-\text{NH}_2$ yapılarındaki ^1H atomlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, yapıda hidrazin bisboran ile birlikte hidrazin boranın da var olabileceğini göstermektedir. Ayrıca grafikte HBB yapısındaki BH_3 grubuna ait sırasıyla $\delta = 1,49$; $1,23$; $1,17$ ve $1,02\text{ ppm}$ ’deki 4 pik ile katalitik sentez sonucu elde hidrazin bisborana ait $\delta = 1,96$; $1,57$; $1,24$ ve $1,01\text{ ppm}$ ’deki 4 pik görülmektedir. Bahse konu pikler, ^{11}B ile BH_3 grubunda yer alan ^1H atomları arasındaki hetero nükleer bağlanmayı göstermektedir. Aynı zamanda, literatürdeki verilere göre, benzer pikler hidrazin boran ($\delta = 0,9\text{-}1,9\text{ ppm}$) ve amonyak borandaki ($\delta = 0,8\text{-}2\text{ ppm}$) BH_3 gruplarında da görülmüştür [30].



Şekil 9.27. Hidrazin bisboranın ^1H NMR Analizi a) katalizörsüz, b) TiO_2 katalizörü (T: 40°C , t: 72 h, ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$))

Sonuç olarak, farklı sıcaklık ve sürelerde reaktant olarak hidrazin sülfat tuzu ve sodyum bor hidrür; çözücü olarak THF ve katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanılarak hidrazin bisboran sentezlenmiştir. Deneyler sonucunda katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanıldığında etkin sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Maksimum verim reaksiyon sıcaklığı 40°C , süre 72 saat, reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$) ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında (%90) elde edilmiştir. Yapılan FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve ^1H NMR analiz

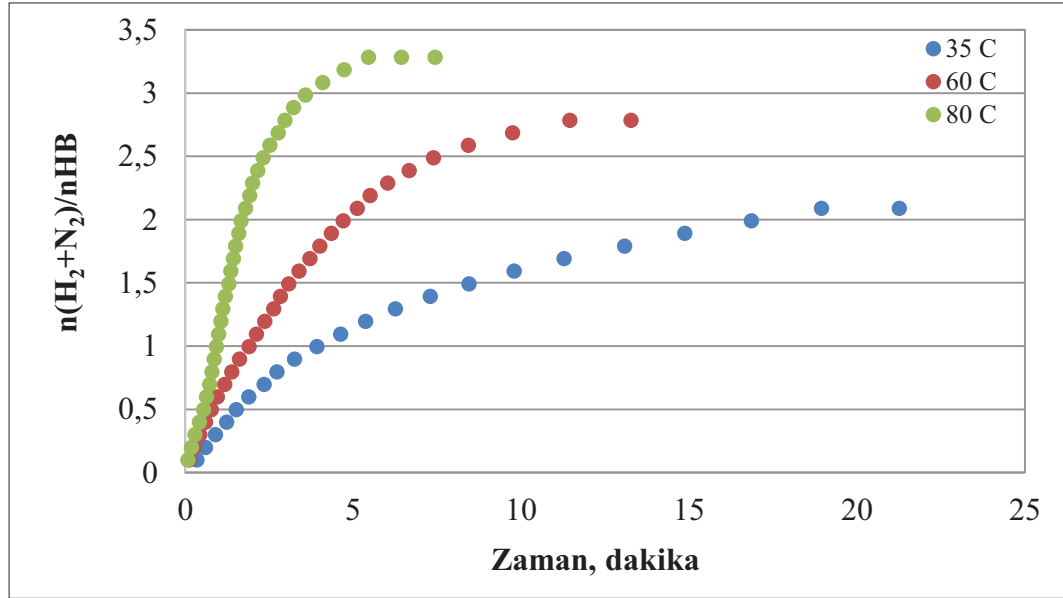
sonuçları literatürdeki verilerle örtüşmektedir ve bu da sentezlenen ürünün hidrazin bisboran olduğunu göstermektedir [10, 11, 26, 29-30].

9.3. Katalitik Dehidrojenasyon Sonuçları

Sentezlenen hidrazin boran ve hidrazin bisborandan katalitik dehidrojenasyon yöntemi ile hidrojen üretimi incelenmiştir. Seçilen bazı ürünlerin saflığı katalitik dehidrojenasyon deneyleri ile test edilerek belirlenmiştir.

Öncelikle test amaçlı RuCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen numunelerin hidrojen salınımı analiz edilmiştir. Literatürde, Ru ve Rh gibi metal katalizörlerin, hidrazin boran yapısındaki BH_3 'ün hidrolizini ve N_2H_4 'ün ayrışmasını sağladığından HB dehidrojenasyonu için yüksek verimli katalizörler olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, hidrazin boranın RuCl_3 katalizörü varlığında hidrolizi ile $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sırasıyla yaklaşık 2,9 ve 3,3 eşdeğer mol gaz (H_2+N_2) açığa çıktığı belirtilmiştir [32-35].

HB'nin katalitik hidroliz deneyleri, katalizör olarak 0,005 M RuCl_3 çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda ($35\text{ }^\circ\text{C}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.28'de, hidrazin boran dehidrojenasyonu ile elde edilen gazın (H_2+N_2) toplam mol sayısındaki değişim zamana karşı grafiğe aktarılmıştır. Grafikte görüldüğü üzere, hidrazin boran yapısındaki BH_3 grubunun hidrolizi nedeniyle hızlı bir gaz (H_2+N_2) çıkışı meydana gelmiştir. Hidrazin borandaki N_2H_4 grubunun hidroliz reaksiyonu ise yavaş meydana gelmektedir. Hidrolizin tamamlanmasının ardından, azot ve hidrojen gaz salınımı sabit kalmıştır. Sonuçta, HB'nin katalitik hidrolizi ile $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık 6 dakikada 3,3 mol gaz (H_2+N_2) elde edilirken sıcaklık $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye arttırıldığında hidrojen gaz çıkışının da arttığı gözlemlenmiştir. Literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında, HB saflığının yaklaşık %97 olduğu bulunmuştur [32, 34-35]. Bu çalışma sonucunda, hidrazin boran %95 verim ve $> \%96$ saflıkta elde edilmiştir. Hidrazin boran %100'e yakın saflıkta elde edilmediğinden dehidrojenasyon reaksiyonunda elde edilen verim, teorik değerden daha düşük olacaktır. Ayrıca, yapılan araştırmalar HB'nin tam dehidrojenasyonunun temelde BH_3 ve N_2H_4 gruplarının hidrolizine, katalizör tipine, katalizör konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir [33-39, 41-42]. Katalitik dehidrojenasyon için hesaplamalar Ek-4'te verilmiştir.



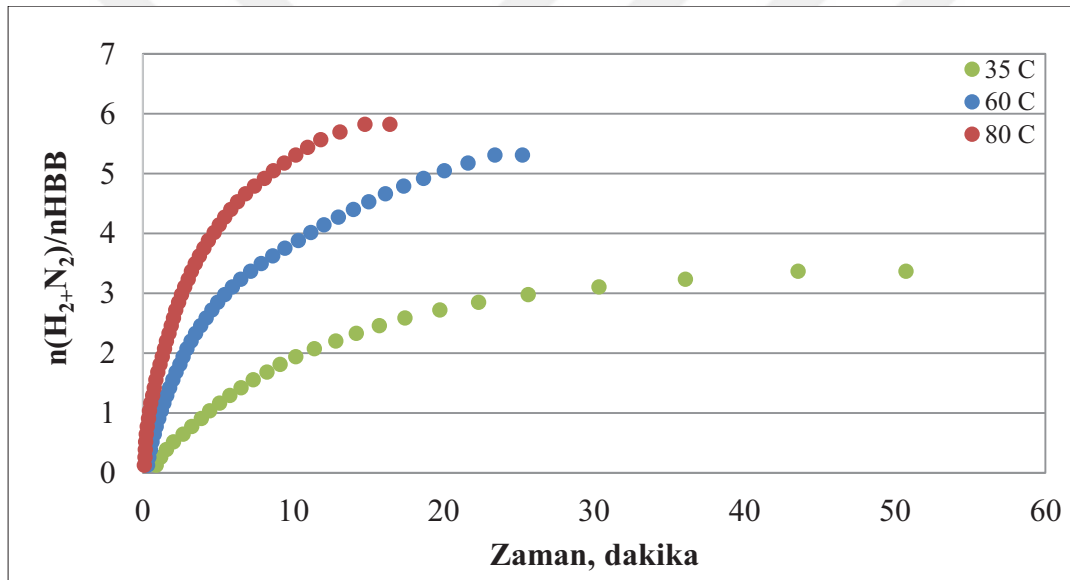
Şekil 9.28. Hidrazin boranın farklı sıcaklıklarda (35 °C-80 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: RuCl₃)

Yukarıda belirtilen test amaçlı deneyler hidrazin bisboran için de yapılmıştır. RuCl₃ katalizörü kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen salınımı analiz edilmiştir. Literatüre göre, hidrazin bisboran dehidrojenasyon mekanizması hidrazin boranda olduğu gibi iki basamaklı reaksiyona (BH₃ hidrolizi ve N₂H₄ ayrışması) dayanmaktadır. Literatürde, Hidrazin bisborandaki BH₃ grubunun hidrolizi ile birlikte N₂H₄ grubunun da hidrolize uğraması ile toplamda 9 mol gaz (8 mol H₂ ve 1 mol N₂) açığa çıktığı belirtilmektedir [11, 29-30]. Fakat hidrazin bisboranın tam olarak dehidrojenasyonuna yönelik yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Petit ve Demirci tarafından yapılan çalışmada, HBB dehidrojenasyonu 30-70 °C sıcaklık aralığında farklı katalizörler (Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Ru⁺³, Pd⁺² ve Pt⁺²) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar arasında en iyi sonuç, 70 °C'de alkalın koşullarda NiPt katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Ancak, in situ sentezlenen bu metal katyonların hidrazin bisboranın tam hidrolizi için yeteri kadar etkili olmadığı belirtilmiştir. Pd ve Pt bazlı katalizör kullanıldığında ise teorik olarak elde edilecek miktarın yaklaşık %75'i oranında hidrojen elde edildiği tespit edilmiştir [29].

HBB'nin katalitik hidroliz deneyleri, katalizör olarak 0,005 M RuCl₃ çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda (35 °C, 60 °C, 80 °C) gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.29'da, hidrazin bisboran dehidrojenasyonu ile elde edilen gazın (H₂+N₂) toplam mol sayısındaki değişim

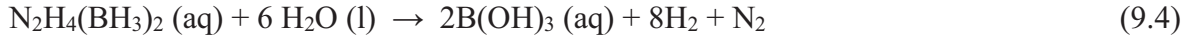
zamana karşı grafiğe aktarılmıştır. Grafikte görüldüğü üzere, hidrazin bisboran yapısındaki BH_3 grubunun hidrolizi nedeniyle hızlı bir gaz (H_2+N_2) çıkışı meydana gelmiştir. Hidrazin borandaki N_2H_4 grubunun hidroliz reaksiyonu ise yavaş meydana gelmektedir. Grafikteki verilere göre, hidrazin bisboranın katalitik hidrolizi ile $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık 15 dakikada 5,8 mol gaz (H_2+N_2) elde edilirken sıcaklık $60\text{ }^\circ\text{C}$ olduğunda 5,3 mol gaz (H_2+N_2) elde edilmiştir. Teorik olarak, BH_3 grubunun hidrolizi ile 6 mol gaz, BH_3 grubu ile birlikte hidrazin grubunun ayrışması ile de toplamda 9 mol gaz açığa çıkması beklenilmektedir. Bu sonuçlara ulaşılamamasının nedeni, elde edilen hidrazin bisboran ile birlikte hidrazin boranında oluşması ve BH_3 grubu ile birlikte hidrazinin ayrışmamasından kaynaklanabilmektedir [11, 29-30].



Şekil 9.29. Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda ($35\text{ }^\circ\text{C}$ - $80\text{ }^\circ\text{C}$) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: RuCl_3)

Bor bazlı bileşiklerden katalitik dehidrojenasyonla hidrojen üretimi, katalizör varlığında sulu çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrazin boran ve hidrazin bisboran hidrolizinde ana problemlerden biri yavaş reaksiyon hızı ve hidrazin gibi istenmeyen yan ürünlerin meydana gelmesidir [11, 29-30, 32-35]. Bundan dolayı, farklı katalizör sistemleri geliştirilip hidrazin boran ve hidrazin bisboran dehidrojenasyonu için kullanılmıştır. Hidrazin boran ve hidrazin bisboran hidrolizi (Eş. 9.3 ve 9.4) için Rh-Ni/Zr-B ve Pd-Ni/B katalizörleri sentezlenerek hidrojen salınımindaki katalitik performansları incelenmiştir.

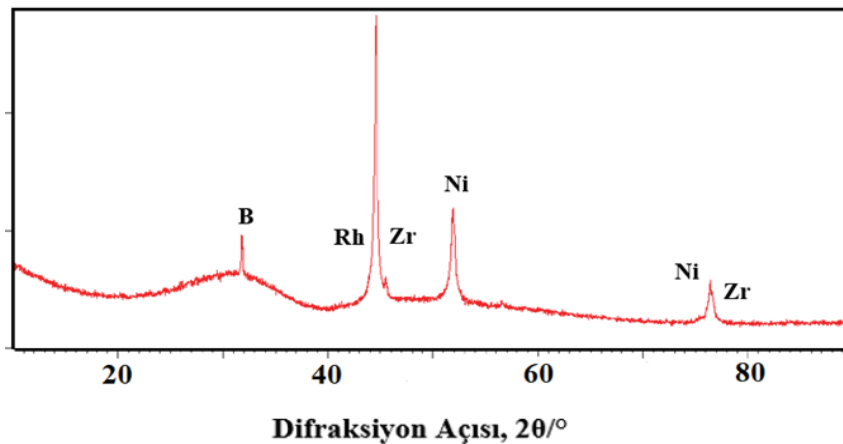




9.3.1. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada katalizör, zirkonyum (Zr), nikel (Ni) ve rodyum (Rh) tuzlarının indirgeyici madde olarak sodyum bor hidrür ile indirgenmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. Rodyum metalinin, Zr-Ni-B katalizörüne eklenmesinin bor bazlı bileşiklerden hidrojen üretilmesinde etkin olduğu bulunmuştur. Ancak şimdiye kadar, hidrazin boranın hidrolizi için üç farklı metal ve bir yarı metal içeren katalizörün kullanılması ile ilgili araştırma yapılmamıştır. Literatürde, RuCl_3 , RhCl_3 , NiCl_2 , Cu@SiO_2 nanopartikülleri, $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$, CeO_x ile modifiye edilmiş RhNi nanopartikülleri ve $\text{Ni}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}\text{-MoO}_x$ gibi farklı katalizörler ile hidrazin borandan hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir [34-35, 37, 45]. Ayrıca, birçok çalışmada, bimetalik katalizörlerin mono metalik katalizörlerden daha etkin olduğu kanıtlanmıştır [8, 19, 32-34]. Bu nedenle, hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik dehidrojenasyonu için monometalik ve bimetalik sistemlere kıyasla Rh-Ni/Zr-B katalizörünün etkinliği araştırılmıştır. Rodyum, hidrazin boran yapısındaki hidrazinin ayrışmasını sağlamak ve Zr-Ni-B yapısının katalitik aktivitesini arttırmak için soy metaller arasından seçilmiştir. Sentezlenen katalizörün kütlece %2 Rh, %60 Zr ve %38 Ni-B içerdiği teorik olarak hesaplanmıştır.

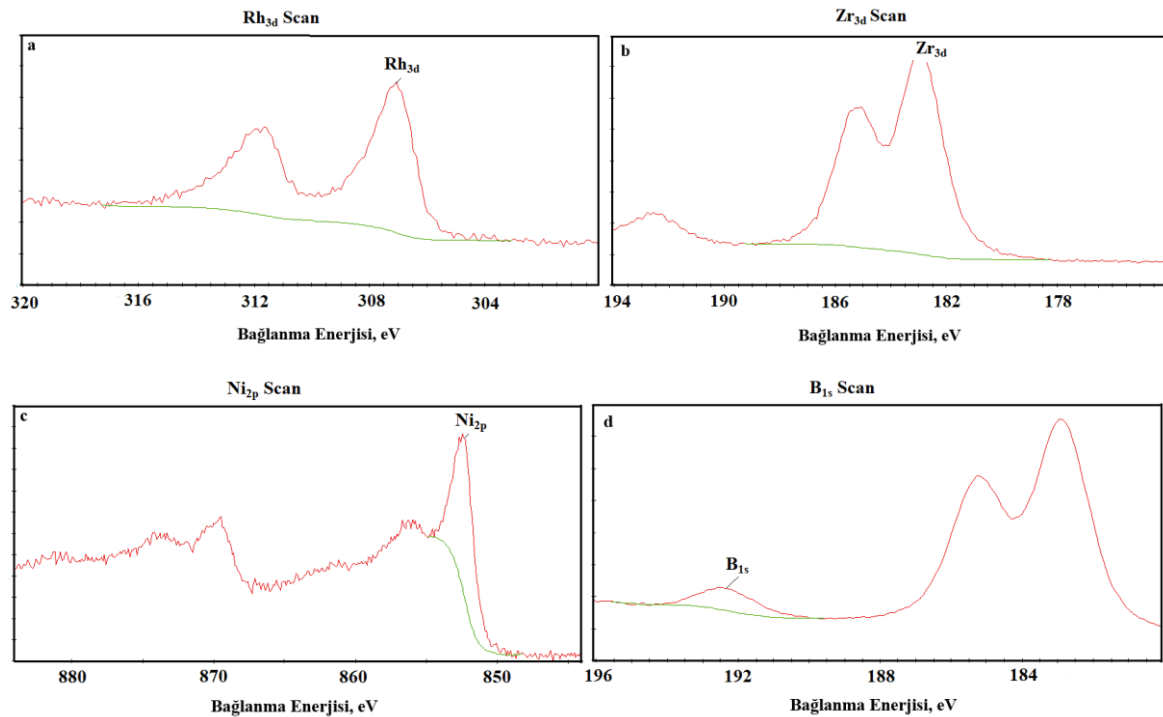
Rh-Ni/Zr-B katalizörünün karakterizasyonu XRD, XPS, SEM-EDX ve BET yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.30'da elde edilen Rh-Ni/Zr-B katalizörünün XRD analizi sonuçları yer almaktadır.



Şekil 9.30. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün XRD analizi

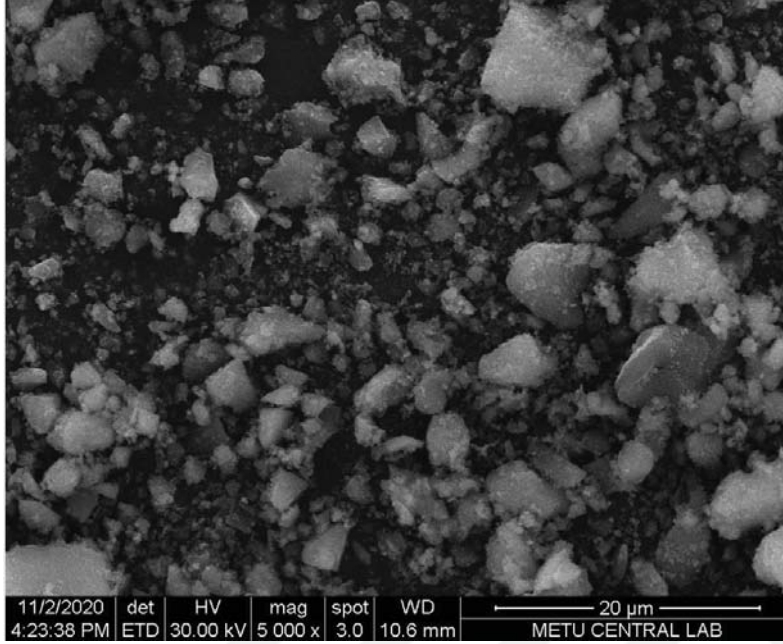
Grafikte, katalizör sisteminin amorf ve kristalik yapıda olduğu ve içerisinde rodyum, nikel, bor ve zirkonyum dâhil birkaç kristal fazın yer aldığı gözlemlenmiştir. Literatür ile uyumlu olarak zirkonyum metali $2\theta = 46^\circ$ ve 56° 'deki difraksiyon piklerinde, bor yarı metali ise $2\theta = 32^\circ$ 'deki difraksiyon pikinde görülmüştür. Diğer taraftan, $2\theta = 44^\circ$ 'deki ana difraksiyon piki rodyumu gösterirken; nikel-bor metalleri arasında oluşan bileşiklerde (temel olarak Ni_3B ve Ni_2B) bu ana pik değeri ile ilişkili olabilmektedir. Bu da Ni-B etkileşimlerinin hızlı bir kristalleşme gösterdiğini kanıtlamaktadır [57-58].

Ayrıca, katalizör yüzeyindeki her bir elementin bileşimleri ve elektronik durumu XPS ile analiz edilmiştir ve sonuçlar Şekil 9.31'de gösterilmiştir. XPS analizinden önce, numune ön işlem odasında 300°C 'de 3 saat süreyle gazdan arındırılıp analiz odasına aktarılmıştır. Sentezlenmiş katalizörün XPS spektrumu Ni, Zr, B ve Rh'nin katalizördeki varlığını göstermektedir. Şekil 9.31'de görüldüğü gibi, 855 ve 875 eV'de bulunan absorpsiyon bantları, $\text{Ni } 2p^{3/2}$ ve $\text{Ni } 2p^{1/2}$ ye karşılık gelirken; 182 ve 307 eV'deki pikler sırasıyla Zr ve Rh'ye atfedilmiştir. Ayrıca, 192,5 eV bağlanma enerjisinde görülen pik, oksitlenmiş boron türlerinin varlığına işaret etmektedir. Bu veri de, Rh^{+3} , Ni^{+2} ve Zr^{+4} iyonlarının sodyum bor hidrür ile indirgenmesi sırasında BH_4^- ve H_2O arasındaki etkileşime yol açtığını göstermektedir [57-58].

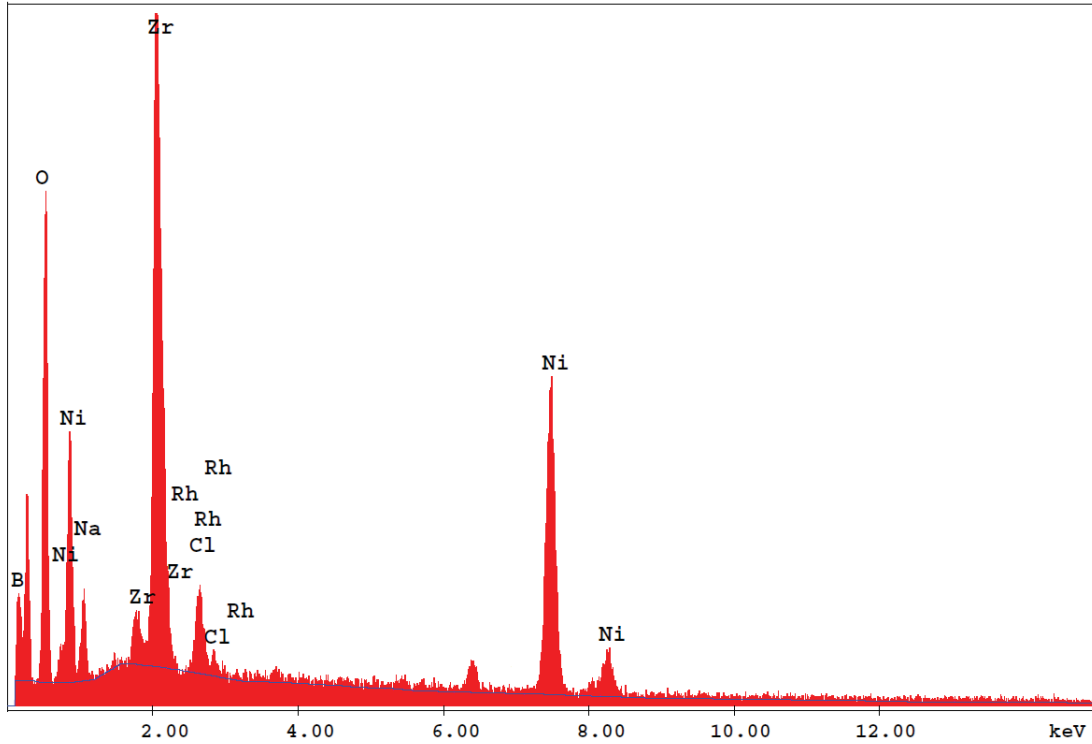


Şekil 9.31. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün XPS analizi a) Rh b) Zr c) Ni d) B

Rh-Ni/Zr-B katalizörüne ait SEM görüntüleri Resim 9.1’de ve EDX analizi sonuçları ise Şekil 9.32 ve Çizelge 9.4’te verilmiştir. EDX analizi sonuçları katalizör yapısındaki Rh, Zr, Ni ve B elementlerini göstermektedir.



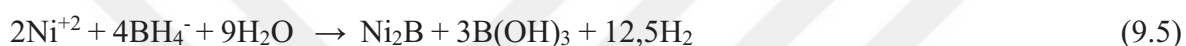
Resim 9.1. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün SEM fotoğrafı



Şekil 9.32. Rh-Ni/Zr-B katalizörünün EDX analizi

Katalizörün SEM görüntülerine göre, Rh-Ni-Zr elementlerinin katalizör içinde heterojen bir konsantrasyon dağılımı gerçekleştirdiği görülmüştür. Çizelge 9.4'te katalizör içerisindeki elementlerin yüzdesi ve aktif metal atomik yüzdeleri verilmiştir. Çizelgedeki verilere göre, katalizör içeriğindeki Rh, Ni, Zr miktarının beklenenden daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, NiCl₂'nin NaBH₄ ile indirgenmesi sırasında nikel ile birlikte Ni₂B ve NiO'nun da oluşmasıdır. Ayrıca, ZrCl₄'ün sodyum borhidrür ile indirgenmesi sırasında zirkonyum ile birlikte Zr(OH)₄ gibi yapılar oluşabilmektedir [59].

Sodyum bor hidrür, etkin bir indirgeyici olmakla birlikte yapısındaki BH₄⁻ iyonu ile nikel iyonlarının anerobik şartlarda reaksiyonu ile Ni₂B oluşturmaktadır (Eş. 9.5):



Havaya maruz kaldığında, Ni₂B partikülleri, (Ni)_n metalik partiküllere, NiO ve yan ürün olarak B₂O₃'e dönüşebilmektedir [60].

Çizelge 9.4. Rh-Ni/Zr-B katalizörü için EDX analizi sonuçları

Element	Wt %	At %
B	33,81	45,06
O	17,05	15,35
Rh	0,42	0,06
Zr	11,29	1,78
Ni	6,03	1,48
Na	1,08	0,67
Cl	0,49	0,2
C	29,4	35,28

Katalizörün yüzey alanını ve gözenek boyutunu analiz etmek için ayrıca BET ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörün spesifik yüzey alanı, azot gazının katı yüzeyine fiziksel olarak adsorbe edilmesiyle belirlenmiştir.

Sonuç olarak özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 125 m²/g ve 0,036 cm³/g olarak ölçülmüştür (Çizelge 9.5). Ayrıca, ortalama gözenek boyutu aşağıdaki denklemden (Eş. 9.6) 11,5 Å olarak hesaplanmıştır.

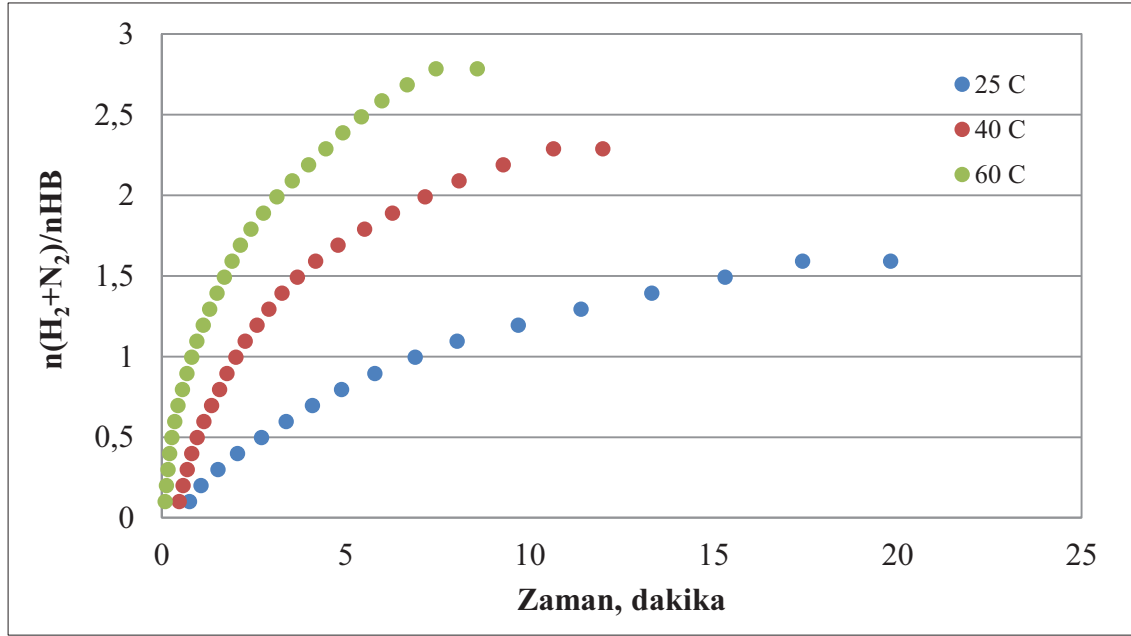
$$r_p(\text{gözenek yarıçapı}) = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (9.6)$$

Çizelge 9.5. BET Analizi Sonuçları

BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Boyutu Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
125	11,5	0,036

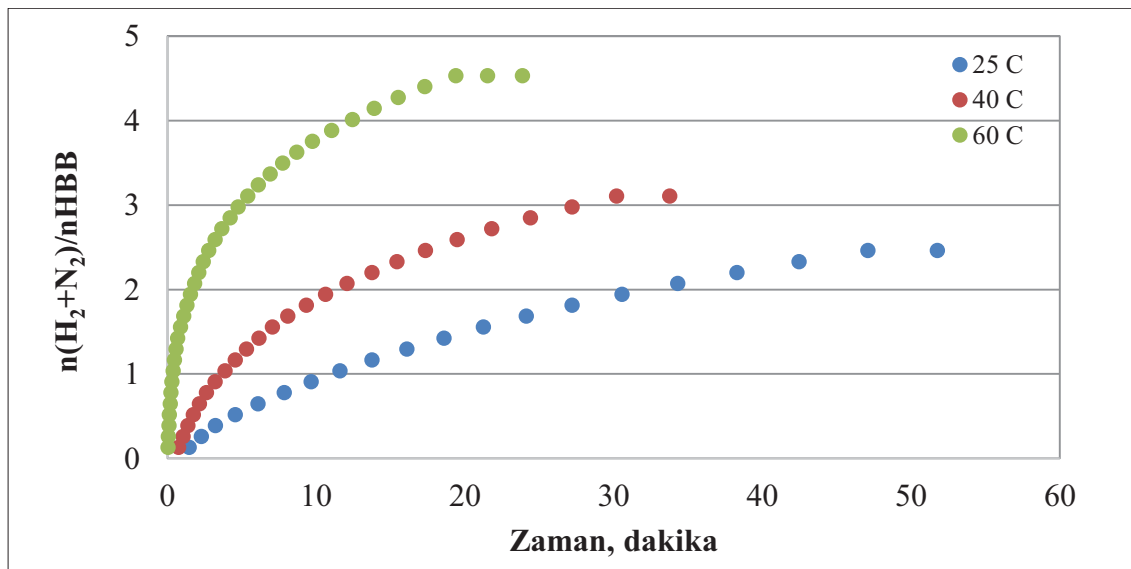
Sentezlenen katalizörün katalitik aktivitesi, hidrazin boranın ve hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda dehidrojenasyonu ile incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 9.33 ve 9.34'te verilmiştir.

Hidrazin boranın dehidrojenasyon deneyleri, katalizör olarak Rh-Ni/Zr-B kullanılarak farklı sıcaklıklarda (25 °C, 40 °C, 60 °C) gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.33'te, hidrazin boran dehidrojenasyonu ile 60 °C'de 7,5 dakikada yaklaşık 2,8 mol gaz (H₂+N₂) elde edilirken sıcaklık 40 °C'ye düşürüldüğünde 2,3 mol gaz (H₂+N₂) elde edilmiştir. Literatürdeki verilerde, Ni bazlı bimetallik katalizörler (Ni_{0,89}Rh_{0,1} ve Ni_{0,89}Ir_{0,11}) hidrazin boranın katalitik hidrolizi için kullanıldığında yaklaşık 5,1 mol (H₂+N₂)/1 mol HB elde edildiği bulunmuştur. Farklı bir çalışmada, hidrazin boranın sulu çözeltisinin hidrolizinde rodyum (III) klorür (RhCl₃) kullanıldığında oda sıcaklığında 3 dakikada 2,93 mol (78,7 mL) hidrojen ürettiği belirtilmiştir [34-35]. Bu çalışmada elde edilen veriler, literatüre göre daha az hidrojen üretildiğini göstermektedir. Bu durum, sentezlenen katalizör sisteminin yeterli aktivite gösteremediği şeklinde yorumlanmıştır. Katalizörün yeterli aktivite gösterememesi, katalizör sistemindeki metallerin birbiriyle etkileşimleri ile farklı yapıların oluşarak kümeleşmeye neden olmaları ihtimaline dayandırılmıştır.



Şekil 9.33. Hidrazin boranın farklı sıcaklıklarda (25 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Rh-Ni/Zr-B)

HBB'nin katalitik hidroliz deneyleri, katalizör olarak Rh-Ni/Zr-B kullanılarak farklı sıcaklıklarda (25 °C, 40 °C, 60 °C) gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.34'te görüldüğü üzere, hidrazin bisboranın katalitik hidrolizi ile 60 °C'de yaklaşık 4,5 mol gaz (H_2+N_2) elde edilirken sıcaklık 40 °C'ye düşürüldüğünde 3,1 mol gaz (H_2+N_2) elde edilmiştir. Teorik olarak, BH_3 grubunun hidrolizi ile 6 mol gaz açığa çıktığı baz alındığında, üretilen hidrojen miktarı %25 oranında daha az gerçekleşmiştir.

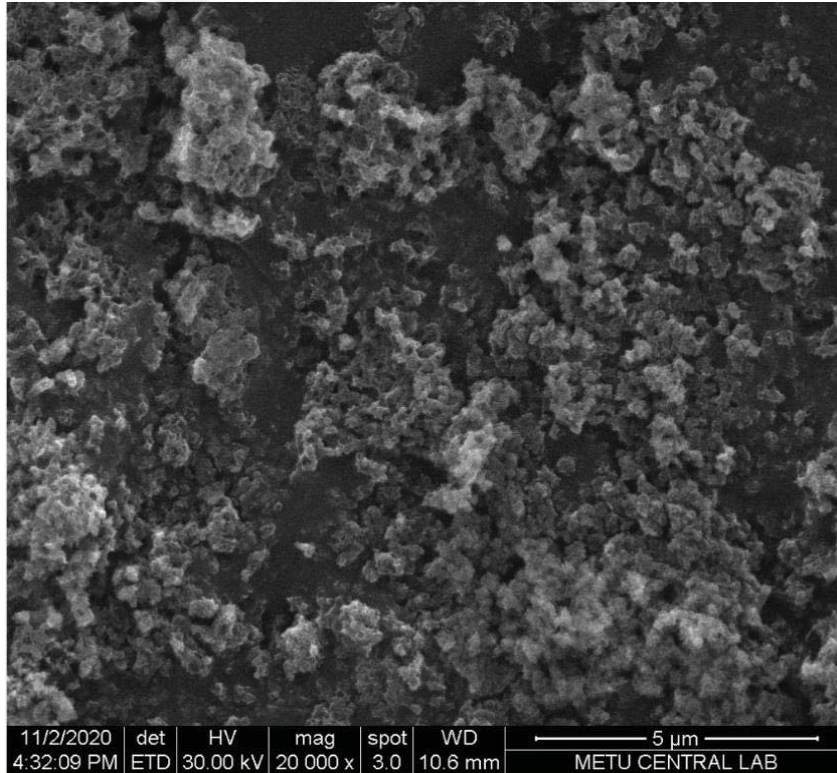


Şekil 9.34. Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda (25 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Rh-Ni/Zr-B)

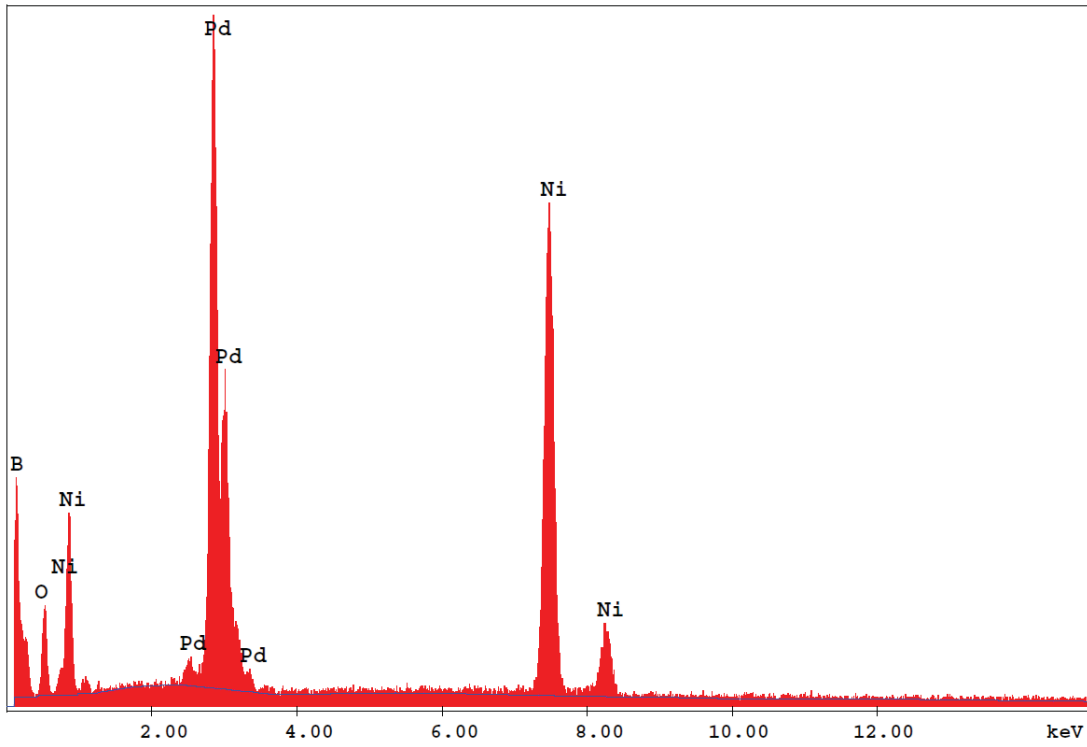
9.3.2. Pd-Ni/B katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu

Hidrazin boran ve hidrazin bisboran sentezlerinden sonra, hidrojen üretimi için dehidrojenasyon çalışmalarında yeterince aktif olmayan Rh içeren katalizör yerine Pd aktif maddesi içeren katalizör test edilmiştir. Literatürde, soy metal içeren (özellikle Ru, Rh ve Pt) bimetalik/trimetalik katalizör sistemlerinin hidrazin boranın hidrolizinde yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir çünkü mono metalik katalizör sistemine ikinci bir element eklemek katalitik aktiviteyi arttırmaktadır [8, 19, 32-34]. Hidrazin boran ve bisboranın katalitik hidrolizi için Pd-Ni/B trimetalik katalizörü kullanılmıştır. Hidrazin kısmının dehidrojenasyonunda palladyum yanında nikel gibi ikinci bir metalin varlığı katalizörü daha aktif ve seçici yapmaktadır. [6-7] Bu nedenlerden dolayı, kütlece %5 Pd-%95 Ni-B içeren Pd-Ni/B katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu için SEM-EDX, XRD ve XPS analizleri yapılmıştır. Pd-Ni/B katalizörüne ait SEM görüntüleri Resim 9.2’de, EDX analiz sonuçları ise Şekil 35 ve Çizelge 9.6’da verilmiştir.



Resim 9.2. Pd-Ni/B katalizörünün SEM fotoğrafı



Şekil 9.35. Pd-Ni/B katalizörünün EDX analizi

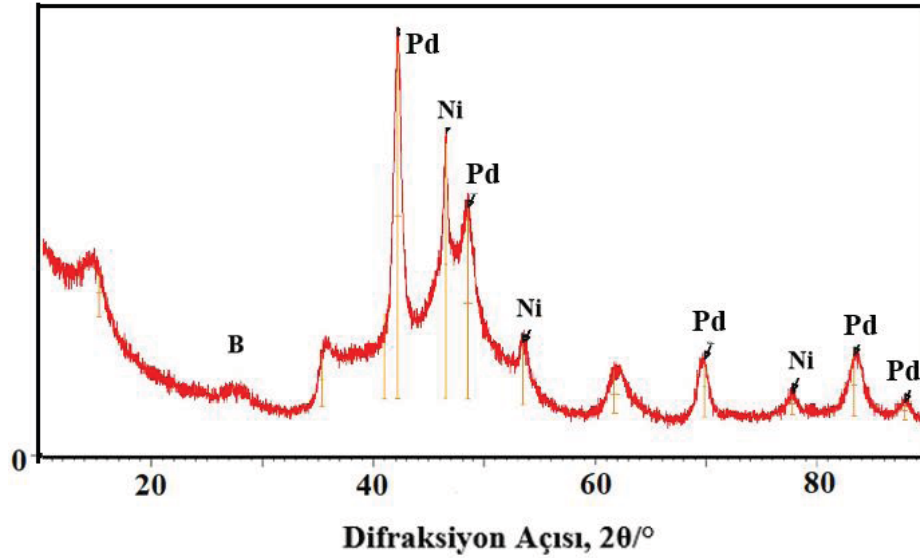
Katalizörün SEM görüntülerine göre, Pd-Ni elementlerinin katalizör içinde heterojen bir konsantrasyon dağılımı gerçekleştirdiği görülmüştür. Çizelge 9.6'daki verilere göre, katalizör içeriğindeki Pd ve Ni miktarının beklenenden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca katalizörün içerisinde oksijen elementinin olduğu da görülmüştür. Bunun sebebi, NiCl_2 'nin NaBH_4 ile indirgenmesi sırasında nikel ile birlikte Ni_2B ve NiO 'nun da oluşmasıdır. Aynı zamanda, BH_4^- iyonu ile nikelin reaksiyonu sonucu yan ürün olarak B_2O_3 'te oluşabilmektedir [60].

Çizelge 9.6. Pd-Ni/B katalizörü için EDX analizi sonuçları

Element	Wt %	At %
B	70,25	91,46
O	4,24	3,73
Pd	12,12	1,60
Ni	13,38	3,21

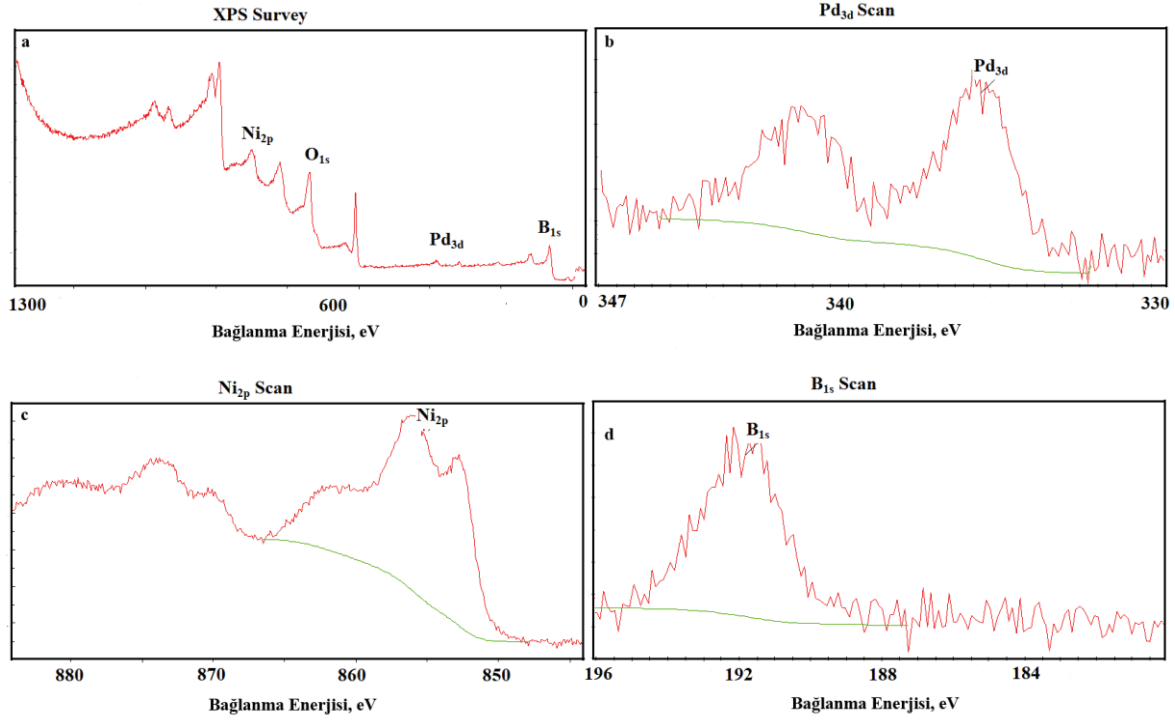
Çizelge 9.6'daki EDX analizi sonuçları katalizör yapısındaki Pd, Ni ve B elementlerinin varlığını desteklemektedir.

Şekil 9.36’da sentezlenen katalizörün XRD analiz sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere, $2\theta = 40^\circ$, 68° , 82° ve 87° ’de görülen pikler Pd elementinin ve $2\theta = 45^\circ$, 52° ve 77° ’de görülen pikler Ni elementinin varlığını göstermektedir. Ayrıca $2\theta = 45^\circ$ ’de görülen pik B varlığını doğrulamaktadır. Elde edilen sonuçların literatür verileri ile de uyumlu olduğu görülmüştür [61].



Şekil 9.36. Pd-Ni/B katalizörünün XRD analizi

Ayrıca, Pd-Ni/B katalizörünün yüzey bileşimi ve Pd, Ni ve B’nin bağlanma enerji seviyelerini belirlemek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz yapılmıştır. Şekil 9.37’de görüldüğü üzere, 856 eV’de görülen pik Ni_{2p} , 335 eV’de görülen pik Pd_{3d} , 531 eV’de görülen pik O_{1s} ve 192 eV’de görülen pik ise oksitlenmiş B_{1s} varlığını göstermektedir. Oksitlenmiş B_{1s} varlığı, Pd^{+2} iyonlarının alkali çözelti içerisindeki BH_4^- ile indirgenmesi veya Pd-Ni/B alaşımının sulu ortamda oksitlenmesi sonucu yüzeyde bor oksit veya B(OH)_3 oluşumu sırasında BH_4^- ve H_2O arasındaki etkileşimden kaynaklanabilmektedir [61].

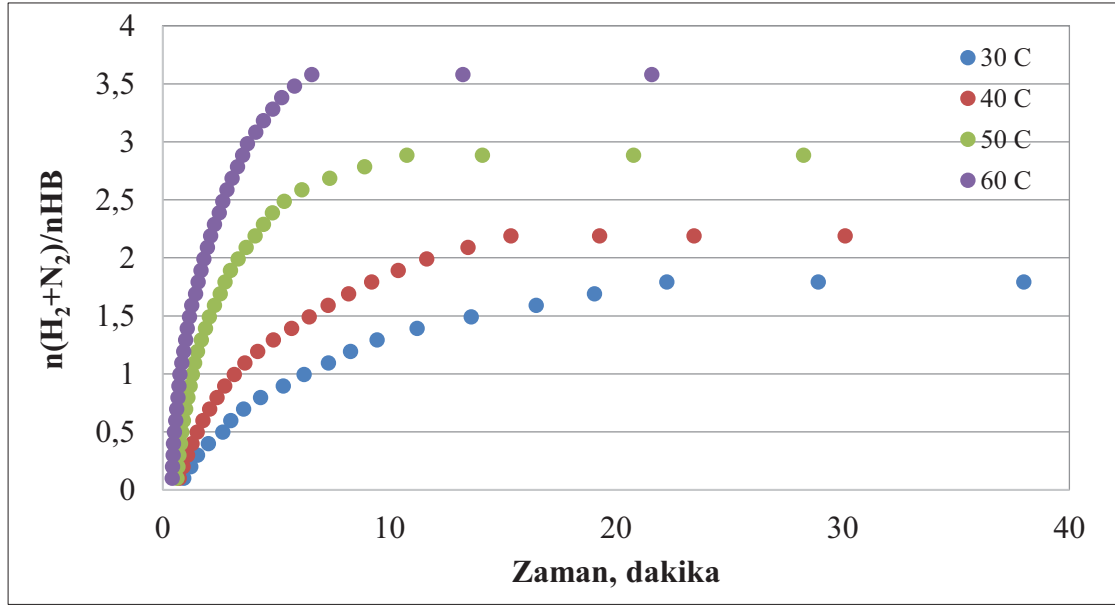


Şekil 9.37. Pd-Ni/B katalizörünün XPS analizi a) XPS incelemesi b) Pd c) Ni d) B

9.3.3. HB dehidrojenasyonu için kinetik parametrelerin belirlenmesi

Sentezlenen hidrazin boran ve hidrazin bisboranın kütlece %5 Pd içeren Pd-Ni/B katalizörü ile hidrolizi sonucu elde edilen hidrojen üretimi Şekil 9.38 ve 9.39’da verilmiştir. Dehidrojenasyon deneyleri 30-60 °C sıcaklık aralığında 0,01 g Pd-Ni/B katalizörü kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 9.38’de görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça hidrazin boranın dehidrojenasyonu ile elde edilen hidrojen miktarı da artmaktadır. Sıcaklık 30 °C’de iken 22 dakikada yaklaşık 1,8 mol gaz (H_2+N_2) çıkışı gözlemlenirken, sıcaklık 40 °C’ye çıkarıldığında 15 dakikada yaklaşık 2,18 mol gaz (H_2+N_2) çıkışı gözlemlenmiştir. Hidrazin boranın dehidrojenasyon kinetiğinde sıcaklık önemli parametrelerden biridir. Hidrazin boranın katalitik hidroliz deneyinde maksimum gaz (H_2+N_2) üretimi 60 °C’ de yaklaşık 7 dakikada 3,58 mol olarak gerçekleşmiştir.



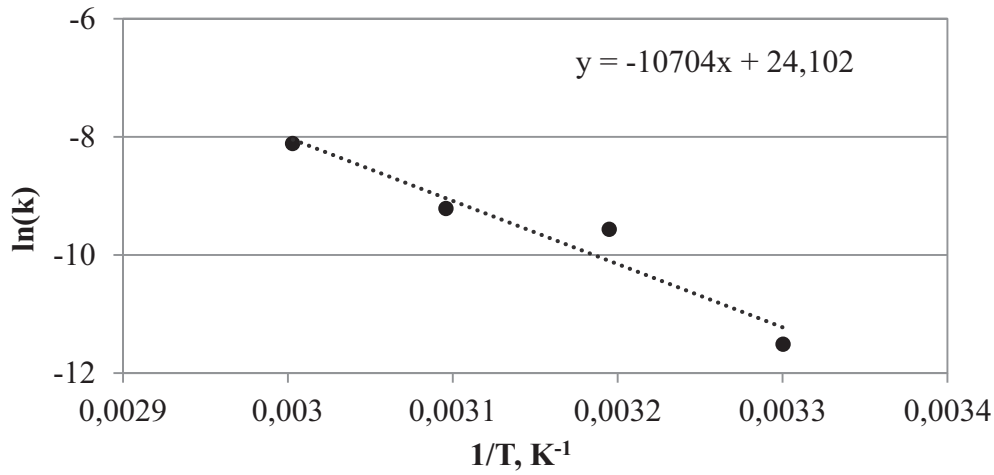
Şekil 9.38. Hidrazin boranın farklı sıcaklıklarda (30 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Pd-Ni/B)

Yapılan çalışmada, hidrazin boranın dehidrojenasyon kinetiği de incelenerek aktivasyon enerjisi, reaksiyon entalpi ve entropi değerleri de bulunmuştur. Kinetik çalışmalar hidrazin boran dehidrojenasyon reaksiyonunun sıfırıncı dereceden olduğunu göstermiştir. Literatürde, hidrazin borandaki BH_3 grubunun hidrolizinin, hidrazin boran konsantrasyonuna göre sıfırıncı dereceden bir reaksiyon olduğu belirtilmiştir [42].

Reaksiyon aktivasyon enerjisi (E_a) aşağıda yer alan Arrhenius denkleminde (Eş. 9.7) göre hesaplanmıştır.

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (9.7)$$

Şekil 9.39'da $\ln k$ 'ya karşılık ($1/T$) grafiği çizilerek eğimden aktivasyon enerjisi 89 kJ/mol olarak bulunmuştur. Literatüre göre, hidrazin boranın dehidrojenasyonunda, BH_3 'ün hidrolizi ve ardından N_2H_4 'ün ayrışması doğrultusunda elde edilen aktivasyon enerjileri yaklaşık $E_{a1} = 49,7$ ve $E_{a2} = 72,6$ kJ mol⁻¹ olarak öngörülmüştür [45].



Şekil 9.39. HB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen $\ln k - (1/T)$ grafiği (katalizör: Pd-Ni/B)

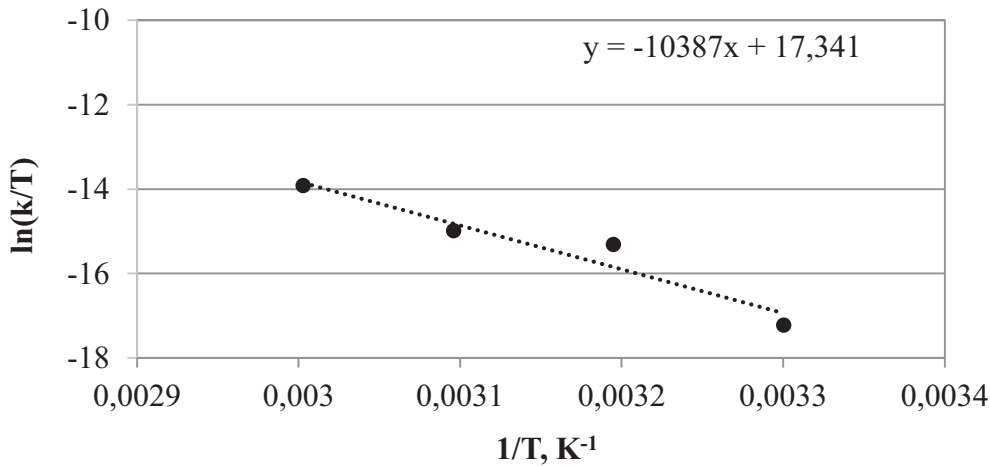
Ayrıca, reaksiyon entalpisi ve entropisi ise Eyring denkleminde (Eş. 9.8) hesaplanmıştır (Ek-5).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9.8)$$

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

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

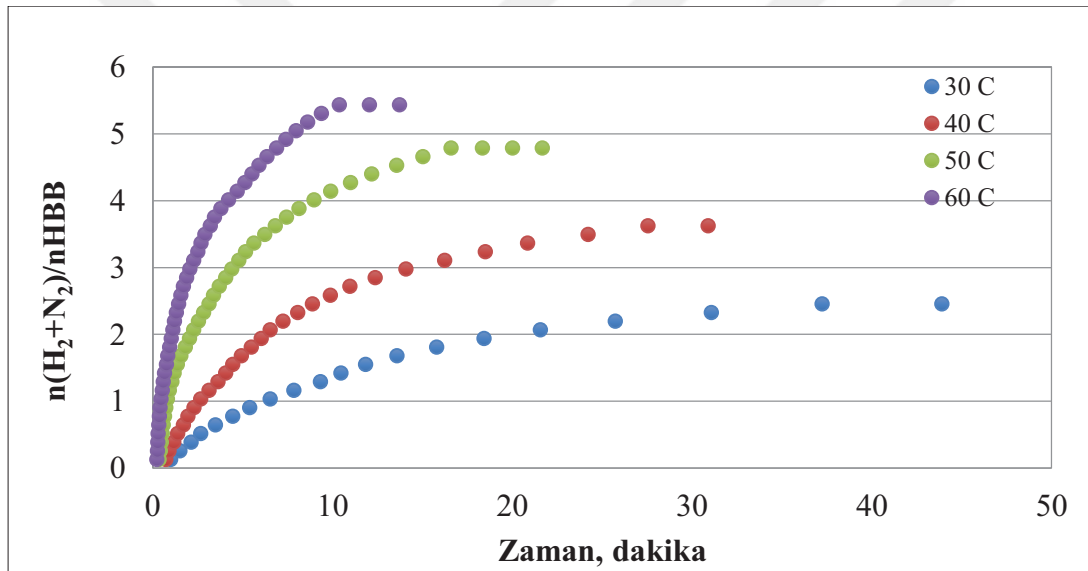
Şekil 9.40'da $\ln(k/T)$ 'ye karşılık $(1/T)$ grafiği çizilerek eğimden reaksiyon entalpisi (ΔH) 86,4 kJ/mol, reaksiyon entropisi (ΔS) ise -53,4 J/mol.K olarak bulunmuştur.



Şekil 9.40. HB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen $\ln(k/T) - (1/T)$ grafiği (katalizör: Pd-Ni/B)

9.3.4. HBB dehidrojenasyonu için kinetik parametrelerin belirlenmesi

Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda dehidrojenasyonu Şekil 9.41’de verilmiştir. HBB dehidrojenasyonunda sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır. Sıcaklık 30 °C’de iken 37 dakikada yaklaşık 2,45 mol gaz (H_2+N_2) çıkışı gözlemlenirken, sıcaklık 40 °C’ye çıkarıldığında 27 dakikada yaklaşık 3,62 mol gaz (H_2+N_2) çıkışı, sıcaklık 50 °C olduğunda ise 16 dakikada yaklaşık 4,8 mol gaz (H_2+N_2) elde edildiği gözlemlenmiştir. Hidrazin bisboranın dehidrojenasyon kinetiğinde de sıcaklık önemli parametrelerden biridir. Hidrazin bisboranın katalitik hidroliz deneyinde maksimum gaz (H_2+N_2) üretimi 60 °C’de 10 dakikada yaklaşık 5,4 mol olarak gerçekleşmiştir.

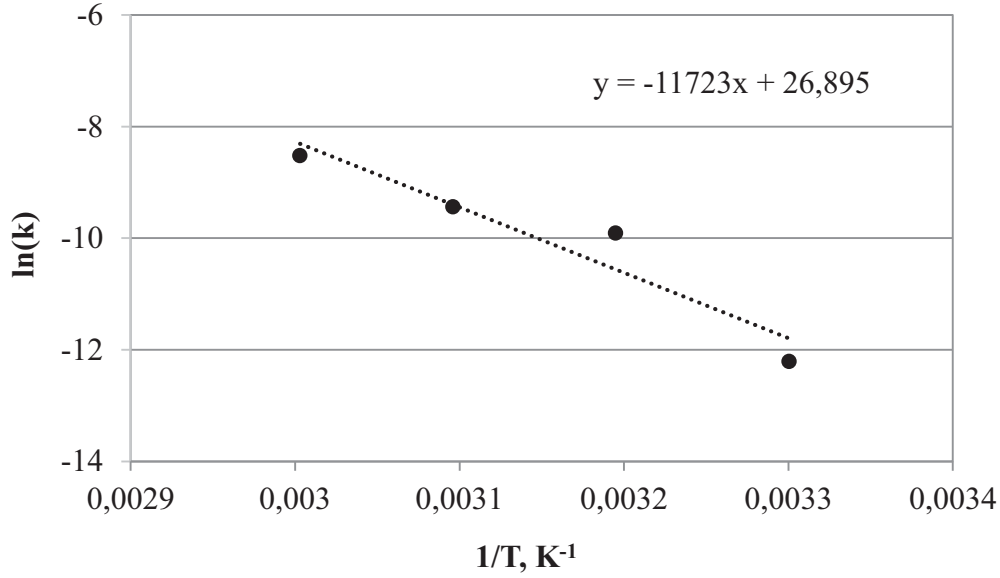


Şekil 9.41. Hidrazin bisboranın farklı sıcaklıklarda (30 °C-60 °C) katalitik dehidrojenasyonu (katalizör: Pd-Ni/B)

Yapılan çalışmada, hidrazin bisboranın dehidrojenasyon kinetiği de incelenerek aktivasyon enerjisi, reaksiyon entalpi ve entropi değerleri de bulunmuştur. Kinetik çalışmalar hidrazin bisboran dehidrojenasyon reaksiyonunun sıfırıncı dereceden olduğunu göstermiştir [29-30].

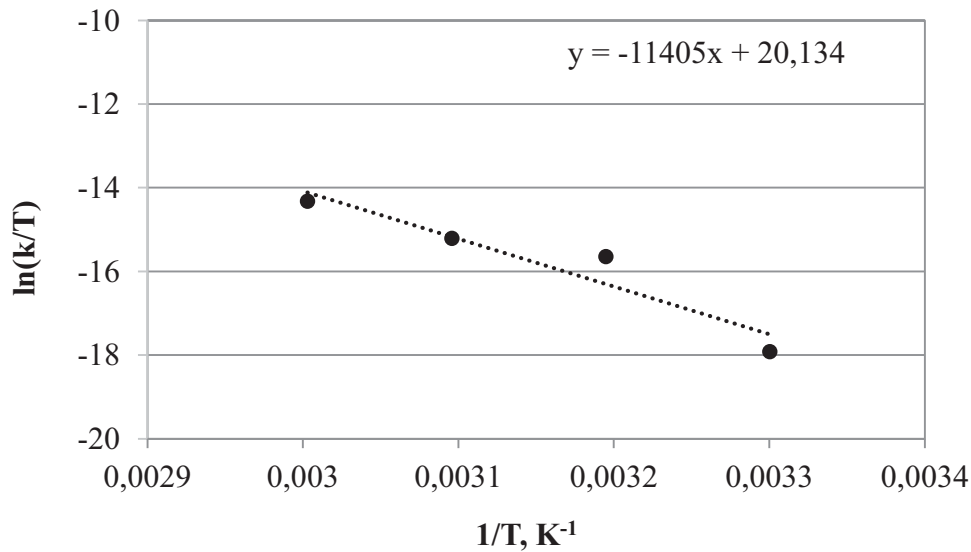
Reaksiyon aktivasyon enerjisi (E_a) aşağıda yer alan Arrhenius denkleminde (Bkz. Eş. 9.7) göre hesaplanmıştır. Şekil 9.42’ de $\ln k$ ’ya karşılık ($1/T$) grafiği çizilerek eğimden aktivasyon enerjisi 97,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Literatürde, hidrazin bisboranın dehidrojenasyonunun ilk aşamasındaki aktivasyon enerjisi (E_a) 106,4 kJ/mol olarak

hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada, aktivasyon enerjisinin literatürde yer alan verilerden daha düşük olduğu yani reaksiyonunu daha hızlı gerçekleştirdiği bulunmuştur [11, 48].



Şekil 9.42. HBB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen ln k - (1/T) grafiği (katalizör: Pd-Ni/B)

Ayrıca, reaksiyon entalpisi ve entropisi ise Eyring denkleminden (Bkz Eş. 9.8) hesaplanmıştır (Ek-5). Şekil 9.43'de ln (k/T)'ye karşılık (1/T) grafiği çizilerek eğimden reaksiyon entalpisi (ΔH) 94,8 kJ/mol, reaksiyon entropisi (ΔS) ise - 30,15 J/mol.K olarak bulunmuştur.



Şekil 9.43. HBB dehidrojenasyon kinetiği sonucu elde edilen ln (k/T) - (1/T) grafiği (katalizör: Pd-Ni/B)



10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik ve katalitik olmayan sentezi gerçekleştirilmiş olup hidrazin boran ve hidrazin bisborandan katalitik dehidrojenasyon yöntemiyle hidrojen üretimi kinetiği incelenmiştir.

Hidrazin boran ve hidrazin bisboran sentezindeki temel zorluk reaksiyon kinetiğinin yavaş olması ve reaksiyonun uzun sürelerde gerçekleşmesidir. Bu nedenle, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak reaksiyon kinetiğinin arttırılması için katalitik sentez çalışması ile literatürde yer alan katalitik olmayan sentez çalışmaları parametrik olarak incelenmiştir [9, 11, 21, 24-26, 29-30]. Ayrıca, seçilen değişkenlerden önemli bulunan sıcaklık, reaksiyon süresi, reaktant mol oranı, pH değişkenleri ile katalitik ve katalitik olmayan sentez çalışmaları yürütülmüştür.

Hidrazin boran, hidrazin kaynağı olarak hidrazin hemisülfat tuzu, boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür, çözücü olarak 1,4-dioksan ve katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca, TiO_2 , Ru/TiO_2 , nano TiO_2 , Y_2O_3 , CuO_2 , RuO_2 , ZnO gibi metal oksit katalizörleri ve AlCl_3 katalizörü kullanılarak da HB sentezi gerçekleştirilmiştir. Yürütülen deneylerde HB sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C), reaksiyon süresi (24-72 saat), reaktant mol oranı ($n_{\text{HSS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9-1,2$), çözücü, pH değişimi ve katalizörün etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanıldığında etkin sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Maksimum verim reaksiyon sıcaklığı 23 °C, süre 48 saat, reaktant mol oranı ($n_{\text{HSS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9$) ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında (%95) elde edilmiştir. Reaksiyon süresi TiO_2 katalizörünün kullanılmasıyla büyük ölçüde azaltılmıştır. Yapılan sentezler sonucunda elde edilen ürünün hidrazin boran olduğu FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve ^1H NMR analiz sonuçları ile doğrulanmıştır ve literatürdeki verilerle örtüştüğü görülmüştür [9, 21, 24-25, 30].

Hidrazin bisboran, hidrazin kaynağı olarak hidrazin sülfat tuzu, boran kaynağı olarak sodyum bor hidrür, çözücü olarak THF ve katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrazin bisboran sentez verimi üzerinde sıcaklık (23-40 °C), reaksiyon süresi (24-96 saat) ve reaktant mol oranı ($n_{\text{HS}}/n_{\text{NaBH}_4} = 0,9-1,2$) etkisi incelenmiştir. Yürütülen çalışmalar sonucunda katalizör olarak titanyum (IV) oksit kullanıldığında etkin sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Maksimum verim, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, süre 72

saat, reaktant mol oranı ($n_{\text{H}_2\text{S}}/n_{\text{NaBH}_4} = 1$) ve katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında (%90) elde edilmiştir. Yapılan sentezler sonucunda elde edilen ürünün hidrazin bisboran olduğu FTIR, XRD, ^{11}B NMR ve ^1H NMR analiz sonuçları ile doğrulanmıştır [10, 11, 26, 29-30].

Hidrazin boran ve hidrazin bisboranın katalitik hidrolizi için Rh-Ni/Zr-B ve Pd-Ni/B katalizörleri sentezlenmiştir. Literatürde, soy metal içeren (özellikle Ru, Rh ve Pt) bimetalik/trimetalik katalizör sistemlerinin hidrazin boranın hidrolizinde yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Mono metalik katalizör sistemine ikinci bir element eklemenin bu tip reaksiyonlarda, katalitik aktiviteyi arttırdığı belirtilmiştir [8, 19, 32-34]. Bu nedenle, ikili ve üçlü katalizör sistemlerinin sentezi üzerinde çalışılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitesi hidroliz yöntemiyle test edilmiştir.

Hidrazin boranın katalizör olarak Rh-Ni/Zr-B kullanılarak farklı sıcaklıklarda (25 °C, 40 °C, 60 °C) dehidrojenasyonunda, 60 °C'de 7,5 dakikada yaklaşık 2,8 mol gaz ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) elde edilmiştir. Hidrazin bisboranın aynı koşullarda dehidrojenasyonunda ise 60 °C'de yaklaşık 4,5 mol gaz ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) elde edilmiştir. Ayrıca, dehidrojenasyon deneyleri 30-60 °C sıcaklık aralığında Pd-Ni/B katalizörü kullanılarak yapılmıştır. Hidrazin boranın katalitik hidroliz deneyinde maksimum gaz ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) üretimi 60 °C'de yaklaşık 7 dakikada 3,58 mol olarak gerçekleşmiştir. Hidrazin bisboranın katalitik hidroliz deneyinde ise maksimum gaz ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) üretimi 60 °C'de 10 dakikada yaklaşık 5,4 mol olarak gerçekleşmiştir. Yürütülen deneylerde, sıcaklık arttıkça hidrazin boran ve hidrazin bisboranın dehidrojenasyonu ile elde edilen hidrojen miktarının da arttığını görülmüştür. Bu durum, bor bazlı bileşiklerin dehidrojenasyon kinetiğinde sıcaklığın önemli bir parametre olduğunu göstermektedir.

Yapılan katalitik hidroliz çalışmalarına ilave olarak hidrazin boran ve hidrazin bisboranın dehidrojenasyon kinetiği de incelenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, reaksiyonun aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, hidrazin boranın Pd-Ni/B katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen dehidrojenasyon reaksiyonu aktivasyon enerjisi 89 kJ/mol, reaksiyon entalpisi (ΔH) 86,4 kJ/mol ve reaksiyon entropisi (ΔS) ise -53,4 J/mol.K olarak bulunmuştur. Literatüre göre, hidrazin boranın dehidrojenasyonunda, BH_3 'ün hidrolizi ve ardından N_2H_4 'ün ayrışması ile aktivasyon enerjileri yaklaşık 49,7 ve 72,6 kJ/mol olarak öngörülmüştür [42, 45]. Bu çalışmada literatürden farklı olarak tek bir aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır çünkü elde edilen hidrojen miktarına göre, BH_3 grubunun hidrolizi gerçekleşmiş olup, N_2H_4 'ün hidrolizinin tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür.

Hidrazin bisboranın dehidrojenasyon kinetiği de incelenerek aktivasyon enerjisi, reaksiyon entalpi ve entropi değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, hidrazin bisboranın Pd-Ni/B katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen dehidrojenasyon reaksiyonu aktivasyon enerjisi 97,5 kJ/mol, reaksiyon entalpisi (ΔH) 94,8 kJ/mol ve reaksiyon entropisi (ΔS) -30,15 J/mol.K olarak bulunmuştur. Literatürde, hidrazin bisboranın dehidrojenasyonunun ilk aşamasındaki aktivasyon enerjisi (E_a) 106,4 kJ/mol olarak verilmiştir. HBB'nın aktivasyon enerjisinin daha düşük olması hidroliz reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir [11, 48].

Bu çalışma, düşük karbonlu enerji sistemlerinin depolanmasına yönelik bor bazlı malzemelerden hidrojen üretimi ile hidrojen depolama uygulamalarının geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, verimli hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesine yönelik gelecekteki beklentiler, kritik hidrojen depolama malzemeleri olarak hem hidrazin boran hem de hidrazin bisboran için daha aktif katalizör geliştirilerek tam dehidrojenasyonun sağlanmasıdır. Ayrıca, daha ekonomik bir sistem tasarlamak için katalizörün ömrü ve rejenerasyonu ile ilgili iyileştirmeler de yapılabilir.



KAYNAKLAR

1. European Commission, Directorate-General for Research, Directorate-General for Energy and Transport. (2003). Hydrogen Energy and Fuel Cells: A vision of our future, *EU Final Report of the High Level Group*, Brussels, 10-14.
2. Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., and Manners, J. (2008). B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38, 279-293.
3. Hannauer, J., Akdim, O., Demirci, U. B., Geantet, C., Herrmann, J., Miele, P., and Xu, Q. (2011). High-extent dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ by hydrolysis of BH_3 and decomposition of N_2H_4 . *Journal of Energy and Environmental Science*, 4, 3355-3358.
4. International Renewable Energy Agency. (2019). Hydrogen: A Renewable Energy Perspective, *IRENA- The Second Hydrogen Energy Ministerial Meeting*, Tokyo, 5-9.
5. Özdemir, A. (2014). *Hidrojen depolanmasında dimetilamin boranı dehidrojenlenmesini katalizleyecek bakır nanopartiküllerinin sentezi, tanımlanması ve katalitik aktivitesinin sınanması*. Yüksek Lisans Tezi. Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.
6. Thomas, J., Klahn, M., Spannenberg, A., Beweries, T. (2013). Group 4 metallocene catalysed full dehydrogenation of hydrazine borane. *Dalton Transactions*, 42, 14668-14672.
7. Petit, J. F., Çakanyıldırım, Ç., Demirci, Ü. B., and Miele, P. (2013, August). *Catalytic dehydrogenation of hydrazine borane in aqueous solution*. Paper presented at the 2013 World Congress on Advances in Nano, Biomechanics, Robotics and Energy Research, Seoul, South Korea.
8. Stubbs, N. E., Robertson, A. P. M., Leita, E., and Manners, I. (2013). Amine-borane dehydrogenation chemistry: Metal-free hydrogen transfer, new catalysts and mechanisms, and the synthesis of polyaminoboranes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 730, 84-89.
9. Goubeau, V. J. and Ricker, E. (1961). Borinhydrazin und seine pyrolyseprodukte. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 310, 123-142.
10. Emeleus, H. J. and Stone, F. G. A. (1951). The reaction between diborane and anhydrous hydrazine. *Journal of Chemical Society*. 840-1.
11. Sun, W., Gu, Q., Guo, Y., Guo, Z., Liu, H., and Yu, X. (2011). Hydrazine bisborane as a promising material for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, I3640-I3644.
12. Özdemir, Z. Ö. ve Mutlubaş, H. (2019). Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri. *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 2(1), 16-34.

13. Calise, F., D'Accadia, M. D., Santarelli, M., Lanzin, A., Ferrero, D. (2019). *Solar Hydrogen Production*. London: Academic Press, an imprint of Elsevier, 45-65.
14. Godula-Jopek, A. (2014). *Hydrogen production by electrolysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 10-21.
15. Bessarabov, D., Wang, H., Li, H., Zhao, N. (2016). *PEM electrolysis for hydrogen production principles and applications*. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 87-157.
16. Sheffield, J. W., Folkson, R., (2014). *Alternative fuels and advanced vehicle technologies for improved environmental performance (First Edition)*. UK: Woodhead Publishing, 117-137.
17. Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: The characterisation of their storage properties*. Warrington: Springer, 19-50.
18. Klebanoff, L. (2013). *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*. New York: CRC Press, 65-239.
19. Suib, S.L. (2013). *New and future developments in catalysis*. Oxford: Elsevier, 104-137.
20. Walker, G. (2008). *Solid-state hydrogen storage: Materials and chemistry*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 3-41, 315-318, 420-422.
21. Moury, R., Moussa, G., Demirci, Ü. B., Hannauer, J., Bernard, S., Petit, E., Van Der Lee, A., and Miele, P. (2012). Hydrazine borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 1768-1777.
22. Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., and Manners, J. (2009). B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38, 279-293.
23. Adamson, A., Guillemin, J. C., and Burk, P. (2015). Proton transfer reactions of hydrazine-boranes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 28, 244-249.
24. Moury, R., and Demirci, Ü. B. (2015). Hydrazine borane and hydrazinidoboranes as chemical hydrogen storage materials. *Energies*, 8, 3118-3141.
25. Gunderloy, F. C. (1968). Process for preparing hydrazine monoborane. *U.S. Patent No. 3,375,087*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
26. Brown, J. A. (1965). Process for making hydrazine diborane. *U.S. Patent No. 3,166,376*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
27. Itsuno, S., Sawada, T., Hayashi, T., and Ito, K. (1994). A new polymerization method using an amine-borane complex formation: Preparation of boron containing polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 4, 403-414.

28. Ramachandran, P. V., and Gagare, P. D. (2007). Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration. *Inorganic Chemistry*, 46, 19, 7810-7817.
29. Petit, E. and Demirci, Ü. B. (2018). Hydrogen release from aqueous hydrazine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 1261-1270.
30. Pylypko, S., Petit, E., Yot, P. G., Salles, F., Cretin, M., Miele, P., and Demirci, Ü. B. (2015). Key study on the potential of hydrazine bisborane for solid- and liquid-state chemical hydrogen storage. *Inorganic Chemistry*, 54, 4574-4583.
31. Brown, J.A. (1965). Preparation of hydrazine boranes. *U.S. Patent No: 3,166,377*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
32. Aziza, B.W., 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, 16919-16926.
33. Yurderi, M., Top, T., Bulut, A., Kanberoglu, G. S., Kaya, M. And Zahmakiran, M. (2020). Complete dehydrogenation of hydrazine borane on manganese oxide nanorod-supported Ni@Ir core-shell nanoparticles. *American Chemical Society*, 59, 14, 9728-9738.
34. Lu, Z. H., Yao, Q., Zhang, Z., Yang Y., and Chen, X. (2014). Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazine borane. *Journal of Nanomaterials Volume*, 729029, 11.
35. Karahan, S., Zahmakiran, M., and Özkar, S. (2011). Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4958-4966.
36. Tunç, N., Abay, B., and Rakap, M. (2015). Hydrogen generation from of hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized palladium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 299, 403-407.
37. Karataş, Y., Gülcan, M., and Sen, F. (2019). Catalytic methanolysis and hydrolysis of hydrazine-borane with monodisperse Ru NPs@nano-CeO₂ catalyst for hydrogen generation at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 13432-13442.
38. Yang, K., Yao, Q., Huang, W., Chen, X., and Lu, Z. H. (2017). Enhanced catalytic activity of NiM (M = Cr, Mo, W) nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane and hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 6840-6850.

39. Yao, Q., Lu, Z. H., Zhang, R., Zhang, S., Chen, X., and Jiang, H. L. (2018). A noble-metal-free nanocatalyst for highly efficient and complete hydrogen evolution from $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 4386-4393.
40. Zhang, Z., Lu, Z. H., and Chen, X. (2015). Ultrafine Ni-Pt alloy nanoparticles grown on graphene as highly efficient catalyst for complete hydrogen generation from hydrazine borane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 1255-61.
41. Çakanyıldırım, Ç., Petit, E., Demirci, Ü. B., Moury, R., Petit, J. F., Xu, Q., and Miele, P. (2012). Gain insight into the catalytic dehydrogenation of hydrazine borane in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 15983-15991.
42. Rakap, M., Abay, B., Tunç, N. (2017). Hydrolysis of ammonia borane and hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized CoPd nanoparticles for chemical hydrogen storage. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 221-232.
43. Singh, S. K., Lu, Z. H., and Xu, Q. (2011). Temperature-induced enhancement of catalytic performance in selective hydrogen generation from hydrous hydrazine with Ni-based nanocatalysts for chemical hydrogen storage. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 14, 2232-8.
44. Singh, S. K., and Xu, Q. (2009). Complete conversion of hydrous hydrazine to hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 18032-3.
45. Yao, Q., Yang, K., Nie, W., Li, Y., Lu, Z. (2020). Highly efficient hydrogen generation from hydrazine borane via a MoOx-promoted NiPd nanocatalyst. *Renewable Energy*, 147, 2024-2031.
46. Hugle, T., Kuhnelt, M. F., and Lentz, D. (2009). Hydrazine borane: A promising hydrogen storage material. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 7444-7446.
47. Karahan, S., Zahmakiran, M., and Özkar, S. (2012). Catalytic methanolysis of hydrazine borane: a new and efficient hydrogen generationsystem under mild conditions. *Dalton Transactions*, 41, 16, 4912-4918.
48. Li, L., Tan, Y., Tang, Z., Xia, G., Yuan, F., Li, Q., and Yu, X. (2014) Enhanced dehydrogenation of hydrazine bisborane for hydrogen storage. *Materials Chemistry and Physics*, 143, 1055-1060.
49. Escalona, J. T., Guillemin, J. C., Darrigan C., and Chrostowska, A. (2019). Spectroscopic studies on hydrazine-boranes: Key compounds for chemical hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry*, 123, 6003-6015.
50. Hema, M., Yelilarasi, A., Tamilselvi, P., and Anbarasan, R. (2013). Titania nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Chemical Science Transactions*, 2, 239-245.

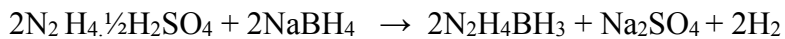
51. Bagheri, S., Julkapli, N. M., and Abd Hamid, S. B. (2014). Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The Scientific World Journal*, 727496.
52. Internet: Solvent Physical Properties. URL: <https://people.chem.umass.edu/xray/solvent.html>. Son Erişim Tarihi: 19.04.2021.
53. Skoog, D. A., and West, D. M. (1980). *Principles of Instrumental Analysis (Second Edition)*. Saunders College/HRW, Philadelphia, 850-852.
54. Wua, X., Fanb, M., Cuic, S., Tana, G., and Shen, X. (2018). Novel Na₂SO₄@SiO₂ phase change material with core-shell structures for high temperature thermal storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 178, 280-288.
55. Rohendi, D., Syarif, N., and Wati, E. K. (2019). Storage and release of hydrogen as a fuel of the fuel cell with media of NaBO₂/NaBH₄. *Earth Environmental Science*, 248.
56. Kantürk, F. A., and Pişkin, S. (2012). Mechanism for formation of NaBH₄ proposed as low-pressure process for storing hydrogen in borosilicate glass–sodium solid system: a hydrogen storage material. *Bulletin of Materials Science*, 35, 2, 203-209.
57. Chen, L., Chen, Y. (2006). Effect of additive (W, Mo, and Ru) on Ni-B amorphous alloy catalyst in hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 26, 8866-8873.
58. Dervos, C. T., Novakovic, J., and Vassiliou, P. (2004). Vacuum heat treatment of electroless Ni-B coatings. *Materials Letters*, 58, 619-623.
59. Aghazadeh, M., Barmi, A. A., Hosseinifard, M. (2012). Nanoparticulates Zr(OH)₄ and ZrO₂ prepared by low-temperature cathodic electrodeposition. *Materials Letters*, 73, 28-31.
60. Legrand, J., Taleb, A., Gota, S., Guittet, M. J., Petit, C. (2002). Synthesis and XPS Characterization of Nickel Boride Nanoparticles. *Langmuir*, 18, 4131-4137.
61. Chen, Y., and Lee, D. (2013). Selective hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene on nanosized PdNiB catalysts. *Journal of Nanoparticles*, 1.



EKLER

EK-1. HB/HBB üretmek için gerekli olan reaktif miktarları

1 g HB üretmek için gerekli olan reaktif miktarların hesabı



Reaktiflerin Molekül Ağırlıkları

	Moleküler Ağırlık (g/mol)
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	81,08
NaBH_4	37,83
$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$	45,88

$$1 \text{ g HB} = 1 \text{ g} \times \frac{\text{mol}}{45,88 \text{ g}} = 0,0218 \text{ mol}$$

1 g HB üretmek için gerekli olan reaktif miktarları,

$$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0218 \times 81,08 = 1,768 \text{ g}$$

$$\text{NaBH}_4 = 0,0218 \times 37,83 = 0,825 \text{ g}$$

1 g HBB üretmek için gerekli olan reaktif miktarların hesabı



Reaktiflerin Molekül Ağırlıkları

	Moleküler Ağırlık (g/mol)
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	130,12
NaBH_4	37,83
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{BH}_3)_2$	59,71

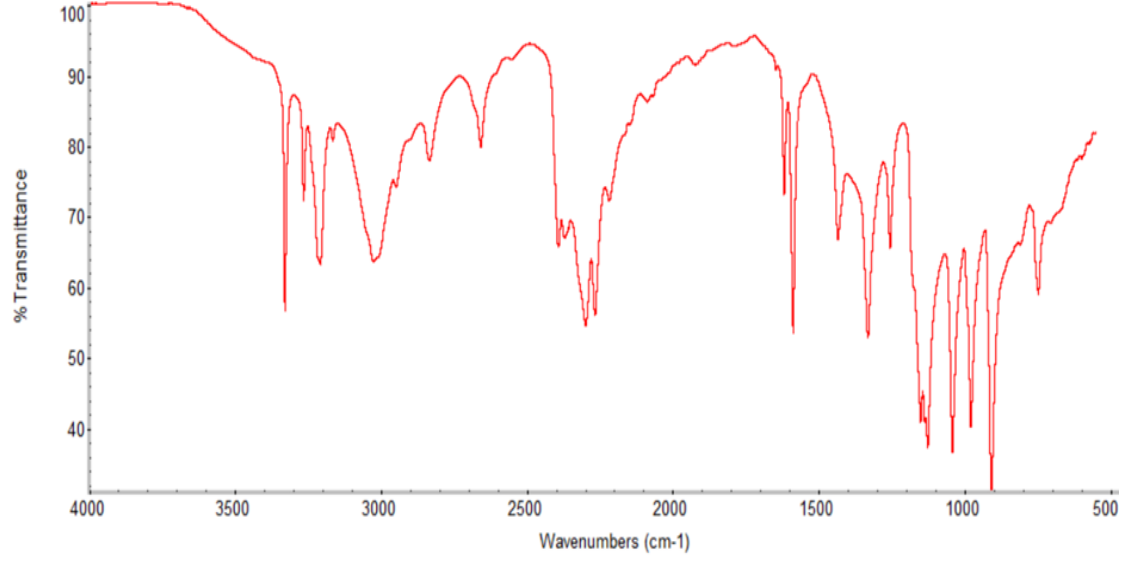
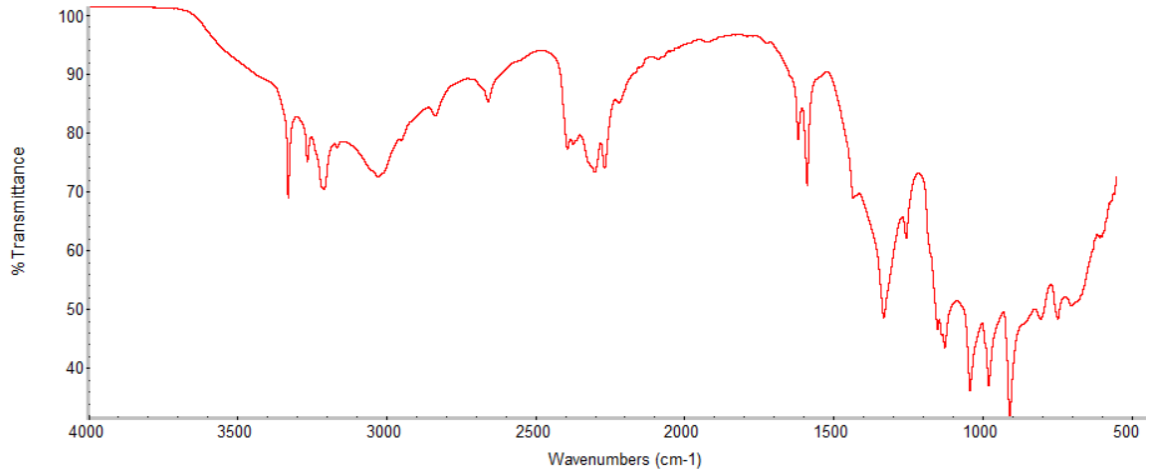
$$1 \text{ g HBB} = 1 \text{ g} \times \frac{\text{mol}}{59,71 \text{ g}} = 0,0167 \text{ mol}$$

1 g HBB üretmek için gerekli olan reaktif miktarları,

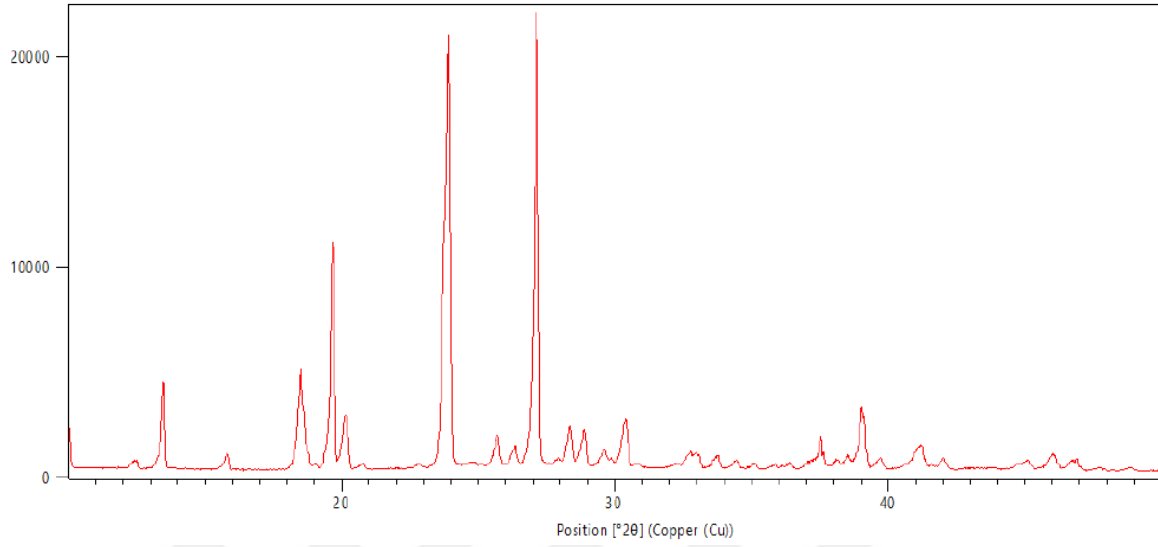
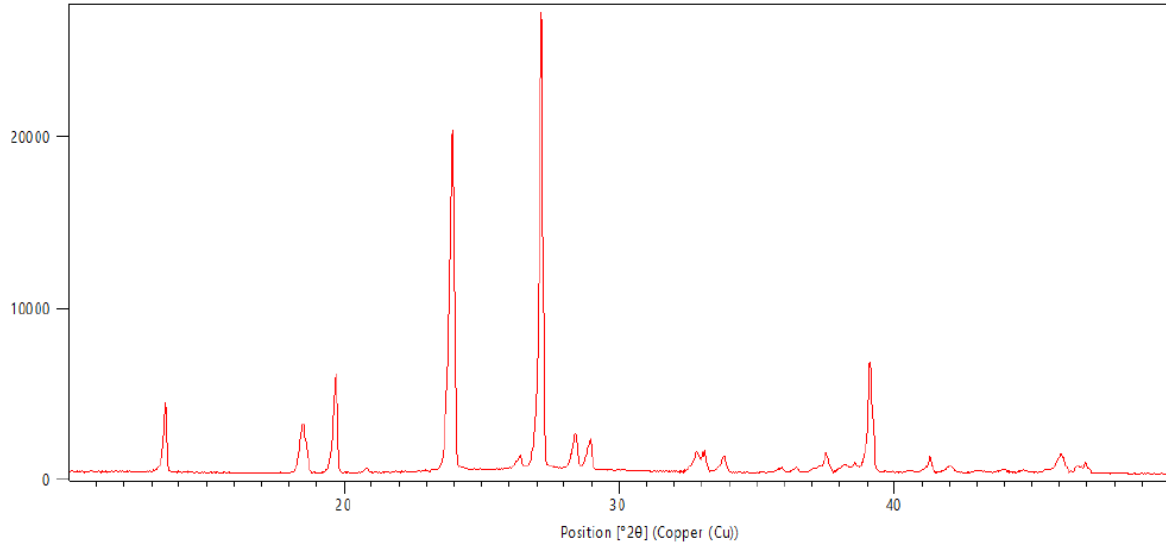
$$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0167 \times 130,12 = 2,173 \text{ g}$$

$$\text{NaBH}_4 = 0,0167 \times 2 \times 37,83 = 1,264 \text{ g}$$

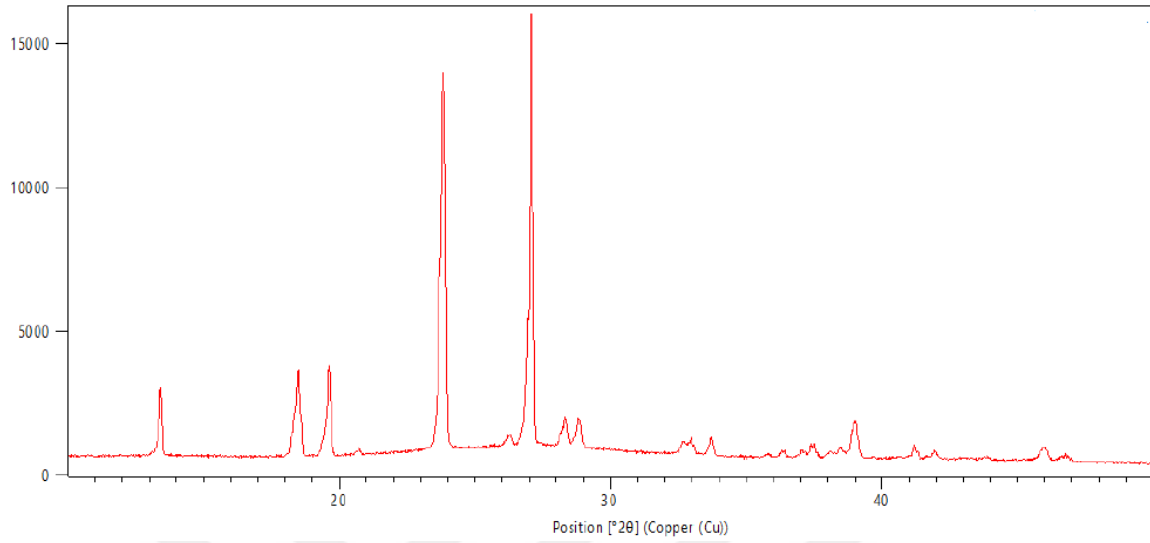
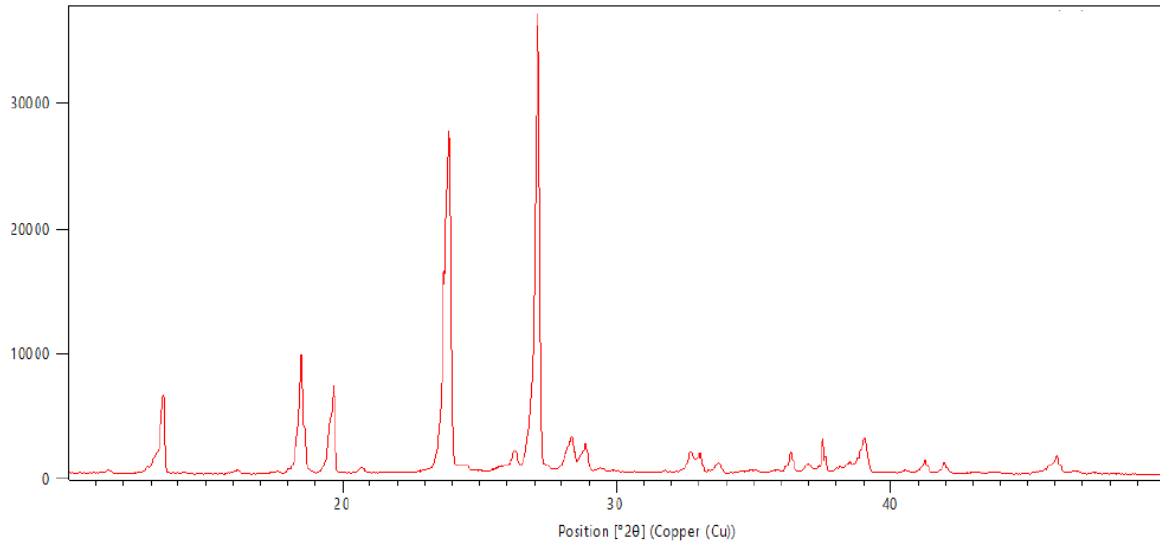
EK-2. FTIR analiz sonuçları

Şekil 2.1. T: 30 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 96 saatte sentezlenen HB FTIR analiziŞekil 2.2. T: 13 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 48 saatte sentezlenen HB FTIR analizi

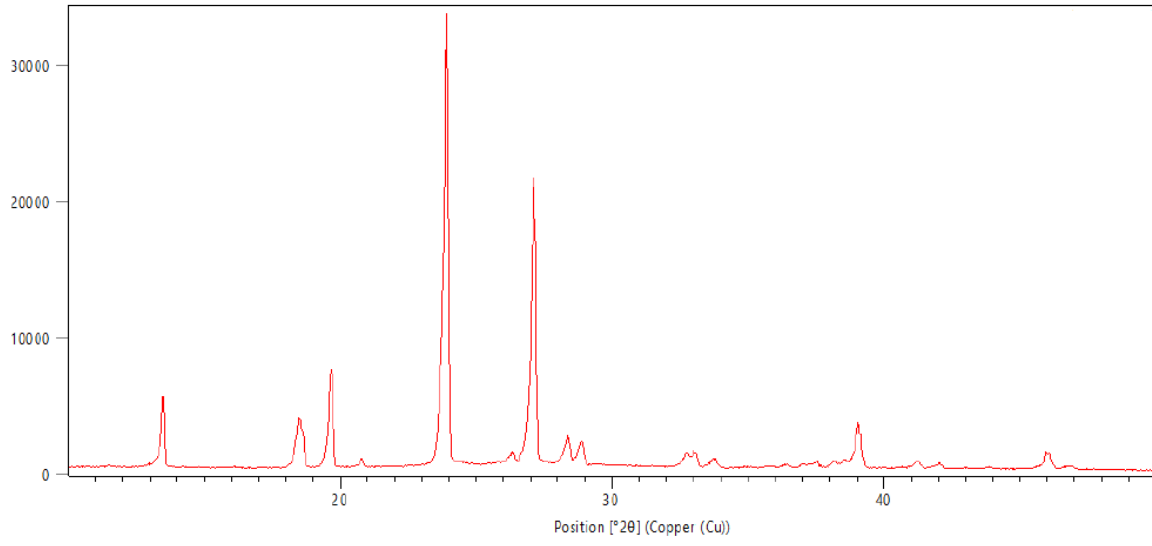
EK-3. XRD analiz sonuçları

Şekil 3.1. T: 30 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 24 saatte sentezlenen HB XRD analiziŞekil 3.2. T: 30 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 48 saatte sentezlenen HB XRD analizi

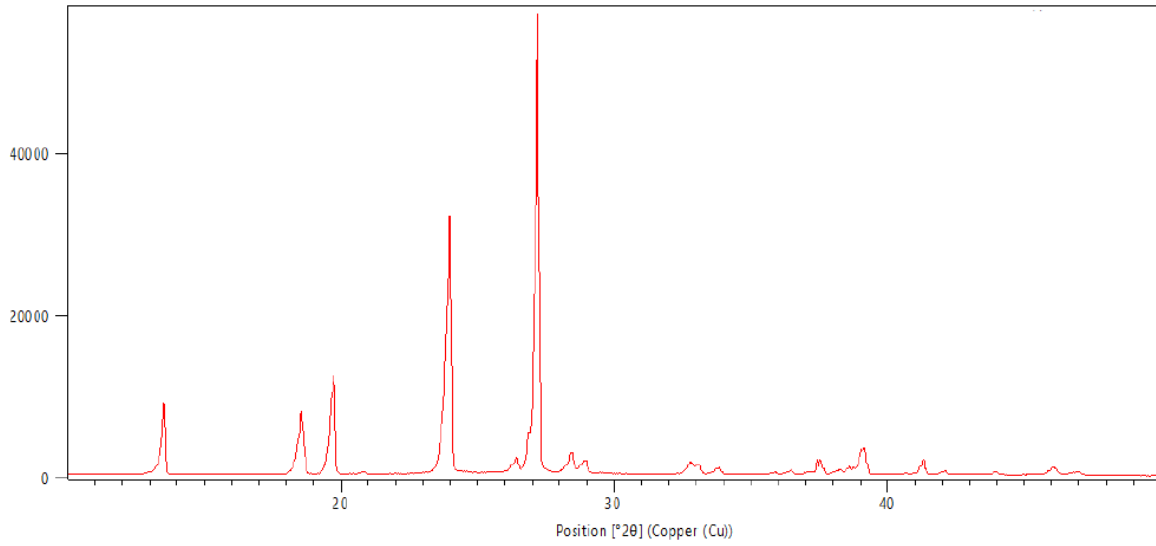
EK-3. (devam) XRD analiz sonuçları

Şekil 3.3. T: 30 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 72 saatte sentezlenen HB XRD analiziŞekil 3.4. T: 30 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 96 saatte sentezlenen HB XRD analizi

EK-3. (devam) XRD analiz sonuçları

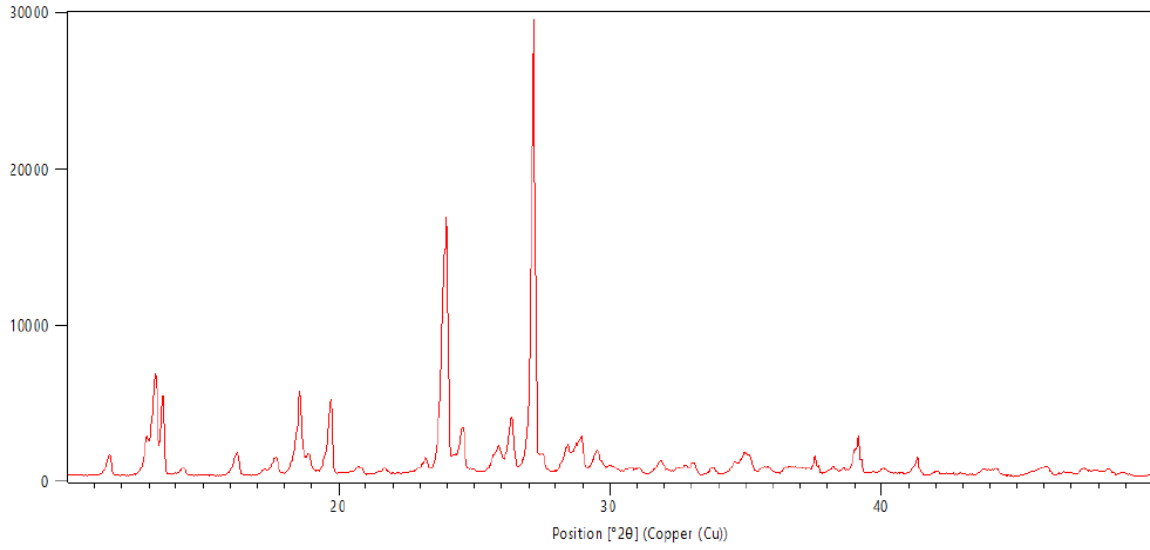


Şekil 3.5. T: 40 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 48 saatte sentezlenen HB XRD analizi

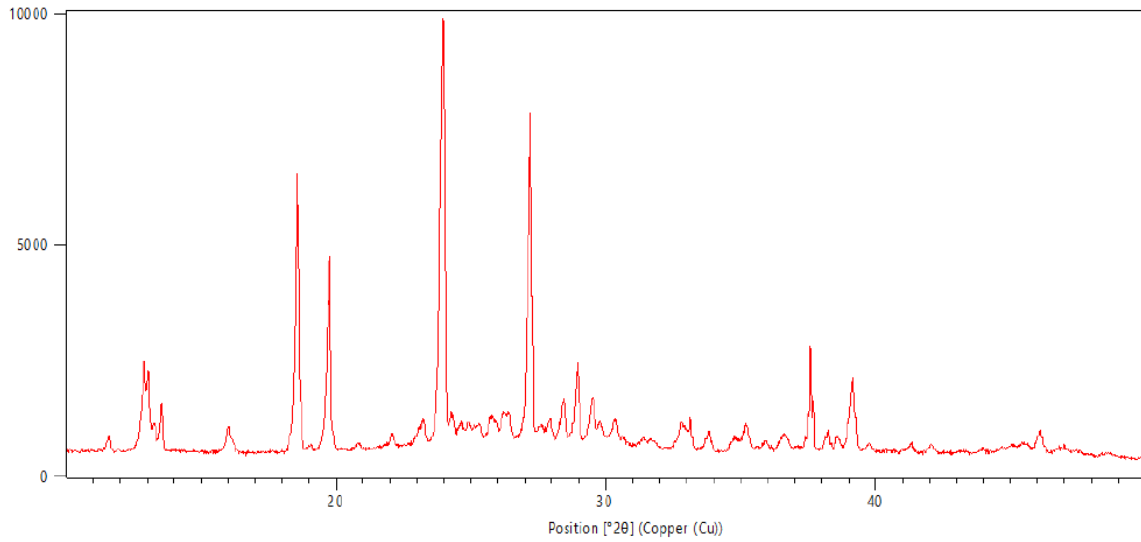


Şekil 3.6. T: 23 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=0,9$) ve 24 saatte sentezlenen HB XRD analizi

EK-3. (devam) XRD analiz sonuçları

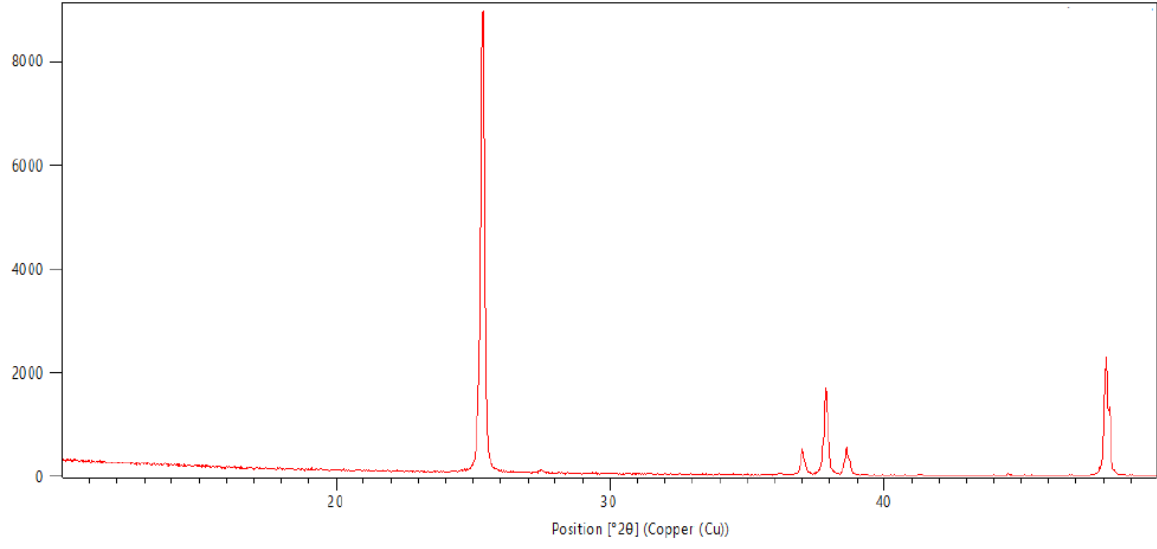


Şekil 3.7. T: 23 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1,1$) ve 72 saatte TiO_2 katalizörü kullanılarak sentezlenen HB XRD analizi



Şekil 3.8. T: 40 °C, ($n_{\text{HHS}}/n_{\text{NaBH}_4}=1,1$) ve 24 saatte TiO_2 katalizörü kullanılarak sentezlenen HB XRD analizi

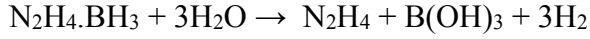
EK-3. (devam) XRD analiz sonuçları



Şekil 3.9. Sentezlenen Ru/TiO₂ katalizörünün XRD analizi

EK-4. Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmi

Hidrazin borandan teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmi



HB'nin başlangıçtaki mol miktarından yola çıkarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarı, $P.V = n.R.T$ formülünden hesaplanmıştır. Üretilecek teorik H_2 hacmi için örnek hesaplama aşağıda yer almaktadır:

Atmosfer basıncı: 0,98 atm

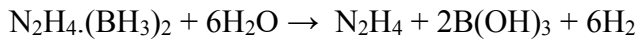
İdeal gaz sabiti (R): 0,082057 atm.L/mol.K

Kullanılan HB miktarı: 0,0185 g

$$0,98 \times V_{\text{H}_2} = 3 \times \frac{0,0185}{45,88} \times 0,082057 \times 298$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,0302 \text{ L} = 30,2 \text{ mL}$$

Hidrazin bisborandan teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmi



HBB'nin başlangıçtaki mol miktarından yola çıkarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarı, $P.V = n.R.T$ formülünden hesaplanmıştır. Üretilecek teorik H_2 hacmi için örnek hesaplama aşağıda yer almaktadır:

Atmosfer basıncı: 0,98 atm

İdeal gaz sabiti (R): 0,082057 atm.L /mol.K

Kullanılan HBB miktarı: 0,0185 g

$$0,98 \times V_{\text{H}_2} = 6 \times \frac{0,0185}{59,71} \times 0,082057 \times 298$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,0464 \text{ L} = 46,4 \text{ mL}$$

EK-5. Aktivasyon enerjisi, reaksiyon entalpisi ve entropi değerlerinin hesaplanması

HB'nın Pd-Ni/B katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu için kinetik parametrelerin hesaplanması

Arrhenius Denklemi: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Arrhenius eşitliğinden $\ln k$ değerlerine karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden $(-E_a/R)$ aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

$\ln k$	$1/T$
-11,513	0,0033
-9,567	0,00319
-9,2103	0,0031
-8,1117	0,003

Şekil 9.39'daki doğru denkleminde $y = -10704 x + 24,102$

$$E_a = -(-10704) \times 8,314$$

$$E_a = 88993 \text{ J/mol} = 89 \text{ kJ/mol}$$

Ayrıca, reaksiyon entalpisi ve entropisi ise Eyring denkleminde hesaplanmıştır.

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

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

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

Eyring denkleminde $\ln(k/T)$ değerlerine karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden $(-\Delta H/R)$ reaksiyon entalpisi ve entropisi hesaplanmaktadır.

$\ln (k/T)$	$1/T$
-17,227	0,0033
-15,313	0,00319
-14,988	0,0031
-13,92	0,003

Şekil 9.40'daki doğru denkleminde $y = -10387 x + 17,341$

$$\Delta H = -(-10387) \times 8,314$$

$$\Delta H = 86358 \text{ J/mol} = 86,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = (17,341 - 23,76) \times 8,314$$

$$\Delta S = -53,4 \text{ J/mol.K}$$

HBB'nın Pd-Ni/B katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu için kinetik parametrelerin hesaplanması

Arrhenius eşitliğinden $\ln k$ değerlerine karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden $(-E_a/R)$ aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

$\ln k$	$1/T$
-12,206	0,0033
-9,9035	0,00319
-9,4335	0,0031
-8,5172	0,003

Şekil 9.42'deki doğru denkleminde $y = -11723 x + 26,895$

$$E_a = -(-11723) \times 8,314$$

$$E_a = 97465 \text{ J/mol} = 97,5 \text{ kJ/mol}$$

$\ln (k/T)$	$1/T$
-17,92	0,0033
-15,65	0,00319
-15,211	0,0031
-14,325	0,003

Şekil 9.43'teki doğru denkleminde $y = -11405 x + 20,134$

$$\Delta H = -(-11405) \times 8,314$$

$$\Delta H = 94821 \text{ J/mol} = 94,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = (20,134 - 23,76) \times 8,314$$

$$\Delta S = -30,15 \text{ J/mol.K}$$





GAZİ GELECEKTİR..