

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

**AMONYUM BORAN ÜRETİMİ
VE
OPTİMUM ÜRETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

VERDA İMAMOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMONYUM BORAN ÜRETİMİ
VE
OPTİMUM ÜRETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Verda İMAMOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 26.12.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'in 2012.0324 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Günümüzde fosil yakıt kaynaklarının azalması ve artan enerji talepleri nedeniyle alternatif kaynaklar araştırılmaktadır. Çevre dostu bir yakıt olarak hidrojen fosil yakıtların yerini alabilecek en iyi alternatif çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaştırılabilmesi için depolamada aşılması gereken bazı durumlar mevcuttur. Son yıllarda yapılan çalışmalar, ağı. %19.6 hidrojen depolama kapasitesine sahip olan amonyum boran üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu tez çalışmasında, amonyum boran (NH_3BH_3) üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimi etkileyen parametreler incelenerek optimum üretim koşulları belirlenmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Kendisi ile çalışmak benim için önemli bir deneyim olmuştur. Çalışmalarımda bana sağladığı imkanların yanı sıra, teşvik ve yoğun ilgisiyle mükemmel bir yol gösterici olmuştur.

Tez çalışmalarımın her aşamasındaki yardımlarından dolayı "Hidrojen Depolama İçin Amonyum Boran Üretimi ve Proses Optimizasyonu" adlı BOREN projesi çalışma grubunda yer alan Doç. Dr. Mehmet Burçin PİŞKİN, Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Dr. Müge SARI YILMAZ, Dr. A. Seyhun KIPÇAK, Arş. Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR ve Kimya Yük. Müh. Bilge COŞKUNER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarında maddi destek sağlayan Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'e (2012.Ç0324) teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaşantımın her safhasında olduğu gibi, öğretim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme ve her zaman yanımda olan arkadaşlarıma sevgi ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Aralık, 2013

Verda İMAMOĞLU

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|-------|
| SİMGE LİSTESİ..... | vii |
| KISALTMA LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | x |
| ÇİZELGE LİSTESİ | xii |
| ÖZET | xiii |
| ABSTRACT..... | xiv |
| BÖLÜM 1 | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı | 2 |
| 1.3 Hipotez | 3 |
| BÖLÜM 2 | |
| HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ VE ÖZELLİKLERİ | 4 |
| 2.1 Hidrojen Elementi | 4 |
| 2.1.1 Hirojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri | 6 |
| 2.1.2 Hidrojen enerjisi sistemi | 7 |
| 2.1.3 Çevresel uygunluk ve ekonomik faktörler | 11 |
| 2.2 Hidrojen Üretimi | 11 |
| 2.3 Hidrojenin Depolanması | 16 |
| 2.4 Yakıt Pili Uygulamaları | 21 |
| BÖLÜM 3 | |
| HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN BOR-AZOT BİLEŞİKLERİ | 26 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Bor Esaslı Kimyasal Hidrojen Depolama Malzemeleri | 26 |
| 3.1.1 | Bor ile hidrojen depolama yöntemleri | 30 |
| 3.1.2 | Bor nitrit nanoyapıları | 32 |
| 3.2 | Amin-Boran Bileşikleri..... | 33 |
| 3.2.1 | Organikamin-boran kompleksleri | 33 |
| 3.2.2 | Amino-boranlar | 35 |
| 3.2.3 | Borazinler..... | 37 |
| 3.3 | Bor Azot Bileşiklerinin Kimyasal Özellikleri..... | 38 |
| 3.4 | Bor Azot Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri..... | 39 |
| 3.4.1 | Bor-azot bileşiklerinin hidrolizi | 39 |
| 3.4.2 | Bor-azot bileşiklerinin termolizi..... | 41 |
| 3.4.3 | Bor-azot bileşiklerinin halojenleme reaksiyonları | 42 |
| 3.4.4 | Bor-azot bileşiklerinin indirgeme reaksiyonları | 43 |
| 3.4.5 | Aminoborhidrür reaktifleri | 44 |
| 3.4.6 | Lewis-Baz değişimi | 44 |
| 3.5 | Endüstriyel Uygulamalar | 45 |

BÖLÜM 4

| | | |
|--|--|----|
| AMONYUM BORAN (NH_3BH_3) VE GENEL ÖZELLİKLERİ..... | 46 | |
| 4.1 | Amonyum Boran'ın Güvenlik Koşulları | 47 |
| 4.2 | Amonyum Boran'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri..... | 49 |
| 4.3 | Amonyum Boran'ın Üretim Prosesleri | 51 |
| 4.4 | Amonyum Boran'ın Hidrolizi..... | 52 |
| 4.5 | Amonyum Boran'ın Termolizi | 57 |
| 4.6 | Amonyum Boran ve Yakıt Pili Uygulamaları | 60 |

BÖLÜM 5

| | | |
|---------------------------------------|---|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR | 62 | |
| 5.1 | Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler | 62 |
| 5.2 | Ekipmanlar | 63 |
| 5.3 | DeneySEL Yöntem | 63 |
| 5.3.1 | Amonyum-Boran üretim prosesi..... | 63 |
| 5.3.2 | Üretilen amonyum-boranın yapısal karakterizasyonu | 68 |
| 5.3.2.1 | X-Işını difraksiyonu (XRD)..... | 68 |
| 5.3.2.2 | Fourier transformer infrared spektroskopisi (FT-IR) | 68 |
| 5.3.2.3 | Raman spektroskopisi (RS) | 68 |
| 5.3.2.4 | Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)..... | 70 |
| 5.3.2.5 | Elementel analiz (EA)..... | 70 |
| 5.4 | DeneySEL Sonuçlar | 70 |
| 5.4.1 | Referans amonyum-boranın karakterizasyonu..... | 70 |
| 5.4.2 | Optimum proses parametrelerinin belirlenmesi..... | 73 |
| 5.4.2.1 | N-H kaynağının belirlenmesi | 73 |
| 5.4.2.2 | Sıcaklık ve sürenin belirlenmesi..... | 76 |
| 5.4.2.3 | NaBH_4 girdi oranının belirlenmesi | 82 |
| 5.4.2.4 | Amonyum tuzu girdi oranının belirlenmesi..... | 84 |

| | |
|---|----|
| 5.4.2.5 THF miktarının belirlenmesi | 87 |
| 5.4.3 Amonyum boranın optimum üretim koşulları..... | 90 |

BÖLÜM 6

| | |
|-------------------------|-----|
| SONUÇ VE ÖNERİLER | 95 |
| KAYNAKLAR | 97 |
| ÖZGEÇMİŞ | 103 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|-----------|-------------------------------------|
| 2θ | Difraksiyon açısı |
| Å | Angström |
| d | Kristal düzlemler arasındaki mesafe |
| ECU | Avrupa Para Birimi |
| GWh | Gigawattsaat |
| kg | kilogram |
| lt | litre |
| Mtep | Milyon ton petrol eşdeğeri |
| MW | Megawatt |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|-------------|--|
| AB | Amonyum Boran |
| DTA-TG | Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spektrofotometre |
| IEA-HIA | Uluslararası Enerji Ajansı |
| IHEA | Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği |
| SBH | Sodyum Bor Hidrür |
| THEME | Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı |
| THF | Tetrahidrofuran |
| UNIDO-ICHET | Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi |
| WHEC | Dünya Hidrojen Enerjisi Birliği Konferansı |
| XRD | X-Işını Difraktometresi |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa |
|-------------|---|
| Şekil 2. 1 | Hidrojen üretim kaynakları 14 |
| Şekil 2. 2 | Yakıt pillerinin çalışma prensipleri 24 |
| Şekil 2. 3 | Yakıt pillerinin verimliliği..... 25 |
| Şekil 2. 4 | Yakıt pilleri ile diğer enerji kaynaklarının atık gaz karşılaştırılması..... 25 |
| Şekil 3.1 | NaBH ₄ kristalleri 28 |
| Şekil 3. 2 | Diboranın kimyasal yapısı 33 |
| Şekil 4. 1 | Katı halde NH ₃ BH ₃ 'ün kimyasal yapısı..... 49 |
| Şekil 5. 1 | NH ₃ BH ₃ üretim prosesi akım şeması 64 |
| Şekil 5. 2 | NH ₃ BH ₃ üretim prosesi şematik deney düzeneği..... 65 |
| Şekil 5. 3 | Kristalizasyon sonrası NH ₃ BH ₃ numuneleri 66 |
| Şekil 5. 4 | Tekrar kristallendirme sonrası NH ₃ BH ₃ numuneleri 67 |
| Şekil 5. 5 | Öğütme sonrası NH ₃ BH ₃ numuneleri 67 |
| Şekil 5. 6 | Analizlerde kullanılan XRD cihazı 68 |
| Şekil 5. 7 | Analizlerde kullanılan FT-IR cihazı..... 69 |
| Şekil 5. 8 | Analizler kullanılan RAMAN cihazı 69 |
| Şekil 5. 9 | Referans NH ₃ BH ₃ 'ün XRD patterni 70 |
| Şekil 5. 10 | Referans NH ₃ BH ₃ 'ün FT-IR spektrumu 71 |
| Şekil 5. 11 | Referans NH ₃ BH ₃ 'ün RAMAN spektrumu 71 |
| Şekil 5. 12 | Referans NH ₃ BH ₃ 'ün NMR spektrumları (a) ¹¹ B ve (b) ¹ H..... 72 |
| Şekil 5. 13 | Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları..... 73 |
| Şekil 5. 14 | Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin RAMAN analiz sonuçları..... 74 |
| Şekil 5. 15 | Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin XRD analiz sonuçları..... 75 |
| Şekil 5. 16 | Farklı N-H kaynaklarından NH ₃ BH ₃ üretim verimleri 75 |
| Şekil 5. 17 | 20, 30 ve 40°C'de farklı sürelerde üretilen NH ₃ BH ₃ 'ün FT-IR analiz sonuçları..... 77 |
| Şekil 5. 18 | 20, 30 ve 40°C'de farklı sürelerde üretilen NH ₃ BH ₃ 'ün RAMAN analiz sonuçları..... 78 |
| Şekil 5. 19 | 20, 30 ve 40°C'de farklı sürelerde üretilen NH ₃ BH ₃ 'ün XRD analiz sonuçları..... 79 |
| Şekil 5. 20 | Farklı sıcaklık ve sürelerde NH ₃ BH ₃ üretim verimleri..... 81 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 5. 21 | Farklı NaBH ₄ (%) girdi fazlası ile üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları | 82 |
| Şekil 5. 22 | Farklı NaBH ₄ (%) girdi fazlası ile üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin RAMAN analiz sonuçları..... | 83 |
| Şekil 5. 23 | Farklı NaBH ₄ (%) girdi fazlası ile üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin XRD analiz sonuçları..... | 83 |
| Şekil 5. 24 | Farklı NaBH ₄ (%) girdi fazlası ile NH ₃ BH ₃ üretim verimleri..... | 84 |
| Şekil 5. 25 | Farklı (NH ₄) ₂ SO ₄ (%) girdi fazlası ile üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları | 83 |
| Şekil 5. 26 | Farklı (NH ₄) ₂ SO ₄ (%) girdi fazlası ile üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin RAMAN analiz sonuçları..... | 83 |
| Şekil 5. 27 | Farklı (NH ₄) ₂ SO ₄ (%) girdi fazlası ile üretilen NH ₃ BH ₃ numunelerinin XRD analiz sonuçları | 86 |
| Şekil 5. 28 | Farklı (NH ₄) ₂ SO ₄ (%) girdi fazlası ile NH ₃ BH ₃ üretim verimleri | 87 |
| Şekil 5. 29 | Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH ₃ BH ₃ 'ün FT-IR analiz sonuçları..... | 88 |
| Şekil 5. 30 | Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH ₃ BH ₃ 'ün RAMAN analiz sonuçları..... | 88 |
| Şekil 5. 31 | Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH ₃ BH ₃ 'ün XRD analiz sonuçları..... | 89 |
| Şekil 5. 32 | Farklı THF miktarı ile NH ₃ BH ₃ üretim verimleri..... | 90 |
| Şekil 5. 33 | Optimum verimli NH ₃ BH ₃ XRD patterni | 91 |
| Şekil 5. 34 | Optimum verimli NH ₃ BH ₃ FT-IR spektrumu | 91 |
| Şekil 5. 35 | Optimum verimli NH ₃ BH ₃ RAMAN spektrumu | 92 |
| Şekil 5. 36 | NH ₃ BH ₃ 'e ait ¹¹ B (a) ve ¹ H (b) NMR spektrumları | 94 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | Sayfa |
|--------------|--|
| Çizelge 2. 1 | Hidrojenin temel, kimyasal ve fiziksel özellikleri 7 |
| Çizelge 2. 2 | Bazı bor bileşiklerinin hidrojen depolama özellikleri 20 |
| Çizelge 2.3 | Yakıt pillerinin çeşitleri 22 |
| Çizelge 2. 4 | Yakıt pillerinin genel özellikleri..... 23 |
| Çizelge 2. 5 | Yakıt pillerinin kimyasal tepkimeleri 24 |
| Çizelge 3.1 | Bazı bor bileşiklerinin reaksiyonları..... 29 |
| Çizelge 3. 2 | Bazı bileşiklerin hidrojen içerikleri 30 |
| Çizelge 3. 3 | Boron öncüleri kullanılarak alkilamin-boran komplekslerinin sentezi.... 34 |
| Çizelge 3. 4 | Bazı basit B-N-H kimyasalları için fiziksel sabitler 39 |
| Çizelge 3. 5 | Boron öncüleri kullanılarak alkilamin-boran komplekslerinin sentezi.... 45 |
| Çizelge 4. 1 | Amonyum boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 49 |
| Çizelge 4. 2 | Amonyum boranın genel kullanım alanları 50 |
| Çizelge 5. 1 | Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde ve kimyasal malzemelerin özellikleri..... 62 |
| Çizelge 5. 2 | Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar ve kullanım yerleri 63 |
| Çizelge 5. 3 | Optimum verimli NH_3BH_3 'ün XRD analiz sonuçları 91 |
| Çizelge 5. 4 | Optimum verimli NH_3BH_3 'ün FT-IR analiz sonuçları 92 |
| Çizelge 5. 5 | Optimum verimli NH_3BH_3 'ün RAMAN analiz sonuçları 93 |
| Çizelge 5. 6 | Optimum verimli NH_3BH_3 'ün ppm değerleri 95 |

**AMONYUM BORAN ÜRETİMİ VE OPTİMUM ÜRETİM PARAMETRELERİNİN
BELİRLENMESİ**

Verda İMAMOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Günümüzde kullanılan enerji kaynakları, fosil yakıtlardır. Ancak, bu yakıtların zamanla tükenmesi nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. İdeal bir yakıtta olması gereken tüm özelliklere sahip olan hidrojen, geleceğin yakıtı olarak düşünülmektedir.

Hidrojenin günlük yaşamda yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için etkin ve güvenli bir şekilde depolanması gerekmektedir. Bu nedenle, farklı hidrojen depolama yöntemlerinin geliştirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Hidrojen, özellikle bor mineralleri ve bileşiklerinde yüksek verimle ve daha güvenli depolanabilmesi sebebiyle araştırma-geliştirme çalışmalarının odağı haline gelmiştir.

Amonyum boran (NH_3BH_3), %19.6 ağırlık hidrojen depolama kapasitesiyle umut vadeden geleceğin geleceğin kimyasal hidrojen depolama ortamı olarak dikkat çekmektedir. NH_3BH_3 'ün üretiminin ve optimum üretim parametrelerinin belirlenmesinin amaçlandığı tez çalışması sonucunda; %92 verimle, %98 saflıkta NH_3BH_3 üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amonyum boran, hidrojen enerjisi, hidrojen depolama, yakıt pilleri.

**PRODUCTION OF AMMONIA BORANE AND DETERMINATION OF OPTIMUM
PRODUCTION PARAMETERS**

Verda İMAMOĞLU

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Recently, fossil fuels are used as energy sources. But these fuels are exhausting and they damage the environment. For this reason, new energy sources are needed. Hydrogen, possessing all properties of an ideal fuel, is a good candidate for being future's fuel.

However, hydrogen needs to be stored effectively and reliably for a wide-spread use in the daily life. For this reason, it is necessary to develop different hydrogen storage methods. Researches and developments focused on boron mineral and compounds due to can be effectively and more safely storage of hydrogen especially.

Ammonia borane (NH_3BH_3), which has a hydrogen capacity of 19.6% (wt.), has made itself an attractive candidate for chemical hydrogen storage application. Aim of the thesis is production of NH_3BH_3 and determination of optimum production parameters. As a conclusion of experimental studies, 98% purity of NH_3BH_3 was produced with an excellent yield as 92%.

Keywords: Ammonia borane, hydrogen energy, hydrogen storage, fuel cells.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Hidrokarbon yakıtlarının zamanla azalması ve ileride ihtiyaca cevap veremeyebilir düşüncesi ve bu yakıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan yanmamış hidrokarbon, koku, CO ve sera etkisi yapan CO₂ gibi zehirli atıkların çevre kirliliği ile ekolojik dengeyi bozarak insan sağlığına verdiği zararlar göz önünde tutulduğunda; gelecekte çevre ve enerji sorunlarını aşacak alternatif enerji kaynakları araştırılmakta ve H₂'nin enerji olarak kullanımıyla ilgili teknolojiler geliştirilmektedir. H₂ gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. H₂ yakıtlı araçlarda istenilen öncelikli teknik özellik, güvenli üretim, taşınma ve yeterli miktarda H₂ gazı depolayabilmedir. Metal/kompleks hidritler, metal nitrit ve imidler, karbon nantüpler, titanyum dioksit nanotüpler ve metal organik kafesler gibi birçok katı malzeme hidrojen depolama için göz önünde tutulmaktadır [1].

Hidrojen, kirlenici emisyonu olmadan sadece doğal gazlar çıkararak pek çok yolla üretilebilmekte ve maliyeti de gelişen teknoloji ile rekabet halinde olmaktadır. H₂ enerjiyi, kilometrelerce hiç kayıp olmadan ve sadece küçük bir pompalama enerjisi ile taşıyabilmektedir. Alışlagelmiş depolama sistemleri yüksek basınçlı tanklar ve yalıtılmış sıvı hidrojen sistemlerinden meydana gelmektedir. Bir geleneksel yöntem de hidrojenin hidrokarbonlar içinde depolanmasıdır ama bu karbondioksit emisyonuna neden olmaktadır. Elektrokimyasal bataryalar içinde metal hidritlerin kullanılması eski ve hızlı bir şekilde ilerleme kaydeden bir metot olarak görülmektedir. Bunlar ufak basınç değişimleri ile hidrojeni absorplama ve desorplama kabiliyetine sahiptir. Yeni bir metot

yapılarındaki gaz depolama özelliği ile bilinen karbon ve bor nitrit nanotüpleri gibi nano yapıdaki materyallerin kullanılmasıdır [1].

Mobil ve hareket halindeki uygulamalar için kritik hidrojen depolama problemini gözönüne alınırsa, kimyasal metotlar kolay depolama ile ilgili durumlarda yüksek enerji sağlamaktadır. Amonyum boran (NH_3BH_3), ağırlıkça %19.6'lık hidrojen içeriği ile bu yöntemler için en uygun adaylardan biridir. NH_3BH_3 yakıt hücresi uygulamaları için mükemmel bir kaynaktır ve maliyetine rağmen hala aktif olarak takip edilmektedir. NH_3BH_3 toksik olmayan, çevreye duyarlı ve kararlı bir materyaldir ve hidrojen kaybı olmadan güvenle taşınabilmektedir. NH_3BH_3 sentetik organik kimya uygulamaları için de oldukça önemlidir. Buna karşın NH_3BH_3 sodyum borhidürden (NaBH_4) daha pahalıdır. Bu bileşiklerden herhangi birinin kullanımı için beklentiler, tüketici marketleri için araçlarda veya taşınabilir elektronik aletlerde kullanımı, yenilenebilirlik yolundaki ilerlemelerine bağlıdır. Şimdilerde, NH_3BH_3 ve NaBH_4 özel enerji gereksiniminin sıklıkla maliyete üstün geldiği askeri ve uzay uygulamalarında kullanılabilmektedir. Hidrojen NH_3BH_3 'den piroliz veya hidroliz yolu ile serbest bırakılabilmektedir. Bunların dışında, hidrazin (N_2H_4), ağırlıkça % 12.6'lık hidrojen kapasitesi ile diğer potansiyel hidrojen taşıyıcılar olarak görülmektedir [2].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; ağırlıkça %19.6 hidrojen depolama kapasitesine sahip olan NH_3BH_3 bileşiğinin üretilmesi ve optimum üretim parametrelerinin belirlenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda NH_3BH_3 üretim parametreleri araştırılmıştır. Çalışmalar kapsamında NH_3BH_3 üretimi; manyetik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak farklı sıcaklık (20, 30 ve 40°C) ve sürelerde (30-130 dk.) deneysel çalışmalar yapılarak optimum sıcaklık ve süre belirlenmiştir. Üretimler farklı N-H kaynağı ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4CO_3 , NH_4Cl), sıcaklık (20, 30 ve 40 °C), süre (30-130 dk.), çözücü miktarı (50-200 ml) ve stokiometrik ve aşırı girdi oranlarında gerçekleştirilerek optimum üretim koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında NH_3BH_3 üretimi, manyetik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretimler, farklı NH kaynağı ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4CO_3 , NH_4Cl), sıcaklık ($20-40^\circ\text{C}$), süre (30-130 dk.), çözücü miktarı (50-200 ml) ve girdi oranlarında (stokiyometrik oran ve fazlası) gerçekleştirilerek proses optimizasyonu yapılmıştır.

Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan deneyler sonucunda, optimum sıcaklık ve süre; 40°C ve 120 dk olarak belirlenmiştir. N-H kaynağı için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en uygun N-H kaynağı; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ olarak bulunmuştur.

Belirlenen koşullar (40°C , 120 dk.) kullanılarak, kullanılan hammaddelerin optimum girdi oranlarının belirlenmesi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu; girdi oranı (%ağ.): NaBH_4 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=0.61$ ve toplam girdi (mol): THF (lt) oranı: 0.24 olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışması neticesinde, optimum koşullarda maksimum %92 verimle NH_3BH_3 üretimi gerçekleştirildiği sonucunda varılmıştır. Yapısal karakterizasyonu (XRD, FT-IR, RAMAN, Elementel analiz ve NMR) analizleri sonucunda elde edilen ürünün, referans NH_3BH_3 ile aynı karakteristik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ürün %98 saflıkta olup, H_2 depolama için uygun bir ürün olduğu sonucuna varılmıştır.

HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Hidrojen Elementi

Hidrojen (Yunanca: *ύδρογόνο* = *su yapan*; anlamına gelen), element sembolü H olan, 1 atom numaralı kimyasal elementtir. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı biatomik gazdır. 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif elementtir. Periyodik cetvelde sol üst köşede yer almaktadır [1].

Hidrojenin en yaygın doğal izotopu, nötronsuz protiyumdur. H₂, pek çok elementle bileşik verebilir, suda ve pek çok organik molekülde bulunmaktadır. Suda çözünen moleküller arasındaki asit-baz tepkimelerinde önemli rol oynar. Schrödinger denkleminin analitik olarak çözülebildiği tek nötral molekül olduğu için, hidrojen atomunun enerji basamakları ve bağ özellikleri kuantum mekaniğinin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır [1].

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır [1].

Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağını oluşturmaktadır. -252.77°C'da sıvı hale getirilebilmektedir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadar olmaktadır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji

içeriğine sahip olmaktadır. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğalgaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir [1].

Hidrojen gazı, yapay olarak ilk defa T. Von Hohenheim (ayrıca Paracelsus, 1493 - 1521, olarak da bilinir) tarafından güçlü asitlerle metallerin karıştırarak elde etmiştir. Bu kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen bu yanıcı gazın yeni bir element olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında hidrojen Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu üretilerek yeniden keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish metal asit reaksiyonuyla elde edilen, havada yanan, yandığı zaman su açığa çıkararak hidrojenin ayrı bir element olduğunun farkına varmıştır. Cavendish'in hidrojenle tanışması cıva ve asitlerle yaptığı deneyler zamanında olmuştur. Başlangıçta hidrojenin cıvayı oluşturan birimlerden biri olduğunu, cıvanın asitle reaksiyonundan ortaya çıktığını düşünmüş, buna rağmen hidrojenin pek çok önemli özelliğini gerçekçi şekilde tasvir edebilmiştir. 1783'te Antoine Lavoiser Laplace ile Cavendish'in bulduklarını tekrarlarak, yandığı zaman su üreten bu gaza hidrojen adını vermiştir. Hidrojenin ilk kullanım yerlerinden biri balonlar ve daha sonraları zeplinlerdir. Bu amaçlar için hidrojen metalik demir ve sülfürik asidin reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. Hidrojen Hindenburg adlı, havada yanarak yok olan zeplinde kullanılmıştır. Balonlarda daha sonraları oldukça patlayıcı olan hidrojenin yerine inert helyum kullanılmıştır [1], [2].

H₂ evrende atomik ya da plazma halinde bulunur. Plazma hali atomik halinden oldukça farklıdır. Bu halde hidrojen elektronu ve protonu bağlı değildir ve bu oldukça yüksek elektrik iletkenliği ve ışık yayılımına (güneş ve diğer yıldızlar ışık yayar) sahiptir. Yüklü partiküller elektrik ve manyetik alanlarda oldukça etkilenmektedirler. Mesela, güneş rüzgarında dünyanın magnetosferi ile etkileşerek Birkeland akımları ve auroraya yol açarlar. Uzayda hidrojen nötral atomik halde bulunmaktadır. Elementel hidrojen dünyada az bulunur. Endüstride metan gibi hidrokarbonlardan üretilmediği gibi, pahalı olsa da suyun elektrolizinden de üretilmektedir [1].

Normal şartlar altında hidrojen biatomik gaz (H₂) halinde bulunmaktadır. Hafifliği nedeniyle diğer daha ağır gazlara göre yerçekimi kuvvetinden kolayca kurtulmaktadır. Bu nedenle dünya atmosferinde hidrojen gazı oranı oldukça düşüktür (1 ppm).

Hidrojen atomu ve H₂ molekülü uzayda bolca bulunduğu halde dünya da bunların üretimi ve saflaştırılması oldukça güç olmaktadır. Bütün bunlara rağmen hidrojen dünyada en çok bulunan üçüncü elementtir. Yeryüzündeki hidrojen su, hidrokarbonlar gibi kimyasal bileşiklerin içinde bulunur. Hidrojen gazı bazı bakteri ve algae tarafından üretilir. Günümüzde metan gazı önemi artan bir hidrojen kaynağıdır [1].

2.1.1 Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hidrojenin havaya göre yoğunluğu 0.07'dir ve bu bakımdan maddelerin en hafifidir. Dolayısıyla gözenekli çeperlerden diğer gazlara göre daha hızlı geçmektedir. Aynı şekilde kızgın derecedeki demir, platin ve iridyum gibi metallere de sızmaktadır. Hidrojen helyumdan sonra sıvılaştırılması en zor olan gazdır. Dönüşüm sıcaklığı -240°C olan hidrojen atmosfer basıncında -253°C'de kaynar ve -259°C'ta katılaşmaktadır. Isıyı oldukça iyi iletmektedir. Özellikle kendi hacminin bin kat fazlasını çözümlenebilen paladyum gibi kimi metaller tarafından kolayca soğurulmaktadır [1].

H₂ etkinleştirilmiş biçimleri dışında soğukta pek etkili olmamaktadır. Sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girmektedir. Değerli bir element olması nedeniyle çok belirgin elektropozitif bir özellik taşımaktadır. Orta kuvvette bir indirgendir, alkali metal oksitler gibi çok kararlı bileşiklerini indirgeyememektedir. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. pek çok metal oksidi indirgemektedir. Bu yolla katalizör olarak kullanılan çok ufaltılmış metaller elde edilmektedir [3].

Hidrojen alkali ve toprak alkali metallere olduğu gibi ametallerin çoğuyla da doğrudan birleşmektedir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri vermektedir. Fluordan iyoda doğru gittikçe hem tepkime hızında hem de açığa çıkan ısı miktarında azalma görülmektedir. Oksijenle kızıl derecede ya da düşük sıcaklıkta bir katalizör eşliğinde birleşerek su vermektedir. Mavi bir alevle yanmaktadır. Kükürtle 250°C'de birleşmekte ve azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlamaktadır. Kurşun ve bakır gibi değerli metallere oksitlerini indirgemektedir. Demir ve demire yakın metallere oksitleriyle tersinir tepkimeler verir. Ayrıca karbonmonoksiti de indirgemekte ve işlemin gerçekleştirildiği koşullara uygun olarak (sıcaklık, basınç, katalizör) değişik ürünler oluşturmaktadır [2].

Hidrojenin genel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Hidrojenin temel, kimyasal ve fiziksel özellikleri [1]

| Özellikler | Değer |
|-------------------------------------|--|
| Atom Numarası | 1 |
| Element Serisi | Ametaller |
| Grup, periyot, blok | 1,1,1 |
| Görünüş | Renksiz |
| Atom Ağırlığı | 1.00794(7) g/mol |
| Elektron Dizilimi | 1 s ¹ |
| Enerji Seviyesi Başına Elektronlar | 1 |
| Maddenin Hali (0°C, 101.325 kPa) | Gaz |
| Yoğunluk | 0.00008988 g/cm ³ |
| Sıvı Haldeki Yoğunluğu | 2.267 g/cm ³ |
| Ergime Isısı | (H ₂) 0.117 kJ/mol |
| Buharlaşma Isısı | (H ₂) 0.904 kJ/mol |
| Isı Kapasitesi | (H ₂) 28.836 (25 °C) J/(mol·K) |
| Kristal Yapısı | Kübik |
| Yükseltgenme Seviyeleri | 1, -1 |
| Elektronegatifliği | 2.20 Pauling ölçeği |
| İyonlaşma Enerjisi | 1312.0 kJ/mol |
| Atom Yarıçapı | 25 pm |
| Atom Yarıçapı (Hes.) | 53 pm |
| Kovalent Yarıçapı | 37.3 pm |
| Van der Waals Yarıçapı | 120 pm |

2.1.2 Hidrojen enerjisi sistemi

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1820'lere kadar inmekte ise de, bu düşüncenin gerçekleşmesine yönelik çalışmaların başlaması 150 yıl sonra olabilmıştır. 1970'li yıllarda hidrojene enerji taşıyıcısı olarak az bir dikkatle bakıldığı söylenebilir. O yıllarda "hidrojen enerjisi", "hidrojen ekonomisi" ve "hidrojen enerji sistemi" gibi kavramlar enerji literatürlerinde yer almıyordu. Ancak, roket yakıtı olarak hidrojen kullanılıyor, süper devletler hidrojen çalışmalarını gizlilik içinde yürütüyordu [3].

1974 yılında ABD Florida'da, Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından düzenlenen "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı" (THEME), bu konuların

yayılması ve hidrojen enerjisi kullanımına başlangıç oluşturması açısından önemlidir. Bu toplantı ile Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulmuştur. Bugün söz konusu örgütün dışında, çeşitli ülkelerde ona yakın hidrojen enerjisi örgütü bulunmaktadır. Ayrıca, onbir kez Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansı (WHEC) toplanmıştır [2], [3].

Yakıt olarak hidrojen kullanan ilk uçak ABD'de 1956 yılında denenmiştir. Eski Sovyetler Birliği'nin hidrojenle uçan ilk uçağı ise 1988 yılında yapılmıştır. ABD Lockheed firması hidrojenle çalışan kargo uçağı geliştirmiştir. Bu konuda Alman-Rus işbirliği ile air-bus tip uçak geliştirme projesi olup, Japonya'da hidrojenli hipersonik uçaklar geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır. Halen uzay mekiğinde ve uzay araştırma roketlerinde yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır [2].

Son onbeş yıl içerisinde hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otolara, otobüslere uygulanarak demonstrasyonlar yapılmıştır. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak hidrojen kullanılabilenekte olup, bunlar çoğunlukla enjeksiyonlu motorlardır. Diesel kafalı motorlarda hidrojen enjeksiyonu ön yanma odasına yapılırken, Otto kafalı motorlarda doğruca yanma odasına yapılmakta ve uzun tırnaklı özel bujiler kullanılmaktadır. Bu motorların hem iki ve hem de dört zamanlı olanları vardır. Son yıllarda hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz sistemli Otto motoru gibi düzenlemeler ortaya çıkarılmıştır. Hidrojen yakıtı araçlara sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hidrid biçiminde uygulanmaktadır [3].

Ballard, BMW, Buick, Daimler Benz, Ford, G.M., Honda, Mazda, Suzuki, Toyota gibi otomobil firmalarının 1990 öncesi deneme ve demonstrasyon amacıyla ürettikleri hidrojenli araçlar vardır. %15-20 hidrojen ve %80-85 doğal gaz karışımı hythane olarak adlandırılmakta olup, bu yakıtla çalışan otobüs, 1993 yılında Kanada Montreal'da denenmiştir. MAN firması içten yanmalı doğal gaz motorundan geliştirdiğı tek sıra üzerinde altı silindri hidrojen motorunu MAN SL 202 otobüsüne uygulamıştır. MAN D 2566 Dizel motoru da hidrojene uyarlanmış olarak bir diğere test otobüsünde kullanılmıştır. Almanya'da bu tür test ve gösterim otobüsleri 1994 yılından bu yana piyasaya sürülmüş bulunmaktadır [2], [3], [4].

H₂ yüksek verimle kullanılan bir yakıttır. Sudan olduğu gibi fosil yakıtlardan da üretilebilir. Hidrojen kullanım veriminin yüksekliğı, en bol fosil yakıt olan kömürün

diğer yakıt ve enerjilere dönüştürülerek ulaştırmada kullanılmasına ilişkin verilerle gösterilebilir [1].

1 ton kömür- benzine dönüştürme-otobüs çalıştırma-708 km yol; 1 ton kömür-elektriğe dönüştürme-otobüs çalıştırma-772 km yol; 1 ton kömür-hidrojene dönüştürme-otobüs çalıştırma- 1 030 km yol örnek olarak verilebilmektedir [1].

Hidrojenin eşsiz bir özelliği, ekzotermik kimyasal reaksiyon altında, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrid biçimine dönüşebilmesidir. Değişik tip hidridler geliştirilmiş olmakla birlikte, metal hidridler hidrojen depolanması ve taşınması için kullanıldığından, kütlesi hafif olanlar tercih edilmektedir. Hidridlere ısı verildiğinde hidrojen serbest kalmaktadır. İlk kez Mercedes firması tarafından metal hidridli bir deneme aracı yapılmıştır [1].

1994 sonrası bir uygulama da Macchi-Ansoldo'nun demonstrasyon amaçlı şehir otobüsü olup, Dizel-elektrik karma sistemli yapıda ve yakıt pilli hidrojen otobüsü biçiminde geliştirilmiştir. Elektrik yakıt pilinden elde olunmaktadır. Hidrojen yakıt pilli denizaltılar Almanya, Avustralya ve Kanada donanmasında kullanılmaktadır. Kanada demiryolu elektrifikasyonunu 15-30 yıl içinde tümü ile hidrojen yakıt pillerine bağlamayı planlamıştır. Japonya'da 4.5-11 MW'lık hidrojen yakıt pilli elektrik santralleri kurulmuştur [1], [2].

Yakıt pilli elektrik santralleri yüksek enerji verimlerinin yanısıra, çok az yer kaplamaktadırlar. Örneğin 2 MW'lık yakıt pilli santralin kapsadığı alan 20 m² den az olmaktadır. Büyük yer kapsayan konvansiyonel santrallerin yerleşim birimlerinden belli uzaklıkta kurulması ve elektrik iletimi sorunu, geleceğin yakıt pilli elektrik santralleri ile çözüme kavuşacak görünmektedir. Gelecekte tüketicilerin buldukları yerin yakınına kurulacak yakıt pilli santrallerle iletim ve dağıtım kayıpları olmaksızın gereksinimler karşılanabilecektir [4].

H₂'nin alevsiz yanması için katalitik yakma düzenleri geliştirilmiştir. Hidrojenin katalitik yanması mutfak ocaklarına, fırınlara, su ısıtıcılara ve özel sobalara uygulanmıştır. Yine gösterim amacıyla bu tür beyaz eşya üreten firmalar vardır. Böylece, konutlarda yakıt olarak hidrojen kullanımının önü açılmış bulunmaktadır. Hidrojenin boru hatları ile

evlere kadar ulaştırılması olanaklı olup, bu konuda projeler geliştirilmekte ve doğal gaz hatlarından yararlanılması tasarlanmaktadır [1], [3].

H₂ enerjisi alanında çeşitli ülkelerin işbirliği sonucu uluslararası programlar başlatılmıştır. Avrupa Topluluğu ile Kanada'nın EURO-QUEBEC (hidro-hidrojen) projesi, Norveç ve Almanya'nın NHEG projesi, Almanya ve Suudi Arabistan'ın HY-SOLAR (güneş-hidrojen) Projesi, İskandinav ülkeleri ile Yunanistan'ın işbirliği, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) hidrojen enerjisi projeleri, Birleşmiş Milletler UNIDO-ICHET hidrojen çalışmaları bunlara örnek gösterilebilir. Henüz uygulanmasına girişilememiş olan UNIDO-ICHET projesi kapsamında, İstanbul'da Hidrojen Enstitüsü kurulması gündemdedir [1].

Bu çalışmalardan Euro-Québec Hidro-Hidrojen Pilot Projesi (EQHHPP) 100 MW'lık bir kapasitededir. Bu proje ile Kanada'da hidrolik kaynaktan elde olunacak elektrik enerjisi suyun elektrolizinde kullanılacak, üretilen gaz hidrojen, yine Kanada'da sıvı hidrojen (LH₂), amonyak (NH₃) ve metilsikloheksan (MCH) biçiminde bağlanarak, Atlantikten gemilerle Avrupa'ya taşınacaktır. Avrupa'da enerji uygulaması ile gaz ve/veya sıvı hidrojene dönüştürülerek konutlarda, termik santrallarda, kent otobüslerinde ve araçlarda, uçaklarda yakıt olarak kullanılacak, ayrıca kimya endüstrisi için toluen üretilmektedir [1].

Enerji ekonomisi analizlerine göre Kanada'daki 100 MW'lık hidrolik güç, Almanya Hamburg'da 74 MW'lık hidrojen gücüne dönüşmüş olacaktır. Bu güçle yılda 614 GWh enerji sağlanacaktır. Proje tesis maliyeti 415 milyon ECU (~514.4 milyon ABD \$'ı) dir. Bir teknoloji standartsız kökleşemeyeceği ve tanımlanamayacağı için, hidrojen enerjisi konusunda uluslararası standart çalışmaları yapılmaktadır. Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) tarafından ISO/TC-197 Komitesi oluşturularak, hidrojen enerjisi için uluslararası standartlar çalışmalarına girişilmiştir. Standart çalışmaları tanımlar, ölçümler, taşıma, emniyet, araçlar, uçaklar, elektro-kimyasal donanımlar, hidridler, çevre ve uygulama alanlarını kapsamaktadır [1], [3].

Değişik senaryolara göre 2025 yılında dünya genel enerji tüketiminin ulaşacağı düzey 12000-16000 Mtep olarak kestirilmektedir. Aynı yılda dünyada 1500-2600 Mtep hidrojen enerjisinin kullanılması planlanmaktadır. Böylece, bu raporda göz önüne alınan etüt periyodu (2000-2025 dönemi) sonunda, dünya birincil enerjisinin % 9-21

açıklığı arasındaki bir bölümü hidrojene dönüştürülerek kullanılabilir demektir. Bu oran daha çok % 10 olarak öngörülmektedir [3].

2.1.3 Çevresel uygunluk ve ekonomik faktörler

Yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, diffüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi, alev emissivitesi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından, hidrojen en emniyetli yakıttır. Hidrojenin emniyet faktörü 1 iken, benzinde 0.53 ve metanda 0.80 olmaktadır. Kısacası benzin ve doğal gaz hidrojene göre tehlikeli yakıtlardır. Hidrojenin benzin ve metana göre yanma tehlikesi daha azdır [1].

Yakıtların ekonomik kıyaslaması efektif maliyete göre yapılır. Efektif maliyet ise çıplak maliyet ve çevre zararlarını içeren maliyet ile kullanım veriminin fonksiyonudur. İç maliyet de denilen çıplak maliyet, alışlagelmiş görünür maliyettir. Çevre zararlarını içeren dış maliyet ise yeni bir kavramdır. Burada yakıtın birim miktarının çevrede oluşturduğu maddi zarar anlaşılmaktadır. Efektif maliyete göre hesaplanan ekonomiklik faktörü hidrojeninde 1 iken doğal gaz dışındaki fosil yakıtlarda 0.37-0.61 arasında değişmekte olup, hidrojenden daha az ekonomiktirler. Ancak, doğal gazın ekonomiklik faktörü bugün için hidrojenden yüksektir [3].

Yukarıda açıklandığı gibi, temelde efektif maliyet önemli olmakla birlikte, günümüzde maliyet karşılaştırmaları, daha çok iç ya da çıplak maliyetle yapılmaktadır. Bu nedenle, yalnız iç maliyet açısından bakıldığında, en ucuz hidrojen üretimi kömürden sağlanmakta, onu hidro-hidrojen izlemektedir. En düşük hidrojen maliyeti, ulaştırma sektörü için benzinden ucuz olabilmektedir. Dış maliyet, yani çevre maliyeti gözönüne alınmaksızın hidrojen endüstri, konut ve elektrik sektörlerinde doğal gazdan 1.5-3.7, petrol ürünlerinden 1.3-3.5 ve kömürden 4.7-5.8 kat daha pahalı görünmektedir. Ancak, yakıt hidrojenin kütleli üretimi yapılmadığından bu karşılaştırmalar göreceli kalmaktadır [3].

2.2 Hidrojen Üretimi

Yakıt hidrojenin temelde, sudan yenilenebilir enerjilerle üretilmesi ana ilkedir. Hidrojen üretim yöntemlerinin başında suyun direkt elektrolizi gelir. Elektroliz için elektrik

gereksinimi fosil yakıtlardan, hidroelektrik kaynaktan, nükleer güçten, jeotermal enerjiden, güneş, rüzgar ve deniz dalga enerjilerinden elde olunabilir. Gelecek için üzerinde en çok durulan yöntem fotovoltaik güneş üreteçlerinin kullanılmasıdır. Hidrojen suyun ısı parçalanması (termal kraking) ile de üretilmektedir. Bir diğer hidrojen üretim yöntemi doğal gazın ve gaz hidrokarbonların buhar reformasyonudur [3], [4].

H₂ üretimi için ayrıca kömür gazifikasyon yöntemi vardır. Gazifikasyon işlemi kolaylıkla kükürtün elimine edilmesine olanak tanıdığından çekici bulunmaktadır. Ortalama olarak 6 kg kömürden 3.785 lt benzine eşdeğer 1 kg hidrojen elde olunur. Kömür dünyanın en zengin fosil yakıtıdır. Bilinen kömür yataklarına biçilen güvenilir ömür 200 yıl kadarsa da, bunun 400 yıla uzanabileceği söylenmektedir. Katı atıklar ve kanalizasyon materyalleri de hidrojen üretimi için hammadde olup, gazifikasyon işlemine bağlı olarak, sentez gazının hava veya oksijenle reformasyonu hidrojen vermektedir. Termokimyasal çevrimlerle sudan, fotokimyasal işlemle organometalik bileşikler veya enzim su karışımından hidrojen üretilir [4].

H₂ üretimi için sıralanan teknikler dışında; fotoelektrokimyasal, biyolojik ve biyokimyasal gibi başka teknikler vardır. Biyolojik üretimde, mikroalgeler ve cyanobacterialar ile biofotoreaktörlerden fotobiyolojik yöntemlerle hidrojen elde olunmaktadır. Ayrıca, denizlerde direkt güneş enerjisi çevrimi ile hidrojen üretimi, uzay güneş güç istasyonlarının enerjisiyle hidrojen üretimi gibi yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [4].

Açıklanan hidrojen üretim tekniklerinin yanısıra, sanayi uygulamaları için kullanılabilen hidrojen üretim teknolojileri, alışılmış ve yeni geliştirilmiş diye iki grupta toplanmaktadır. Alışılmış teknolojiler de, ana amacı hidrojen üretimi olan ve yan ürün olarak hidrojen veren teknolojiler diye ikiye ayrılır [4].

H₂ üretimi için kullanılan alışılmış teknolojiler; doğal gazın katalitik buhar reformasyonu, ağır petrolün kısmi oksidasyonu (pox), kömürün gazifikasyonu (Koppers-Totzek ve Texaco gazifikasyon işlemleri), buhar-demir işlemi ve suyun elektrolizi biçiminde sıralanabilir. Yan ürün olarak hidrojenin elde olduğu alışılmış teknolojiler ise, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların

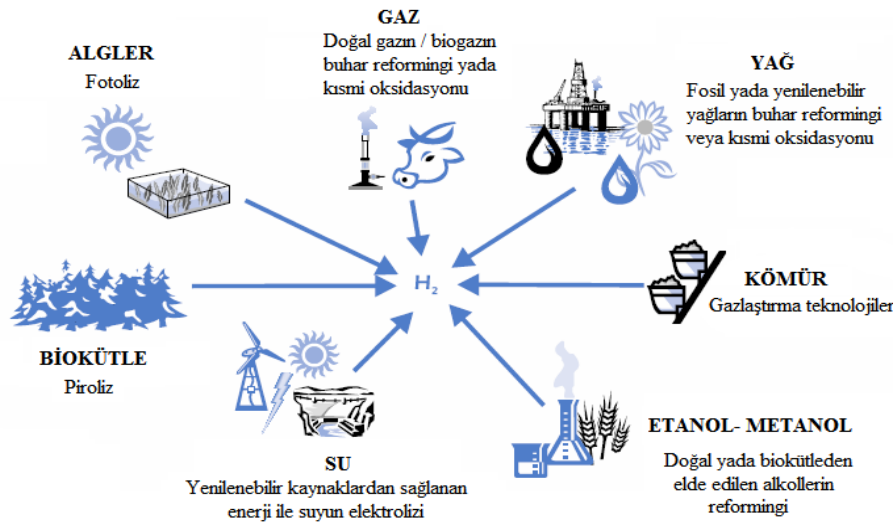
üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve kimyasal dehidrojenasyon işlemleridir. Bunların yanısıra, amonyağın ve metanolün parçalanması ile hidrojen elde olunabilirse de, bu iki işlem hidrojen üretimi için temel değildir [3], [4].

Hidrojen üretimi için geliştirilmiş teknolojiler; buharın yüksek sıcaklıkta elektrolizi, gazlaştırılmış kömürün elektrokondüktif membran işlemi, kömür gazifikasyonu ile bütünleştirilmiş yüksek sıcaklık elektrolizi (CG-HTE), doğal gazın ısıl krakingi, kömürün HYDROCARB ısıl dönüşümü olarak tanımlanabilir. Ayrıca suyun termokimyasal parçalanması, plazma-güneş ve radyasyon işlemleri (plazma-ark işlemi, fotolitik lazer işlemi, yüksek enerjili radyasyon işlemi), güneş fotovoltaik su elektrolizi diğer ileri yöntemlerdir. Yakıt olarak kullanılacak hidrojenin kütleli üretim için suyun direkt elektrolizi, fotoelektrokimyasal üretim, termokimyasal üretim, fotobiyolojik üretim yöntemleri ağırlık kazanmıştır. Amorf nikel-kobalt alaşımı anod ve katod materyallerle, alkali suyun elektrolizi için geliştirilmiş çeşitli işlemler bulunmaktadır. Hidrojen üretiminde güneş enerjisinden yararlanma istemiyle, elektrolizde kullanılacak elektrik enerjisinin fotovoltaik panellerden üretilmesine yönelik olarak, güneş fotovoltaik-hidrojen enerji sistemleri üzerinde önemle durulmaktadır [3], [4].

Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve/veya tankerlerle taşınabilmektedir. Doğal gaz boru hatlarının gelecekte hidrojen taşınması için kullanılabileceği belirtilmektedir. Hidrojenin depolama yöntemleri; tüplenenmiş alçak basınçlı gaz (12 bar) ve yüksek basınçlı gaz (150 bar) dışında sıvılaştırılmış biçimde, kriyojenik (dondurulmuş) tanklarda (220 kPa) ve metalik hidrid biçiminde olabilmektedir. Hidrojen gaz biçiminde boru hatlarıyla taşınabildiği gibi, yüksek basınçlı gaz ve sıvılaştırılmış biçimde tankerlerle taşınabilmektedir. Gaz hidrojenin zeolit ortamlarda depolanması çalışmaları vardır. Ancak, enerji içeriğinin yüksekliği açısından gaz yerine sıvı hidrojen depolama teknikleri üzerinde durulmaktadır [3].

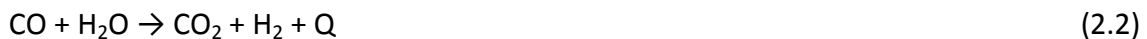
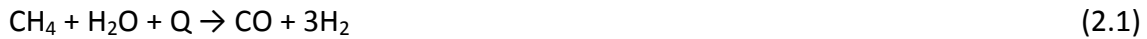
Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık hidridleri vardır. Demir-titanyum alaşımı düşük sıcaklık hidridi iken, magnezyum-nikel alaşımı yüksek sıcaklık hidrididir. Düşük ve yüksek sıcaklık hidridlerinin kombinasyonu da kullanılmaktadır. Metal hidridler paket olarak taşınmaya uygundur [3].

Hidrojen doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; biokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile üretilmektedir (Şekil 2.1). Saf hidrojenin ticari olarak üretimi, 1920 yılları sonralarına doğru suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. 1960’lerde yavaş yavaş fosil yakıtlardan üretim sistemlerine geçilmiştir. Günümüzde birçok mevcut ticari hidrojen üretim prosesi mevcut olmasına rağmen Uluslararası Enerji Ajansı (IEA-HIA) Şekil 2.1’de belirtilmiş olan hidrojen üretim kaynaklarını temel alan üretim yöntemlerine odaklanmıştır [4].



Şekil 2.1 Hidrojen üretim kaynakları [4]

Hidrojen, birçok fosil kaynaktan üretililmekten ancak günümüzde yaygın olarak doğal gaz ve kömür kullanılmaktadır. Hidrojen, doğal gazdan buhar reforming'i (SMR), kısmi oksidasyon (POX) ve oto-termal reforming (ATR) olmak üzere üç farklı kimyasal proses ile üretilmektedir. Metanın su buharıyla endotermik olarak hidrojene dönüşümü esnasında karbon monoksit de ortaya çıkmaktadır. Gaz ürün yaklaşık olarak %12 CO içermekte ve bir kısmı su gazı reaksiyonu ile CO₂ ve H₂'ne dönüşmektedir.



Doğal gazın oksijen ile kısmi oksidasyonu sonucunda da hidrojen üretimi yapılmaktadır. Bu proste, ısı ekzotermik reaksiyon sonucunda üretildiğinden, reaktörün ısıtılması için ek bir ısı gereksinimi yoktur.



Ototermal prosesi, buhar reformingi (2.1) ve kısmi oksidasyon (2.2) metotlarını içeren bir yöntem olup genel reaksiyon ekzotermiktir.

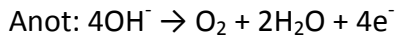
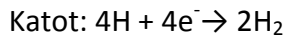
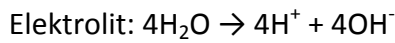
Pratik uygulamalarda, çeşitli gazlaştırma prosesleri ile karbonun, hidrojen ve karbon monoksit dönüşümü sağlanmaktadır. Reaksiyonun endotermik olması sebebiyle metanolün reformingin de olduğu gibi ek enerji gereksimine ihtiyaç vardır.



Hidrojen, elektroliz (2.5), alkali elektroliz (2.6), fotoelektroliz, fotobiyolojik üretim ve yüksek-sıcaklık elektroliz yöntemleri ile sudan da üretilebilir.



Alkali elektrolizde ise, KOH (kostik) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ticari uygulamalarda elektroliz sistemi birçok elektroliz hücresinden oluşmaktadır. Çalışma basıncı 25 bar civarında olup aşağıda belirtilen reaksiyonlar alkali elektroliz hücresinde gerçekleşmektedir:



Yüksek-sıcaklık elektrolizi, yüksek-sıcaklık yakıt hücresi temeline dayanmaktadır. Genel uygulamalarda 700–1000°C'de çalışan katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC) kullanılmaktadır. Bu sıcaklıklarda, yakıt hücresi reaksiyonları elektroliz reaksiyonlarına daha kolay çevrilebilir.

Fotovoltaik (PV) sistemler elektroliz hücreleri ile birleştirilerek suyun elektrolizi güneş ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tip sistemler, hidrojenin sudan elektroliz maliyetini düşürmüştür.

Yeşil algler ve siyano bakterileri güneş enerjisinden faydalanarak hidrojen üretmeleri temel alınarak, hidrojenin foto-biyolojik olarak üretimi, fotosentez (2.7) ve hidrojen üretimi (2.8) olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir [4].



2.3 Hidrojenin Depolanması

Hidrojen en hafif yakıt olmasından dolayı depolanması özellikle araçlarda önemli bir sorun oluşturmaktadır. Mobil uygulamalarda, hidrojen genellikle kriyojenik sıvı, düşük sıcaklıklarda veya ortam sıcaklıklarında sıkıştırılmış gaz olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, hidrojenin bazı metal alaşımlar ile reaksiyona girip bileşik oluşturması ilkesine dayanan metal hidrürde ve hidrojenin nano yapılarıdaki karbon tüp veya fiber ortamlarda depolanması yöntemleri geliştirmekte olan teknolojiler arasında yer almaktadır. Ancak metal hidrürlerin çok ağır olması ve depolama özelliği için birçok alaşımın nadir elementlerden meydana gelmesi nedeniyle çok pahalı olması kimyasal hidrürlere yönelik çalışmaları ön plana çıkarmıştır [4].

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı tanklarda depolanması en yaygın kullanılan yöntemdir. Genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200–250 bar'lık basınç altında depolama yapılmaktadır. 50 litrelik tanklarda depolanmasına rağmen hidrojenin çok hafif olması nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Ayrıca yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına ve tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça % 1–7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadarı harcanmaktadır [3], [4].

Sıvı hidrojen uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K'de oldukça iyi

izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Sıvılaştırma işlemi 20.25 K'de gerçekleştiğinden dolayı sıvı depolarının ısı yalıtımı ön plana çıkmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için çok uzun zaman ve enerji gerektirmektedir. Tank ve izolasyon dahil toplam ağırlığın en fazla % 16'sı kadar hidrojen depolanabilir. Sıvılaştırma için yakıt, enerji içeriğinin %40'ı kadarı harcanmaktadır [3], [4].

H₂, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun makroskopik gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin sadece belli bir kısmında hidrojen atomu absorbe edemeyecek kadar küçük olmasından dolayı genellikle depolama için dış basınç gereklidir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45–60 bar basınçta grafit yapıya %5.2 kadar hidrojen depolanmaktadır [3], [4].

Bu teknikte küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 µm arasında değişen ve kalınlıkları 1µm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400 °C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar [4].

Metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrür sistemleri güvenilir ve az yer kaplar, ancak ağırdır ve pahalıdır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrür yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal hidrür depolanmasında bu enerji yakıt hücrelerinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklık metal hidrür depolanması daha ucuz olmasına rağmen, aracın enerji tüketiminin yarısı metalde hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır [4].

Metal hidrür sistemlerinin çok ağır ve kullanılan alaşımların çok pahalı olması nedeniyle özellikle mobil uygulamalarda kimyasal hidrürlerin depolama amacıyla kullanılması ön plana çıkmaktadır. Yapıda hapsedilmiş hidrojen gazı aşağıda belirtilen hidroliz reaksiyonları ile serbest hale geçmektedir [4].





Hidrojen yakıt hücrelerinde, taşınabilir elektronik aletlerde ve araçlarda kullanılması hafif ağırlıkta hidrojen depolanması veya seyir halinde hidrojen üretimini gerektirmektedir. Araçlarla ilgili uygulamalar için, U.S Enerji Departmanı (DOE) depolama hedeflerini belirlemiştir:

(1) yakın çevre sıcaklığı (-40°C'dan 85 °C'a), (2) orta basınç (100 bar'dan az) şartlar için gravimetrik (volumetrik) sistem hedefleri 2010 yılı için ağırlıkça %6.0 (45 g/l), 2015 yılı için ağırlıkça %9.0 (81 g/l) olarak belirlenmiştir. Buna karşın hidrojen depolama materyalleri ile ilgili metal hidritler ve metal organik yapılar, seyir halinde hidrokarbonun hidrojen içinde yeniden yapılandırılması gibi çok miktarda raporlar mevcut ve değişiklikler hala devam edilmektedir. Hidrojen depolama materyalleri için, gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama kapasiteleri geliştirilmelidir. Seyir halinde yeniden yapılanmalarda ve sistemi yüksek sıcaklıklarda kontrol etmek en büyük pratik uygulamalar için dezavantajdır. Kimyasal hidrojen depolama materyalleri, yüksek hidrojen içerikleri dolayısıyla, yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağı olarak düşünülmektedir. Bunların arasında, $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ ve NaBH_4 gibi bor ve azot temelli bileşikler, büyük dikkat çekmektedir. Ağırlıkça %19.6 hidrojen kapasitesine sahip Amonyum boran (NH_3BH_3) gazolin olarak da adlandırılmakta, kendini hidrojen depolama uygulamaları için dikkat çeken bir aday konumundadır. Yoğun çalışmalar, katı ve solüsyon yaklaşımlarının her ikisinden de bu bileşikten hidrojenin serbest kalma kinetiklerini arttırmak için yapılmaktadır. Hidrazin (N_2H_4) ağırlıkça % 12.6'lık hidrojen kapasitesi ile diğer potansiyel hidrojen taşıyıcıdır. Sekizinci grup metal temelli katalizörler, bu bileşiğin ayrışmasını arttırmak için aktif olarak kullanılmaktadır [1].

Kimyasal hidritlerin hidrolizi; hidroliz suyun hidrojen gazı açığa çıkarmak üzere hidritlerle reaksiyona girmesi olarak tanımlanabilir. Reaksiyonlar şu şekildedir;



M bir metal ve x de onun değerliği veya



M bir I. Grup metali ve X 3. Gruptan üç değerli bir elementtir.

Yukarıdaki hidroliz reaksiyonları tersinir reaksiyonlar değildir. Ancak, yapılan bir çalışmada NaBO_2 'nin dönüşümü için metan ya da kok kullanılması önerilmektedir. NaBO_2 ve MgH_2 'nin reaksiyonu aşağıda verilmiştir:



1952 yılında yapılan bir çalışmada hidrojen üretimi için NaBH_4 kullanımı ile ilgili yayınlananları bu hidritler hidrojen depolama konusunda ilgi çekmektedir. Önerildiği üzere NaBH_4 potansiyel bir dönüştürücü ve hidrojen üretim ajanıdır. Normal koşullarda bileşikten 2.37 l H_2 mol serbest kalabilmektedir. O zamanda beri, birçok araştırma grubu birçok sayıda metal borhidritleri ve diğer kompleks hidritler konusunda araştırma yapılmaktadır. 1998 yılında Yapılan bir çalışmada organiklerin LiBH_4 ve NaBH_4 ile birleşiminin hidrolizi konusunda çalışılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki bu bileşiklerden başarılı bir şekilde hidrojen üretilmiştir [2], [3], [4].

1999 yılında yapılan bir çalışmada kopleks hidritlerin kullanıldığı alkalin yakıt hücreleri için hidrojen depolama sistemlerinin fizibilitesi konusunda araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte sodyum bor hidrit ve lityum bor hidrit bu amaç için uygun görülüyordu, yapılan çalışmalarda taşınabilir ve güvenli hidrojen gaz üreticisi için NaBH_4 'ün fizibilitesini araştırıldı. Gerçekte, NaBH_4 Millennium Cell tarafından Ticarete HidrojenTM prosesi ile ticarileştirildi. Hidrojen, oda sıcaklığında yüksek basınç, yan reaksiyonlar ve tehlikeli yan ürünler olmaksızın NaBH_4 ve H_2O 'nun kontrollü bir sıcaklık salınımı reaksiyonu ile üretildi. Bazı hidritlerin hidroliz reaksiyonları ve hidrojen performansları Çizelge 2.2 ve 2.3'te verilmiştir.

MgH_2 , hakkında yapılan bir çalışmada hidroliz reaksiyonları sonucu ağırlıkça %6.5 verimle hidrojen açığa çıkardığı gözlenmiştir. Hidrolizin (-160) kJ/mol H_2 ısı ile MgH_2 hidrojen üretimi konusunda reaksiyonun kontrol edilebilmesi bakımından en az uygun olan hidrittir [2], [3], [4].

Çizelge 2.2 Bazı bor bileşiklerinin hidrojen depolama özellikleri [3]

| Malzeme | LiH | MgH ₂ | LiBH ₄ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| H ₂ % ağı. | 13 | 7.6 | 18.2 |
| Hidrojen Üretim Reaksiyonu | Piroliz | Hidroliz | Hidroliz |
| Reaksiyon Verimi H ₂ ağı% | 13 | ~ 6.2 | 13.8 |
| Absorbsiyon Şartları | 825 °C, 0.317 bar H ₂ | 20 saat top ile öğütme | - |
| Desorbsiyon Şartları | 950°C | Hidrolizi tamamlanması için 4 saat | 2.5 ağı.% H ₂ organiklerle birleşiyor. |
| Yoğunluk (g/cm ³) | 0.78 | 1.45 | 0.66 |
| Hidroliz Sıcaklığı | -145 | -160 | -90 |
| Malzeme | LiAlH ₄ | NaBH ₄ | NaAlH ₄ |
| H ₂ % ağı. | 10.6 | 10.5 | 7.4 |
| Hidrojen Üretim Reaksiyonu | Piroliz | Hidroliz | Piroliz |
| Reaksiyon Verimi H ₂ ağı% | 8.82 | 10.8 | 5.55 |
| Absorbsiyon Şartları | Oda sıcaklığı >50 atm H ₂ | - | 104°C, 17sa, 87 atm H ₂ |
| Desorbsiyon Şartları | 200 °C | Oda sıcaklığında | 180 - 235°C |
| Yoğunluk (g/cm ³) | 0.917 | 1.07 | - |

LiBH₄ (lityum bor hidrür) ağırlıkça %13.8 H₂ açığa çıkarmaktadır. Gerçekte, referanslara göre LiBH₄ organiklerle birleştiği zaman ağırlıkça %2.5 H₂ meydana getirmektedir. LiBH₄'ün hidrolizi ile 90 kJ/mol H₂ meydana gelmekte, bu MgH₂ den daha iyi ama hala 80 kJ/mol H₂ meydana getiren NaBH₄'den daha çok. Diğer hidritlerin arasında hidrojen depolama için en uygun bileşik oda sıcaklığında hidrolizle ağırlıkça %10.8 H₂ ile NaBH₄ olarak görülüyor. NaBH₄ hidrojen meydana getirirken yan ürün olarak deterjan endüstrisinde kullanılan NaBO₂ veriyor. Sonuç olarak, boron içeren bileşikler

içermeyenlere göre hidrojen depolama performansı yönünde açık avantajlara sahip olduğu görülmektedir [3].

2.4 Yakıt Pili Uygulamaları

Yakıt pili, ilk olarak 1839 yılında suyun elektrolizi konusunda çalışmalar yapan Sir William Grove tarafından elektrokimyasal bir tepkime olarak ortaya konmuş ve gerçekleştirilmiştir.

1923 yılında Haldane rüzgar enerjisi ve elektroliz yöntemiyle hidrojen elde edilerek sıvı hidrojen olarak depolanabileceğini ve yakıt olarak kullanılabileceğini öngörmüştür. Bu öngörü 15 yıl sonra (1938 yılında) Sikorsky tarafından teknik detayları ile ortaya konmuş ve hidrojenin havacılıkta potansiyel yakıt olacağını da belirtmiştir [6].

Yakıt pilleri elektrokimyasal bir süreç sonunda doğrudan elektrik enerjisi üretirler. Bu süreçte içten yanmalı motorlarda olduğu gibi yanma evresi olmadığından temiz enerji kaynağıdır.

Yakıt pillerinde ana enerji kaynağından (Güneş, rüzgar, nükleer vb.) elde edilen enerji ile hidrojen elde etme yöntemlerinden biri kullanılarak elde edilen hidrojen kullanılır. Hidrojen havadaki oksijenle yakıt pili aracılığı ile yanarak su oluşturur. Tepkime ekzotermik olup ısı açığa çıkar ancak oluşan ısı çok yüksek değerde olmadığından su ile yakıt pili dışına atılır yüksek ısı üreten yakıt pillerinde ise ayrıca soğutma ihtiyacı duyulabilir [6].

Genel olarak bir yakıt pili şöyle çalışır;

- Anotta hidrojen molekülü elektron verir ve H^+ şekline dönüşür,
- Elektronlar dış hat ile katoda doğru ilerlerken bizim ihtiyacımız olan elektrik enerjisini üretirler.
- Hidrojen iyonları yakıt hücresinin tipine göre farklılık gösteren elektrolitten geçerek katoda ulaşır.
- Katoda geçen hidrojen iyonu ve havada bulunan oksijen dış hattan gelen elektronlarla birleşerek su oluşturur.

Yakıt pilleri kullandıkları yakıtta, elektrolit cinsine ve çalışma sıcaklığına göre farklı isimler alır (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 Yakıt pillerinin çeşitleri

| Kullandıkları yakıtta göre yakıt pilleri | Çalışma sıcaklıklarına göre yakıt pilleri | Kullandıkları elektrolite göre yakıt pilleri |
|---|--|--|
| 1.Proton geçiren polimer zarlı yakıt pili (PEMYP) | 1.Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (0-100°C) | 1.Alkali elektrolitli yakıt pilleri |
| 2.Direk metanol yakıt pili (DMYP) | 2.Orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (100-500°C) | 2.Katı polimerli yakıt pilleri |
| 3.Alkali yakıt pili (AYP) | 3.Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (500-1000°C) | 3.Fosforik asit yakıt pilleri |
| 4.Fosforik asit yakıt pili (FAYP) | | 4.Erimiş karbonatlı yakıt pilleri |
| 5.Erimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP) | | 5.Katı oksitli yakıt pilleri |
| 6.Katı oksitli yakıt pili (KOYP) | | |
| 7.Rejeneratif yakıt pili (RYP) | | |
| 8.Silindirik yakıt pili (SYP) | | |

Kullanıldıkları elektroda göre yakıt pilleri; alkali yakıt pili (AFC), polimer elektrolit ve proton değiştiren zar yakıt pili (PEMFC), fosforik asit yakıt pili (PAFC), erimiş karbonat yakıt pili (MCFC) ve katı oksit yakıt pili (SOFC) olmak üzere 5 çeşitir.

Alkali yakıt pilinde elektrolit olarak KOH (potasyum hidroksit) %85 konsantrasyonunda kullanılır. Çalışma sıcaklığı 250°C'dir. Katalizör olarak, Ni (nikel), Ag (gümüş), metal oksitler veya bazı özel metaller kullanılabilir [7].

Polimer elektrolit ve proton değiştiren zar yakıt pilinde ise, flor bulunan ve sülfonik asit polimerleri gibi iyon değiştirebilen çok ince polimer zarlar kullanılmaktadır. Zar incelidikçe verimliliği artmaktadır. Katalizör olarak, anot ve katotta Pt (Platin) ve Pd (Paladyum) gibi metaller kullanılmaktadır. Optimum çalışma sıcaklığı genellikle, 60-80°C'dir.

Yakıt pilleri arasında üzerinde en çok araştırma yapılan PEM ve SOFC'dir. Katı oksit yakıt pilleri yüksek ısıda çalışan (650-1000°C) ancak yüksek enerji kapasitesine sahip yakıt pilleridirler. Yüksek ısıda çalışmaları nedeniyle taşınabilir platformlarda kullanılmaları mümkün olmamaktadır. Ancak hem çalışma ısısından ısıtma amacıyla faydalanılabilmesi hem de doğalgazların hiçbir işleme tabi olmadan katı oksit yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılmaları da ev ve ofis uygulamaları için avantaj yaratmaktadır. Yüksek enerji kapasiteleri nedeniyle katı oksit yakıt pillerinin yaygın bir kullanım alanı da elektrik santralleri olacağı tahmin edilmektedir [9].

Yakıt pillerinin genel özellikleri, Çizelge 2.4'te verilmiştir. Bütün yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları incelendiğinde, en düşük ve pratik uygulamanın en kolay olduğu, soğutma için özel yapı oluşturulmasına en az ihtiyaç duyulanın proton taşıyan zar yakıt pili olduğu görülmektedir.

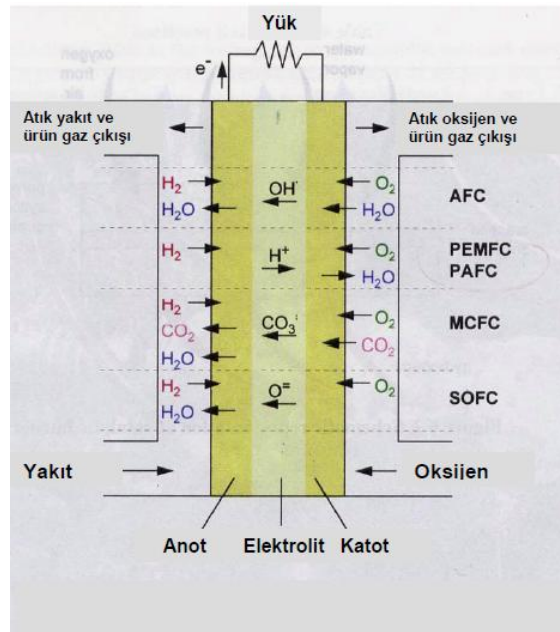
Çizelge 2.4 Yakıt pillerinin genel özellikleri [8]

| | Fosforik asit yakıt pili | Alkali yakıt pili | Erimiş karbonat yakıt pili | Katı oksit yakıt pili | Proton taşıyan zar yakıt pili |
|------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| Elektrolit | Fosforik asit | Potasyum hidroksit | Karbonat | Çinko üzerine tutturulmuş Yirtiyum (YSZ) | İyon taşıyıcı polimer zar |
| Çalışma sıcaklığı (°C) | 200 | 100-250 | 600-700 | 650-1000 | 50-80 |
| Yük taşıyıcısı | H ⁺ | OH ⁻ | CO ₃ ⁻² | O ⁻² | H ⁺ |
| Hücre malzemesi | Karbon | Karbon | Seramik | Nikel, paslanmaz çelik | Karbon |
| Güç yoğunluğu (W/kg) | 120-180 | 35-105 | 30-40 | 15-20 | 350-1500 |
| Katalizör | Platin | Nikel, gümüş | Nikel | Zirkonyum | Platin |

Çizelge 2.5'te yakıt pillerinin kimyasal tepkimeleri verilmiştir. Kimyasal tepkimeler yakıt pillerine göre değişirken aynı zamanda Çizelge 2.4'ten de görüldüğü gibi akım taşıyıcı iyon da değişmektedir.

Çizelge 2.5 Yakıt pillerinin kimyasal tepkimeleri [8]

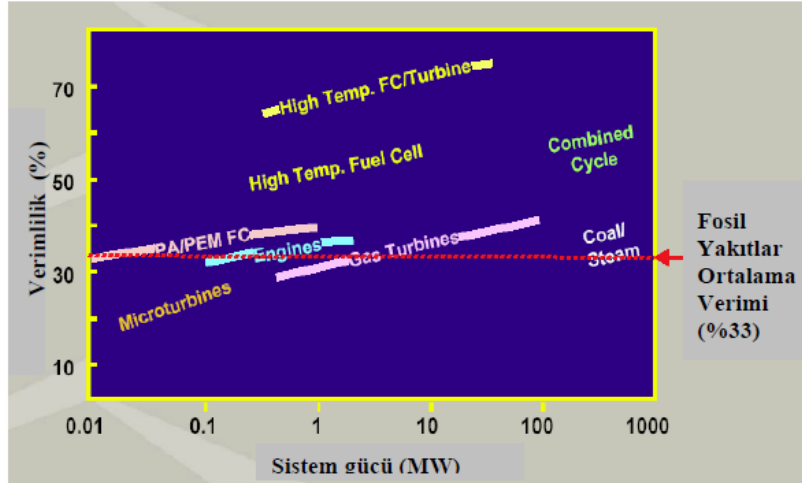
| Yakıt pili tipi | Anot tepkimesi | Katot tepkimesi |
|--------------------|--|--|
| Alkali | $H_2 + 2(OH^-) \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ | $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH^-)$ |
| Polimer elektrolit | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ |
| Fosforik asit | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ |
| Erimiş karbonat | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ | $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ |
| Katı oksit | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ | $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^-$ |



Şekil 2.2 Yakıt pillerinin çalışma prensipleri [1]

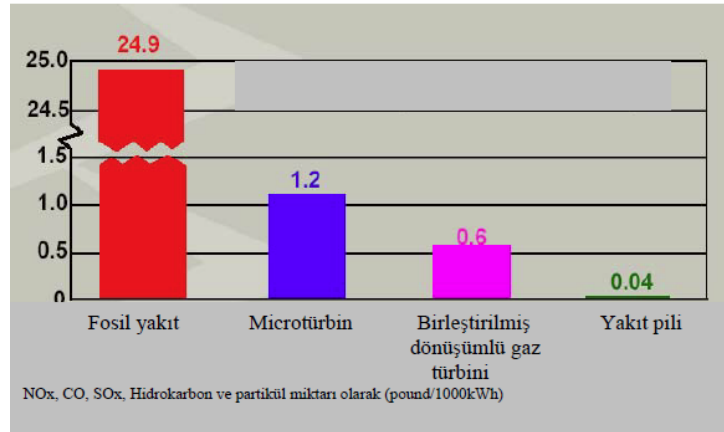
Şekil 2.2'de tüm yakıt pillerinin akım taşıyıcı iyonları, tepkimeye giren moleküller ve katalizörler görülmektedir. Tüm yakıt pilleri, Anot-Elektrolit-Katot yapısındadır.

Şekil 2.3'de yakıt pillerinin verimliliği ortaya konmaya çalışılmıştır. Fosil yakıtların verimliliğinin %33 olduğu göz önünde tutulursa tüm yakıt pillerinin fosil yakıtlardan daha verimli olduğu görülmektedir.



Şekil 2.3 Yakıt pillerinin verimliliği [1]

Şekil 2.4'te ise yakıt pilleri ile diğer enerji kaynaklarının atık gaz karşılaştırması yapılmıştır. Grafikten görüleceği gibi yakıt pillerinin atık gaz neredeyse 0.04 iken fosil yakıtların 24.9 (pound/1000 kWh)dur. Bu durum da yakıt pillerinin dünya için ne denli önemli temiz enerji çevrim aracı olduğunun açık bir ispatıdır.



Şekil 2.4 Yakıt pilleri ile diğer enerji kaynaklarının atık gaz karşılaştırılması [1]

HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN BOR AZOT BİLEŞİKLERİ

3.1 Bor Esaslı Kimyasal Hidrojen Depolama Malzemeleri

Bor hidritler arasında, LiBH_4 (Lityum borhidrür)'ün hidrojen içeriği ağırlıkça %18' dir. LiBH_4 sentezi; di boran ile etil lityum (B_2H_6) veya 3-15 MPa H_2 atmosfer basıncında, 823-973 K sıcaklıkta lityum ve bordan direkt olarak yapılabilir. LiBH_4 oda sıcaklığında 0.66 g.cm^{-3} bir higroskopik kristal materyaldir. $[\text{BH}_4]$ anyonları iki ortogonal yönde dizilmiştir. Kovalent metal borhidritleri içindeki hidroborat grubu metal atomuna köprü yapan hidrojen atomları tarafından bağlıdır. Bu diboran bağlarındakine benzerdir. Bağ orbitallerini doldurmak için gerekli elektronlardan daha azına sahip molekül, kriterler temelinde iki elektron içeren iki atomu kapsayan normal bir bağ orbitalidir. Çünkü bu bağlanma özellikleri, saf LiBH_4 'ün dehidrojenerasyonu için bu kimyasal hidrit stabil ve 673 K sıcaklığı aşmak gereklidir. Bu hidrit hidrojen atmosferi içinde 10 atm'ye kadar 953 K'de hidrojen atomlarının dörtte üçünü serbest bırakmaktadır. Dehidrojenerasyon ekzotermiktir ve bu geri reaksiyonun termodinamik olarak avantajlı olmadığı anlamına gelmektedir. Son araştırmalar, katkı maddelerini birleştirmek konusunda yapılmaktadır. Metal oksitler, metaller, hidritler, metal halojen tuzlar, sülfürler, nanoporoz yapılar veya lityum amid gibi maddeleri hidrojen serbest bırakılması için borhidritleri termodinamik olarak düzenini bozarak optimize edilmiş bir sıcaklığa getirmek için çalışılmıştır [3].

LiBH_4 ve LiNH_2 'nin reaksiyonu ile üretilmiştir, 1:2 molar oranında topla öğütülmüş ya da 368K üzerinde sıcaklığa ısıtılmış yeni bir dört değerli L-B-N-H sistemi tozları 623 K

altında büyük miktarda hidrojen serbest bırakmaktadır (ağırlıkça >%10). Ancak, pratik uygulama için dehidrojenerasyon sıcaklığı hala yüksektir. Buna ek olarak, dehidrojenerasyon ürünü V₂O₅ (vanadyum pentoksit), TiO₂ (titanyum dioksit), TiCl₃ (titanyum klorür) ve MgH₂ (magnezyum hidrür) gibi diğer bazı eklentileri kullanırken, ayrışan ürün 8MPa'a kadar H₂ gazı altında ısıtma ile kayda değer miktarda hidrojenasyonu sağlamaktadır. Tersinir olarak hidrojeni yüksek sıcaklık (>673 K) ve yüksek basınçta (>7 MPa) absorplamaktadır. Yakın zamanlarda, M(BH₄)_n'in (M= Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Zn, Zr, vb.; n=1-4) termodinamik stabilitesi ve M'nin elektronegativitesi arasındaki bağlantı sistematik olarak araştırılmıştır, ve deneysel olarak gözlemlendiği üzere topla öğütme ile MCl_n ve LiBH₄'den sentezlenen M(BH₄)_n'in dehidrojenerasyon sıcaklığı artan x_p değeri ile düşüş göstermektedir. İyi kristalize olmuş M(BH₄)_n, MgCl₂ ve NaBH₄'ün metatezi reaksiyonu ile dietil eter içinde sentezlenmiştir ve 800 K'e ısıtıldığında ağırlıkça %13.7'sini geri bırakmıştır. M(BH₄)_n'in dehidrojenerasyon sıcaklığını düşürmek araştırılması gereken bir konudur [3].

Bor hidritlerden H₂ elde etmenin diğer bir yolu da hidrolizdir. LiBH₄ ile karşılaştırdığımız zaman, NaBH₄ daha çok üzerinde çalışılmış bir maddedir (Şekil 3.1). Çünkü bu kimyasal hidrit hidrojen üretimi için düşük maliyetli ve güvenli bir pratik rota sunmaktadır. NaBH₄ sodyum trimetiloksiborhidrit veya sodyum tetrametilborhidrit'in diboran (B₂H₆) ile reaksiyonundan sentezlenebilmektedir veya 3-15 MPa H₂ atmosferinde 823-973 K sıcaklığında sodyum, bor ve hidrojenin direkt olarak sentezinden elde edilebilmektedir. NaBH₄ 1.074 gcm⁻³ yoğunluğu ile NaCl tipi kristal bir materyaldir. Bir X-Ray incelemesinden, sodyum ve bor atomları merkez yüzeyli tetragonal dizilim göstermekte ve hidrojen atomları ilksel bir tetragonal kafes üzerinde bulunabilmektedir. NaBH₄, kendiliğinden olan hidroliz alkali solüsyonlar ile bastırılabilirken, kendiliğinden su ile reaksiyon vermektedir. Solüsyon oda sıcaklığında katalizör varlığında aşağıdaki reaksiyon ile etkin bir şekilde hidrojen açığa çıkarabilmektedir:





Şekil 3.1 NaBH₄ kristalleri

Ağırlıkça %1.5 Pt-LiCoO₂ kullanımı, bu reaksiyon için en aktif katalizörlerden biridir. 4 mol hidrojen 16 dakikada üretilebilmektedir (molar oran: Pt/NaBH₄ = 0.0002). İncelendiği üzere Pt temelli katalizörlerin katalitik aktiviteleri Pt partikül boyutunun azalmasıyla arttırılabilmektedir. Pt temelli materyallere ilaveten, bazı soy olmayan geçiş elementleri, Co gibi, yüksek derecede aktiflik sergilemektedir. Hidrojen, fluorine edilmiş kobalt katalizör (molar oranı: Co/NaBH₄ = 0.0056) varlığında sulu NaBH₄ çözeltisinden 2.5 dakikada serbest bırakılabilmektedir. Kobalt temelli katalizörlerin katalitik aktiviteleri üzerinde partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Bir Co – B ince filmi depozisyon tekniği ile hazırlanabilir ve elde edilene Co temelli katalizör Co tozu katalizöründen 2.5 kat daha fazla bir katalitik aktiviteye sahiptir (reaksiyon 100 dakikada Co/NaBH₄ = 0.0299 ile tamamlanmaktadır). NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi, reaksiyon tersinir olmadığına ve borat atık materyallerine öncülük ettiğinde mükemmel bir seçimdir. Harcanan boratı NaBH₄'e geri döndürmek için etkin bir yeniden oluşma prosesi bu sistemin mükemmel bir şekilde gerçekleşmesi için gereklidir [3].

Çizelge 3.1 Bazı bor bileşiklerinin reaksiyonları [3]

| Hidrit/Reaksiyon türü | Reaksiyon | Koşullar |
|---|---|---|
| Lityum Hidrit Pirroliz Rejenasyon | $2\text{LiH} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{Li}$ $2\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ | $\Delta H = 132$ kJ/mol H_2 825°C'da Min. 0.67 V, 350°C'da |
| Magnezyum Hidrit Hidroliz Rejenerasyon | $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}_2$ N/A | |
| Lityum Bor Hidrit Hidroliz Rejenerasyon(1) Rejenerasyon(2) | $\text{LiBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2$ $3\text{LiH} + 4\text{BF}_3 \rightarrow \text{BH}_3 + 3\text{LiBF}_4$ $\text{LiH} + \text{BH}_3 \rightarrow \text{LiBF}_4$ | |
| Lityum Bor Hidrit Pirroliz(1) Pirroliz(2) Pirroliz(3) | $\text{LiBH}_4 \rightarrow \text{LiBH}_{4-x} + \frac{1}{2}(x)\text{H}_2$ $\text{LiBH}_{4-x} \rightarrow \text{LiBH}_2 + \frac{1}{2}(1-x)\text{H}_2$ $\text{LiBH}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{B} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ | 108 °C 200 °C 453 °C |
| Lityum Alüminyum Hidrit Pirroliz (1) Pirroliz (2) Rejenerasyon 1. Metot Rejenerasyon 2. Metot | $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$ $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$ $\text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{LiAlH}_4$ $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$ | 160 °C 200 °C >50 bar H_2 Oda Sıcaklığında |
| Sodyum Bor Hidrit Hidroliz Rejenerasyon (1) Rejenerasyon (2) | $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$ $3\text{NaBH(OMe)}_3 + 4\text{BF}_3 \rightarrow \text{BH}_3 + 3\text{NaBF}_4 + 3\text{B(OMe)}_3$ $\text{NaBH(OMe)}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{B(OMe)}_3$ | Oda sıcaklığında Ru ile birlikte. |
| Sodyum Alüminyum Hidrit Pirroliz (1) Pirroliz (2) Rejenerasyon | $3\text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 3\text{H}_2 + 2\text{Al}$ $\text{Na}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$ $\text{NaH} + \text{Al} + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NaAlH}_4$ | 120 °C'de, Ti 250°C'de 104°C, 87 atm H_2 , 17 saat |

3.1.1 Bor ile hidrojen depolama yöntemleri

Bor içeren hidrojen depolama yöntemleri dört ana gruba ayrılabilir. Bunlar; piroliz (maddelerin hidrojen üretmek üzere ısı ile bozunması), hidroliz (maddelerin hidrojenin serbest bırakılması için su ile reaksiyon vermesi), elektrotlarına bor eklenerek kinetikleri arttırılmış metal hidrit bataryalar ve yapısında hidrojen depolayabilme kapasitesine sahip ve ısı ile onu serbest bırakabilen bor nitrit nanotüpleridir.

Piroliz maddelerin sıcaklık ile bozunması olarak tanımlanabilir. Metal hidritlerin tersinir piroliz reaksiyonları ile hidrojen gazı açığa çıkarabilmektedir,



M bir metal ya da bir alaşımdır. Bu gibi reaksiyonlar tersinirdir ve hidrojen ekzotermik olarak hibrit metaller tarafından yüksek basınç altında depolanabilmektedir.

Alkali metal tetrahidraboranların termal analizi araştırmacılar tarafından araştırılmıştır ve termal bozunma ilk aşamalarda tersinir olarak incelenmiştir. % 18 ağırlık içeriği ile LiBH₄ çalışılmıştır, üç aşamalı bozunma reaksiyonu ve %13.5 ağırlık hidrojen üretimi görülmektedir. Tersinirlik, 650°C ve 150 bar H₂ basıncında başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Çizelge 3.1'de yüksek hidrojen içerikli birçok bileşik bulunmaktadır.

Çizelge 3.2 Bazı bileşiklerin hidrojen içerikleri [3]

| Hibrit | Ağırlık %H ₂ (formül) |
|--|----------------------------------|
| Al(BH ₄) ₃ | 16.8 |
| LiAlH ₂ (BH ₄) ₂ | 15.2 |
| Mg(BH ₄) ₂ | 14.8 |
| Ca(BH ₄) ₂ | 11.5 |
| Ti(BH ₄) ₂ | 13.0 |
| Zn(BH ₄) ₂ | 8.8 |
| Fe(BH ₄) ₂ | 11.9 |

Bir karşılaştırma yapmak amacı ile bor içermeyen hidritler ile ilgili çalışmalar burada özetlenmiştir. Lityum hidrit (LiH_4), Lityum alüminyum hidrit (LiAlH_4), sodyum alüminyum hidrit (NaAlH_4) gibi hidritleşme ve dehidritleşme prosesleri birçok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır ki bu bileşikler hidrojen depolama konusunda en uygun konumda bulunmaktadır.

LiAlH_4 , NaAlH_4 ve diğer kompleks hidritlerin termal bozunma prosesleri 1966 yılında çalışılmıştır ve onların çalışmasını 1967'de bunu çeşitli araştırmacıların çalışmaları izlemiştir. 1971'de yapılan bir çalışmada LiAlH_4 ve NaAlH_4 'ün termal bozunması ile ilgili benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Bu çalışmaya göre, LiAlH_4 ile ilgili yapılan çalışmalarda belirttilene benzer sonuçlar bulunmuştur. Bu reaksiyon üç aşamalı olarak 154°C , 197°C ve 580°C %7.9 ağırlık ile gerçekleşmiştir. Benzer olarak NaAlH_4 de iki aşamada bozunmuştur, 212°C ve 250°C 'de %5.43 H_2 verimi ile gerçekleşmiştir. 1997'de yapılan bir çalışmada bunun reaksiyonları iki yönlü olarak hızlandırıldığına dair bilgiler yayınlanmıştır. Ama hidrojenleşme basınçları hala çok yüksektir (60-150 bar) ve şartlar daha da iyileştirmek gerekmektedir. 1999'da top ile öğütme diye adlandırılan yeni bir fabrikasyon tekniği tanıtılmıştır. LiAlH_4 'den hidrojen çekmek zordur ve tersinir hidrojen depolama konusunda uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. NaAlH_4 'den hidrojen çekmek 150 atm basınçta 5 saat sürmekte bu yüzden hidrojen depolama konusunda kompleks hidritler kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Daha sonra kuru doping metodu incelenmiştir. Bu metotta Ti temelli katalizör kullanılarak sodyum alenatların hidrojenleşme kinetiklerinin artırılması sözkonusuydu. Çok kısa bir zaman sonra yapılan bir çalışmada Ti ve Pt dopingli sodyum alenatların tersinir hidrojen depolama kinetikleri konusunda çalıştılar. Kısaca açıklama gerekirse sodyum alenat 200°C 'de hidrojen depolama ve 104°C , 87 atm basınç, 17 saatte hidrojen çekme koşulları ile potansiyel bir adaydırlar.

Seçilen kimyasal hidritlerden hidrojen üretim reaksiyonları ve bu bileşiklerin bazı özellikleri Çizelge 3.1'de açıklanmaktadır. LiH , ağırlık % 13 ile 825°C 'de bozunmakta ve 350°C , 0.067 V termodinamik voltajda Li metali ile yeniden oluşmaktadır LiAlH_4 %10.6 ağırlık H_2 ile %8.2'lik H_2 serbest bırakarak iki aşamada bozunmaktadır. İki aşamalı NaAlH_4 bozunma reaksiyonları Çizelge 3.1'de bulunmaktadır. Reaksiyon H_2 verimi %ağırlık olarak 5.55 bulunmuştur.

Belirtilen kompleks hidritlerin dışında, tersinir olmayan termal bozunma yolu ile hidrojen üreten bir nitrojen bileşikleri sınıfı bulunmaktadır. 1970 başlarında Hidrojen Ekonomi konseptine göre amonyak ile hidrojenin depolanması ve taşınması hızlı bir ilerleme göstermiştir. %17.6 'lık (ağ.) H₂ içeriği ile amonyum yakıt hücresi uygulamaları için potansiyel bir aday olarak görülmüştür. Ama çalışır durumdaki hidrojen enerji sistemlerinde amonyum kullanılması yüksek dereceli toksik etkisi ve sağlık açısından tehlikeli olması yüzünden önemli geri dönüşlere neden olmuştur. Bu yüzden amin boranlar hidrojen taşıyıcısı olarak araştırılmaya başlanmıştır [3].

3.1.2 Bor nitrit nano yapıları

Karbon nano yapıları H₂ depolama konusunda büyük bir tartışmadır ve bu alandaki araştırmalar güncel bir konu olmaktadır. H₂ karbon nano yapılarında değişken ağırlık oranlarında fiberler ve filamentler şeklinde depolanabilmektedir. Fakat yapılan bir çalışmada ağırlıkça %1 kapasiteli bir karbon nano yapısı incelemiş ve yüksek sıcaklık ve basınç görülmüştür. Boron nitrit nanoparçacıkları bu uygulamalar için bir alternatif olabilmektedirler. Araştırmacıların yaptığı bir çalışmada karbon ve borunu hidrojen depolama kapasiteleri açısından değerlendirilmiştir ve 80 saat devam eden proses sonucunda grafit nano yapısı ağırlıkça %7.4 H₂ depolarken bir h-BN (bor nitrit) yapısı ağırlıkça %2.6 H₂ depolayabildiği görülmüştür. BN materyali, kapasite ve 30°C altında desorpsiyon durumunda grafitten daha fazla olumsuzluklara sahiptir. Bazı araştırmacılar çok kısa bir zaman önce BN materyali üzerine çalışmışlardır ve BN fullerene'yi ısıya karşı olan direçliliği ile hidrojen depolama konusunda iyi bir aday olarak görülmektedir. BN'lerin hidrojen depolama kapasitelerini hesaplanmıştır ve BN yapıların karbon yapılardan daha kolay H₂ depoladığı görülmüştür. Yapılan bir çalışmaya göre, multival bor nitrit nanotüpleri oda sıcaklığında ağırlıkça %2.6 H₂ depolayabilmektedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki bor nitrit nano yapıları hidrojenin adsorbsiyon/desorpsiyon mekanizmaları hakkında yapılacak araştırmalardan sonra karbon materyallerin yerini alabileceklerdir [10].

3.2 Amin-Boran Bileşikleri

Amin-boran kompleksleri, bu bileşiklerdeki yüksek gravimetrik hidrojen içeriği ve kararlılığı nedeniyle hidrojen depolama yakıtları için anahtar bir bileşen olarak kullanılması açısından son derece önemli potansiyele sahiptir [11].

Amin-boranların hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmasının avantajları aşağıda belirtilmiştir:

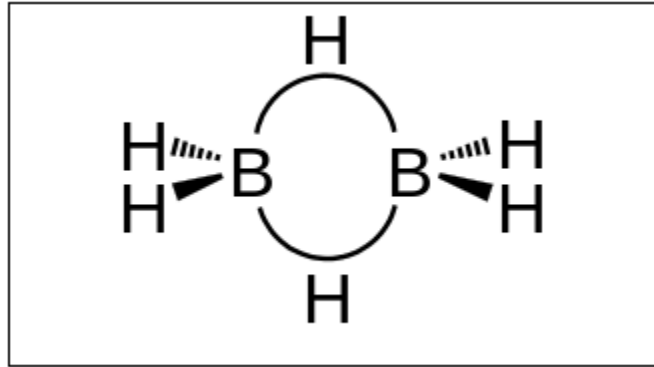
- (1) Yüksek hidrojen içeriği,
- (2) yüksek stabilite,
- (3) çevre dostu oluşu,

gibi avantajlı özelliklere sahip olmaktadır. Amin-boranlar hidroliz yolu ile de dehidrojenasyon yolu ile de hidrojen gazı serbest bırakabilir.

Amin-boran eklentilerinin kimyasını kapsayan birçok yazı dizisi ortaya çıkmıştır [12], [13]. Aynı zamanda, hemen hemen tüm bilinen bor-azot bileşikleri (bor nitritler dışında) için sentetik prosedürleri hakkında araştırmalar mevcuttur [14]. Bölümün devamında farklı amin-boran kompleksleri ve üretimleri hakkında bilgiler verilmiştir.

3.2.1 Organikamin-boran kompleksleri

Mono-, di- ve trialkilamin-boran ürünleri doğrudan diboran kullanılarak [15] veya boran-bazlı aktif bir kompleksden elde edilmektedir. Çeşitli alkilaminler için bazı spesifik örnekler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

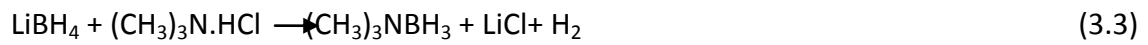


Şekil 3.2 Diboranın kimyasal yapısı

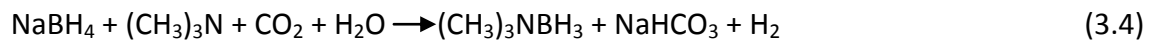
Çizelge 3.3 Boran öncüleri kullanılarak alkilamin-boran komplekslerinin sentezi [30]

| Amin | Boran | Verim |
|------------------------------|-----------------------------------|-------|
| Metilamin | THF-BH ₃ | %98 |
| Dimetilamin | B ₂ H ₆ | %90 |
| Dimetiletilamin | B ₂ H ₆ | %84 |
| Dietilmetilamin | B ₂ H ₆ | %86 |
| Etilendiamin | THF-BH ₃ | %66 |
| Etilendiamin | THF-BH ₃ | %72 |
| Trialkilamin | THF-BH ₃ | NR |
| Trietilendiamin | Me ₂ S-BH ₃ | %96 |
| Dimetil(2-metiloksietil)amin | Me ₂ S-BH ₃ | NR |
| Trialkilamin | B ₂ H ₆ | NR |

Alkilamin-boran ürünleri için ikinci ana yol, borhidrür ile amin hidroklorür tuzunun reaksiyonudur. Orijinal araştırmacılar, dietil eter içerisinde lityum borhidrür kullanmış ve eşitlik 3.3 temelinde %86 verimle amonyum boran elde etmişlerdir [16]. THF içerisinde sodyum borhidür amonyum boran sentezi için şimdilerde tercih edilmektedir.



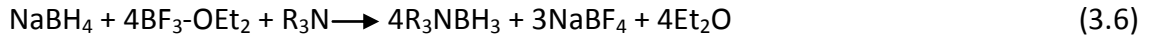
İki patentte, su varlığında, inert bir solventte, amin ve NaBH₄'ün karbon dioksit ile muamelesinde bir iyileşme olduğu belirtilmiştir [17], [18]. %80 verimle amin-boran elde edilen bu reaksiyon, Eşitlik 3.4'de gösterilmiştir.



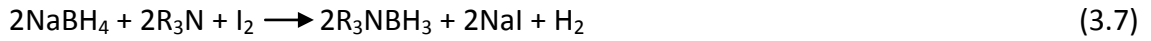
Yukarıdaki NaBH_4 prosesinin önemli bir dezavantajı, yan ürün olarak hidrojen üretiminde $\frac{1}{4}$ oranında değerli B-H kaybıdır. Sıvı SO_2 [21] veya CO_2 ile birlikte susuz koşullarda NaBH_4 'ün amin ile reaksiyonunda hidrojen oluşumu görülmemektedir [19]. CO_2 prosesinde yan ürün sodyum formatında olmaktadır (Eşitlik 3.5) [20]. Böylelikle, NaBH_4 içerisindeki hidrürlerden bir tanesi kaybolmaktadır.



Eşitlik 3.6'da gösterildiği gibi, boran-THF amin varlığında, B-H kullanımında önemli bir gelişme sağlamaktadır [22], [23]. Et_2O (diethyl eter), reaksiyon sonucunda oluşmaktadır. İzole verimleri, mükemmeldir. Bu prosesin tek dezavantajı, yan üründe floroborattaki bor kaybıdır.



NaBH_4 ve iyot reaksiyonu ile boran üretmek mümkündür ve bu reaksiyon amin varlığında gerçekleştiğinde %62-67 verimle çeşitli amin-boran kompleksleri vermektedir (Eş. 3.7) [24]. Ancak, bu proses, B-H kullanımında verimsizdir.



Son olarak, lityum alüminyum hidrür, trialkilamin varlığında diethyl eter içerisinde, trialkilamin- RBH_2 ürünleri vererek, dialkil arilboronat veya trialkilboroksimleri azaltmak için kullanılır [26], [27].

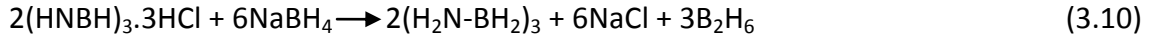
3.2.2 Aminoboranlar

En basit aminoboran $\text{H}_2\text{N-BH}_2$, çok düşük sıcaklıklarda izole edilebilir. AB pirolizinin buhar fazı, ayırıcılarla sadece düşük sıcaklıklarda stabil olan, $\text{H}_2\text{N-BH}_2$ monomerinin üretir [28]. Katı monomer ısıtıldığı zaman, bir polimere $(\text{H}_2\text{N-BH}_2)_n$ dönüşür.

Alternatif olarak, poli (aminoboran), NH_3BH_3 'nin basit termal bozunmasıyla veya lityum amidin diboran ile reaksiyonu ile üretilebilir (Eşitlik 3.8) [29], [30].

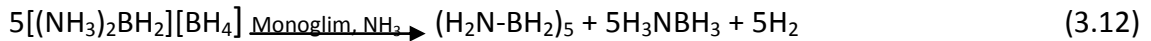
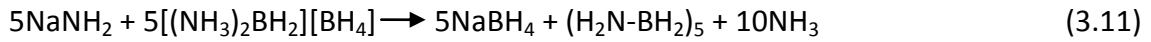


Siklotriborazan ($\text{H}_2\text{N-BH}_2$)₃, borazin ile başlayan Eşitlik 3.9 ve 3.10'da gösterilen iki reaksiyonla üretilir [31]. Trimer, 150°C'de hidrojen oluşumuyla ayrışan bir katıdır.

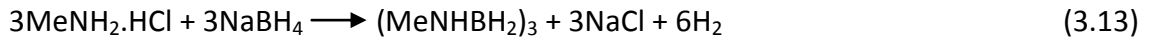


Sıvı amonyak içerisinde diamonyat diboran ve sodamit reaksiyonu, n=2 ve n=3 olmak üzere küçük miktarda ürünlerle esas olarak n=5 (%50 verim) ile ürünü verir (Eşitlik 3.11) [32].

Siklopentaborazan, amonyak varlığında monoglim içerisinde diamonyatın termal bozunmasıyla sentezlenebilmektedir (Eşitlik 3.12) [33].

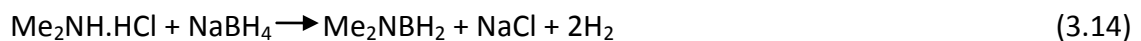


Metilamin-boranın 100°C'de ısıtılması, N,N,N-trimetilsiklotriborazanı vermektedir [34, 35, 36]. Bu aminoboran trimeri aynı zamanda, iki izomer halinde ürün elde edilecek şekilde sodyum borhidrür ile amin hidroklorürün reaksiyonu ile hazırlanabilir [37].



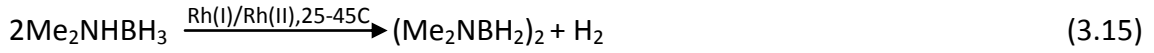
Benzer sonuçlar, metilamin-boran diglim içerisinde riflakta ısıtıldığı zaman da elde edilmektedir [38]. Her iki izomer, ana izomer ekvatorial olarak üç metil grubuna ve diğer izomer iki ekvatorial ve bir aksenal gruba sahip olacak şekilde ayrılmış ve tanımlanmıştır [37].

Diboranın aminle reaksiyonu ile ilgili önceki araştırmalar, 100°C üzerinde ısıtma ile malzemenin dialkilaminoborana dönüştüğünü göstermektedir [39], [40]. Aynı zamanda, daha önceki bir araştırmada dimetilamin hidroklorürün, lityum borhidrür ile reaksiyonunda ısıtılmayla, dimetilaminoboran oluştuğu belirtilmiştir [16]. Temel reaksiyon, Eşitlik 3.14'de verilmiştir [41].



Bununla beraber, dimetilaminoboranın aslında bir dimer olarak bulunduğu belirtilmektedir. Eşitlik 3.14'deki başlangıç materyallerini kullanarak dimetilamin-boran

kompleksi hazırlandığında yan ürün olarak, 1,1,3,3-tetrametildiborazan tanımlanmıştır [42]. Son günlerde, ılımlı koşullar altında siklik dimetilaminoboranın kantitatif formasyonunu veren verimli katalitik Me_2NHBH_3 çifti keşfedilmiştir (Eşitlik 3.18) [43]. Bu gelişme araştırmaların devamında bulunmaktadır [44, 45].

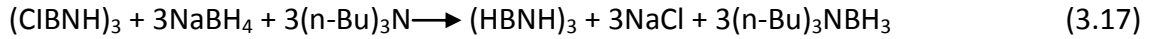


3.2.3 Borazinler

Borazinin ilk sentetik yöntemlerinden biri, 300°C 'de bir çözücü varlığında (%30-%35 verim), lityum borhidrürün amonyum klorür ile reaksiyonudur (Eşitlik 3.16) [46].



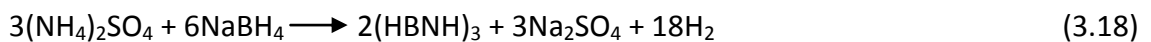
Daha sonra, EtO_2 içinde, LiBH_4 ile B-trikloroborazinin indirgenmesi gerçekleştirilmiştir, ancak yan ürün olarak başlıca diboran üretimiyle reaksiyon sonuçlanmıştır [47]. NaBH_4 kullanımı B-H açısından daha ucuz bir kaynaktır, trialkilamin varlığında reaksiyon devam ettiğinde diboran önemli ölçüde daha güvenli bir proses sağlamak için tutulmaktadır [48]. Reaksiyonun detayı Eşitlik 3.17'de gösterilmiştir [49].



Yukarıdaki reaksiyon yayınlandığı zaman, B-trikloroborazin ticari olarak ulaşılabilmekteydi. Ne yazık ki, bu kimyasal günümüzde sadece küçük araştırma miktarlarında bulunmaktadır [50] ve bor triklorür ve amonyum klorürle ilgili literatür hazırlanması oldukça zordur [51].

NH_3BH_3 'nin borazine termal dönüşümü, (%69-73 verimle) patentte belirtilmiştir, ancak proses özel ekipmanlar gerektirmektedir [52]. Proses, çözücü olarak tetraglim kullanılarak %67 verimle borazin elde edilecek şekilde cam laboratuvar eşyaları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [53].

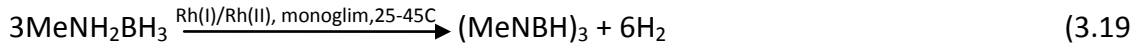
Büyük ölçüde gerçekleştirilmiş laboratuvar ölçekli sentetik prosedür (%50-60 verim) Eşitlik 3.18 temelindeki bir reaksiyonla gerçekleştirilmiştir [53], [54].



Metilamin-boran 200°C'ye ısıtıldığında, ana ürün N-trimetilborazindir [34], [35], [55]. Genel olarak, monoalkilamin-boranların 200°C'ye veya daha yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla N-trialkilborazin oluşmaktadır [53], [56]. Bu ürünler, aynı zamanda alkilamin hidroklorürün, lityum borhidrür veya sodyum borhidrür ile reaksiyonuyla devamında ısıtılarak ya da sodyum borhidrürle B-trikloro-N-trialkilborazinler azaltılarak elde edilebilmektedir [57].

Mono-, di- ve tri-N-metilborazinler, amonyak ve diboranla veya pentaboranla metilamin karışımlarının ısıtılmasıyla hazırlanmaktadır [58], [59].

Rodyum katalizli susuz çift reaksiyonu metilamin-boran genişletilerek, %40 verimle N-trimetilborazin elde edilmektedir (Eşitlik 3.19) [43], [45].



Son olarak, THF içinde diboranla asetonitril redüksiyonunda, riflakstan %50 verimle N-trietilborazin elde edilmektedir (Eşitlik 3.20) [60].



N-Trialkilborazinler, izole edilmemiş varsayılarak boran-metilsülfid içinde organiknitritlerin redüksiyonuyla metanolik HCl'nin hidroliziyle birincil aminler vermektedir [60].

3.3 Bor-Azot Bileşiklerinin Kimyasal Özellikleri

NH_3BH_3 ve birçok amin-boran kompleksi, oksijen ve nem açısından inert olan havada alkilaminlerle hazırlanmaktadır. Bu malzemeler genellikle oda sıcaklığında süresiz olarak depolanabilmektedir. NH_3BH_3 ve amin-boran 1° ve 2° alkilaminlerden hazırlanmakta ve ısıtma sırasında hidrojen açığa çıkmaktadır ve bütün amin-boranlar, doğru koşullar altında hidrojen üretimi için, aktif hidrojen içeren kimyasallarla reaksiyona girebilmektedir. Son olarak, B-H içeren herhangi bir bileşiğin, belirli koşullar altında tepkimeye bırakıldığında indirgeyici bir etmen olarak rol alması beklenmektedir.

Bu bölümde kimyasal reaksiyonlar daha detaylı olarak açıklanmış, yeni B-N içerenler ürünlerle ilgili prosesler vurgulanmıştır. B-N-H bileşiğinin bir kimyasal özelliği, yeni bir

organik hazırlamak için kullanılan reaksiyonlar ve sentetik uygulamalar bu bölümde yer almıştır.

3.4 Bor-Azot Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

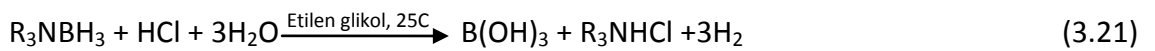
Geanangel ve Shore araştırmalarında, bor-azot bileşiklerinin fiziksel özelliklerini listelemişlerdir [14]. Aynı zamanda, ticari olarak bulunan bileşiklerin fiziksel özelliklerine MSDS'lere bakılarak ulaşılabilir.

Çizelge 3.4 Bazı basit B-N-H kimyasalları için fiziksel sabitler [30]

| Bileşik | mp, °C | bp, °C (mm) |
|--|---------|-------------|
| Amonyum boran (NH ₃ BH ₃) | 112-114 | - |
| | 110-112 | |
| | 125 | |
| Metilamin-boran | 58 | |
| Dimetilamin-boran | 36 | 49(0,01) |
| Trimetilamin-boran | 94-94,5 | 172 |
| Dimetilaminoboran dimer | 74-76 | - |
| Metilaminoboran trimer | >250 | |
| Borazin | -58 | 55 |
| N-Trimetilborazin | | 134 |

3.4.1 Bor-azot bileşiklerinin hidrolizi

Sadece N-arilaminler ve N-(bulki)alkilaminler ile olan amin-boran kompleksleri su ve alkol yardımıyla hidroliz edilir. Diğer birçok amin-boran ürünü, oda sıcaklığında uzun sürede nötral pH ortamında hidrolitik çözücülerden etkilenmez [61]. Hidroliz kuvvetli bir asit ortamı içinde meydana gelir ve amin-boran ürünü suda çözünür olduğu takdirde, oda sıcaklığında, hızlıca tamamlanmaktadır (Eşitlik 3.21) [61].

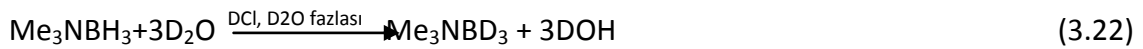


Yukarıdaki reaksiyon gösterildiği gibi basit değildir. Amin-boran ürünlerinin asit katalizli ve katalizörsüz hidrolizi, mekanizmanın daha iyi anlaşılması için birkaç araştırmacı tarafından kinetik olarak incelenmiştir [62], [63]. Reaksiyon, H⁺ girişinde ve BH₃ ayrılmasında bağ derecelerine sahip olan azot, hız-belirleyen bir adım olarak aktif

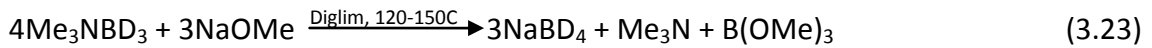
kompleks oluşumu içermektedir [63]. BH₃'ün son derece reaktif olduğu ve çözüldüğü bilinmektedir [63].

Tersiyer amin-boran kompleksleri, kısa zamanda hidrolizin tamamlanması için, tersiyer amitler 100 °C'de sulu HCl ve Me₂SBH₃ ile indirgendiğinde oluşmaktadır [60].

Trimetilamin-boranın yavaş asidik hidrolizi üzerinde çalışıldığında, hidrojenlerin protonlar ile B-H değişimiyle çözücü içerisinde daha hızlı hidrojen vererek hidroliz edildiği belirlenmiştir [64]. DCl varlığında, daha fazla D₂O kullanıldığında, bu prostesten daha iyi verimde BD₃ ürünü elde edilebilmektedir (Eşitlik 3.22) [64].

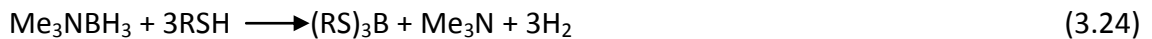


Bundan sonra, bu değişim reaksiyonu sodyum bordöterit hazırlanmasında ilk basamak olarak kullanılmaktadır (Eşitlik 3.23) [65].

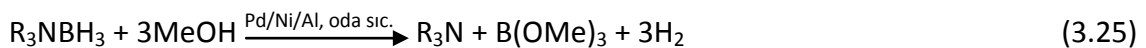


Çeşitli döteryum içeren bileşiklerle borazin içinde hidrojen değişimi ile ilgili yapılan bir çalışma, B₂ ve B₂D₆'nın yalnız B-H ile değiştiği, ND₃'ün ise sadece N-H ile değiştiğini göstermiştir [66]. Benzer olarak, ND₃ fazlalığında B₂H₆ reaksiyonu, ND₃ protonlarının kontaminasyonu ile sonuçlanmamaktadır [67].

Hidrolizle ilgili bir reaksiyon, 100°C'de trimetilamin-boranın trialkiltioboratlara dönüşümüyle %65-70 verimle gerçekleşmektedir (Eşitlik 3.24) [68].



Stabil amin-boranların hidrolizinin tamamlanması için nispeten zorlu koşullar gerekmektedir. Amin-boranlardan aminlerin ayrılması için borandan amitlerin ayrılması ile sonuçlanan daha ılımlı bir proses gerekmektedir [69]. Proses, basit olarak metanol içerisinde katalizörün kompleksle muamele edilmesini içermektedir (Eşitlik 3.25).



AB uygulandığında, %10 Pd/C varlığında, 0.2 saat içerisinde tam metanoliz oluşmaktadır ancak tek başına MeOH içerisinde 60 gün sonra %24 tamamlanma gerçekleşmektedir [69]. Yakın zamanlardaki bir makalede, oda sıcaklığında AB'nin

metal-katalizörlü hidrolizi anlatılmaktadır (Eşitlik 3.26) [66]. Aynı zamanda, asit formunda iyon değiştirici reçinelerin veya sadece CO₂ kullanımında oda sıcaklığında AB hidrolizi gerçekleşmektedir [67].



Aminboranlar ve borazinler, atmosferik neme ve herhangi bir hidrolitik hidrojen kaynağına duyarlıdır. Bu sistemler üzerine bulunan sınırlı sayıdaki araştırmalar aşağıda özetlenmiştir:

- Oda sıcaklığında, MeOH varlığında reaksiyon giren borazin, 1:3 oranında B₃N₃H₃-3MeOH ürününü vermektedir. Bu ürün hidrojen vermek üzere ısıtıldığında amonyak artı Be(OMe)₃ veren H-N-B-OMe parçasının içermektedir.
- N-trimetilsiklotriborazanın asit-katalizli metanolizinde 0°C'de B-OMe üretilmektedir.
- Siklotriborazan, dietil eter olmadığında buz-soğuk su ile etkileşim göstermemektedir.

Son olarak, N-trialkilborazinlerin, organik nitrillerin boran içerisinde indirgenmesinin ortalarında olduğu varsayılmaktadır ve amin-HCl, metanolik HCl'ün hidroliziyle yüksek verimde elde edilmektedir (Eşitlik 3.27).



3.4.2 Bor-azot bileşiklerinin termolizi

Polimerik H₂NBH₂ ve NH₃BH₃'nin termal bozunması, termogravimetri ile yapılan çalışmalarda incelenmiştir, bozunmadaki kimyasal basamakların daha iyi tanımlanması için farklı termal analiz ve bozunma ürünü ölçümleri yapılmıştır [70]. Eski bir patentte, 250-350°C'de monoizopropilaminboranın pirolizinin, eşdeğer bir hidrojen kaybı ile polimer oluşturduğu belirtilmiştir [70]. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, AB nanogözenekli silika içerisinde olduğunda, düşük sıcaklıklarda, AB'den hidrojen açığa çıktığı belirlenmiştir [70]. Aynı zamanda, üretilen hidrojenin saflığı büyük ölçüde artmıştır. Hem düşük sıcaklık hem de hidrojenin saflığı, AB'nin yakıt pili uygulamalarında kimyasal hidrojen depolama materyali olarak kullanımı için ümit verici gelişmelerdir [70].

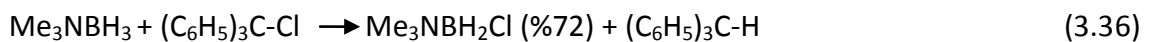
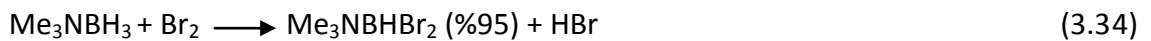
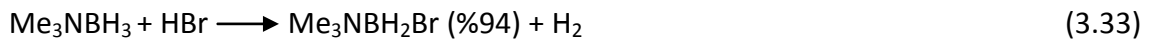
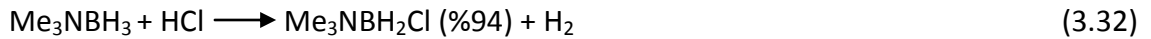
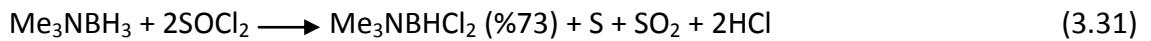
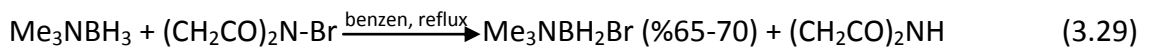
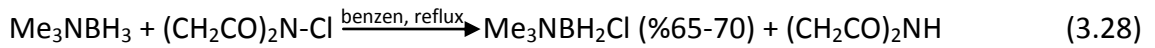
100°C'de Me₂NHBH₃'ten H₂'nin ayrılmasıyla ilgili yapılan bir araştırmada, tek molekül bir reaksiyon göz ardı edilmiş ve biyomoleküler bir reaksiyona benzetilmiştir [70].

Borazin ve borazin türevlerinin bozunması konusunda yıllardır çalışmalar yapılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi, borazin termal olarak kararlı değildir ve 4°C ve altında depolanması gerekmektedir. Bir cam hücrede 340-440°C arasında gaz borazinin pirolizi sonucunda, hidrojen ve uçucu olmayan polisiklik B-N katıları oluşmaktadır [70]. Benzer B-N halka bileşikleri, sıvı borazinin oda sıcaklığında bozunması sırasında da ürün olarak oluşmaktadır [70]. İlginçtir ki, N-trimetilborazin ve B-trimetilborazin 450°C sıcaklıkta gaz fazında tamamen karardır [70].

Sıvı borazinin orta sıcaklıklarda vakum altında ısıtılması sonucunda, susuz bağlama reaksiyonu oluşmakta ve mükemmel verimlerde çözücü polimer olarak poliborazilen üretilmektedir [70]. Bu polimer, bor nitrürün faydalı olabileceğini kanıtlamaktadır.

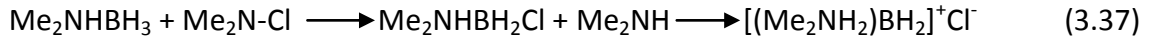
3.4.3 Bor-azot bileşiklerinin halojenleme reaksiyonları

Çeşitli halojen reaktiflerinin, N-B-H bileşikleriyle reaksiyonu sonucunda N-B-X bileşikleri oluşmaktadır (X= F, Cl, Br veya I).



Yukarıdaki örneklere ek olarak, tert-bütülamın-boranın HF ve HCl ile amin-monohaloboran oluşturan reaksiyonu verilebilir [71] ve HCl, HBr ve Br₂ kullanarak

TMED-2BH₃'ün B-halojenlemesi de prosedürlerde detaylı olarak bulunmaktadır [71]. Kloraminle bir reaksiyon, 2° amin-borana genişletildiği zaman, ilk olarak oluşan ürünler, bor katyon türü bir son ürün vermek üzere reaksiyona devam ederler (Eşitlik 3.37) [71].

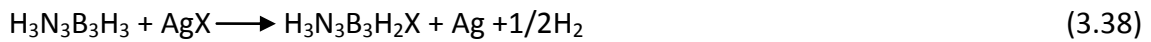


Borazinin HCl ile reaksiyonu sonucunda, 1:3 oranında B-triklorosiklotriborazan oluşmaktadır [71]. Bu reaksiyon devam ettiğinde N-trimetilborazin, benzer B-trikloro bileşiği oluşturmaktadır. Bu bileşik 165°C'de ısıtıldığında, B-trikloro-N-trimetilborazin ve hidrojen oluşmaktadır [71]. HCl ile N-trimetilsiklotriborazanın doğrudan reaksiyonu kontrol edilerek, B-monokloro veya B-dikloro ürünleri oluşabilmektedir [71].

Son olarak, NH₃BH₃'nin B-halojenasyonu NMR ile çalışılmıştır [71]. Amonyum-haloboran ürünleri, NH₃BH₃'nin BF₃, BCl₃ ve BBr₃ ile reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır.

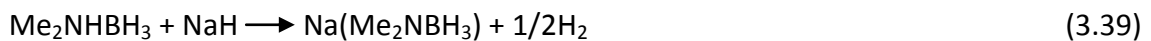
3.4.4 Bor-azot bileşiklerinin indirgeme reaksiyonları

Organik fonksiyonel gruplar için, indirgeme ajanı olarak amin-boranların kullanılması, sentetik uygulamaları bu bölümde ele alınacaktır. N-B-H bileşikleri aynı zamanda, metal tuzları indirgemek için kullanılır. Pridin-boranın özellikleri üzerine olan daha önceki bir çalışmada, bu kompleksin gümüş nitratı Ag(0) ve Fe(III) bunu da Fe(II)'ye indirgediği belirtilmiştir [17]. Borazinin çeşitli gümüş(I) tuzlarıyla reaksiyonu, ilgili B-mono eklentili borazin oluşturmaktadır (Eşitlik 3.38, X= -CN, -OCN, -SCN, CH₃CO₂⁻ or CH₃SO₃⁻) [71].



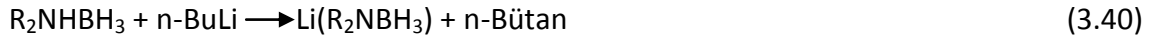
3.4.5 Aminoborhidrür reaktifleri

Hutchin tarafından, sodyum dimetilaminoborhidrür (Eşitlik 3.39) ve bu reaktifin indirgeme özellikleri çalışılmıştır [72].

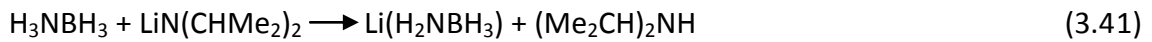


Singaram, karşılık gelen lityum tuzunun daha güçlü bir indirgeyici reaktif olacağını belirtmiştir ve 2° amin-boranlardan reaktifler hazırlamıştır (Eşitlik 3.40) [72]. Son

zamanlarda yapılan bir çalışmada, lityum aminoborhidrür reaktiflerinin kimyası bulunmaktadır [72].



Myers, aşağıda belirtilen NH_3BH_3 denklemini geliştirmiştir ve $Li(H_2NBH_3)$ 'ün 3° amitlerin, 1° alkollere indirgenmesinde üstün bir reaktif olduğunu belirtmiştir [72]. Daha sonra, bu reaktifin AB'nin lityum diizopropilamit ile reaksiyonuyla hazırlanabileceğini belirlemiştir (Eşitlik 3.41) [72].



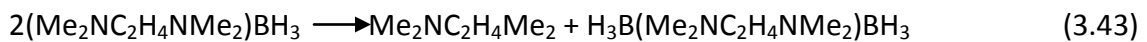
3.4.6 Lewis-Baz değişimi

Elektronik ve sterik etkiler, Lewis baz-boran kompleksinin stabilitesini etkileyebilmektedir. Örneğin, BH_3 ile birlikte trimetilamin formu, pridine göre daha kararlı bir üründür [70]. Aynı zamanda, bu kimyasal özellik, daha reaktif boran-THF ve boran-SMe₂ komplekslerinin amin-boran ürünlerine dönüşümünde kullanılabilir, sentez bölümünde bu reaksiyon belirtilmiştir.

BH_3 referans asit olduğu zaman, baz Me_3P , çeşitli organikfosfin-boran kompleksleri için sentetik yol sağlayan Me_3N' den daha etkilidir (Eşitlik 3.42) [43].



Diaminlerin, boran-THF veya boran-SMe₂'nin doğrudan reaksiyonu, sadece bisboran ürünlerini vermektedir [73]. Bununla beraber, daimin fazlasında bisboran kompleksinin çözünmesiyle, monoboran ürünü hazırlamak mümkündür. TMED (Trietilendiamin), monoboranın -3°C yukarısında kararsız olduğu durumda, tekrar bisboran dönüşümü olur (Eşitlik 3.43) [70]. Trietilendiaminin monoboran ürünü, 100°C'lere kadar stabildir [71].



3.5 Endüstriyel Uygulamalar

Amin-boran komplekslerinin çeşitli endüstriyel uygulamalar için kullanımı, ilk olarak 1973'te araştırılmıştır [12]. Endüstriyel uygulamalar, Çizelge 3.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.5 N-B-H ve ilgili malzemelerin endüstriyel uygulamaları [30]

| Malzeme/karışım | Uygulama |
|--|--|
| NaBH ₄ & hidrazin sülfat | H ₂ üretimi için yanıcı bileşim |
| LiBH ₄ & hidrazin-2HCl | H ₂ üretimi için yanıcı bileşim |
| NaBH ₄ & hidrazin-2HCl | H ₂ üretimi için yanıcı bileşim |
| B ₂ H ₆ , NH ₃ & H ₂ | BN filmi kimyasal buhar biriktirme (CVD) |
| B ₂ H ₆ & NH ₃ | BN filmi reaktif plazma biriktirme |
| NaBH ₄ & amonyum tuzları | H ₂ üretimi için katı yakıt |
| Suda çözünebilir amin-boran | Altın kaplama |
| NH ₃ BH ₃ , Fe ₂ O ₃ & NaBH ₄ | H ₂ üretimi için katı yakıt |
| MeNH ₃ B ₃ H ₈ , Si & Al | H ₂ üretimi için katı yakıt |
| B ₂ H ₆ & NH ₃ | BN filmi kimyasal buhar biriktirme |
| NH ₃ BH ₃ , Al & Ni | H ₂ üretimi için katı yakıt |
| Hidrazin-bisboran | H ₂ üretimi için katı yakıt |
| NH ₃ BH ₃ , vb. | H ₂ üretimi için katı yakıt |
| Poliborazinler | Seramik ön maddeleri |
| Tersiyer amin-boran ürünleri | Epoksi iyileştirme ajanları |
| Poli (B-alkenilborazin) | Seramik ön maddeleri |
| Borazin oligomer | Karbon fiber/BN kompozit |
| Borazin | BN CVD nanotüpler |

AMONYUM BORAN (NH_3BH_3) VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Geleceğe baktığımızda uzun süre taşımacılık için hidrojenden yararlanmak için girişimler bulunmaktadır, pratik uygulamalar için taşıtlarla ilgili hidrojen depolamada ciddi iyileştirme ihtiyacı olduğu açıktır. Hidrojen depolama için Ti katkılı NaAlH_4 [74] gibi kompleks metal hidritlerin ve yeni gözenekli sorbent malzemelerin [75], [76] üzerine önemli ilerlemeler yapılırken, bu materyaller yakıt, tank, hatlar gibi diğer sistem katkıları dışında, depolama kapasiteleri ağırlıkça %8'den az olma eğilimindedir [77].

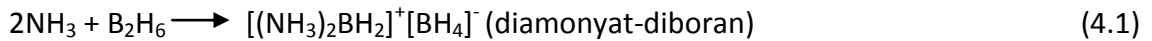
Hidrojen depolama için diğer seçenekte, E elementi örneğinin, C, B, O veya N gibi hafif temel grup elementi olduğu, E-H bağlarından, hidrojen depolamada yararlanılmaktadır [3].

Amonyum boran (NH_3BH_3), kimyasal hidrojen depolama uygulamaları için ilgi çeken bir moleküldür. Protik N-H ve hidritik B-H bağları, her temel element grubu başına üç H atomu ve düşük moleküler ağırlığıyla birlikte, H_3NBH_3 sıkı gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama kapasitesi taşıma uygulamaları için gerekli hedefleri karşılayacak potansiyele sahiptir [78]. Düşük molekül ağırlığı (30.7 g.mol^{-1}) ve yüksek gravimetrik hidrojen kapasitesi (ağ. %19.6) kombinasyonu hidrojen salınımı için son zamanlarda yapılan araştırmalarda dikkat çekmiştir. Ayrıca, hidrojeni giderilmiş BNH_x malzemesinden yeniden H_3NBH_3 üretmek üzere enerji-verimli kimyasal bir proses tasarlamak, sürdürülebilir bir ulaşım yakıtı gerçekleştirilmesine yönelik önemli bir adımdır.

2015 DOE hedefi, en az ağırlıkça %9 H₂ içeren bir hidrojen depolama sistemi geliştirmek ve elde etmektir. Bu alanda, amin-boran-temelli bir sistemin bu hedefe ulaşmak için uygun bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Hidrojen yakıt pili uygulamalarında NH₃BH₃ olası kullanımıyla ilgili teknik ve ekonomik konular, önceki DOE destekli raporlarda değerlendirilmiştir [79], [80]. Sorunlar ne olursa olsun, otomobillerde hidrojen depolama için NH₃BH₃'nin potansiyel kullanımı, popüler bilimsel basına ulaşmıştır [81,82]. Aynı zamanda, NH₃BH₃ taşınabilir yakıt pili depolama araçlarında, bir hidrojen depolama malzemesi olarak araştırılmıştır [83], [84].

4.1 Amonyum Boranın Güvenlik Koşulları

NH₃BH₃'nin güvenlik durumu ve stabilitesi, değerlendirilmeden önce bileşiklerinin hazırlanma koşulları göz önünde bulundurulmalıdır. Amonyagın diboran ile doğrudan reaksiyonu Lewis asit-baz kompleksi vermemektedir. Bunun yerine, simetrik olmayan bir bölünme meydana gelmektedir. Bu, beklenen asit-baz kompleksini veren diboran ile trimetilamin doğrudan reaksiyonunun tam tersidir. THF (tetrahidrofuran) çözültisi amonyağa eklendiğinde, simetrik ve asimetrik ayrılabilen 50/50 karışımında ürünler oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar 4.1-4.3 eşitliklerinde gösterilmiştir.



Amonyum boranın ve diamonyat diboranın özellikleri ve stabilitesi oldukça farklıdır. Oda sıcaklıklarında diamonyat yavaşça bozunuma uğrar ve depolama kaplarında basınçla depolanan hidrojeni oluşturur [85]. Bileşiğin saklama koşulu 78°C'dir. Diamonyattan NH₃BH₃ hazırlamak olasıdır ve oda sıcaklığında kararsız olan bir tür malzeme açığa çıkardığı belirtilmiştir [86]. Yapılan bir araştırmada, aynı zamanda saf AB'nin oda sıcaklığında iki ay boyunca kaynama sıcaklığında kesin olarak bir bozunma (basıncın olmadığı koşullarda) göstermediğini ve hiçbir bozunma olmadan yüksek vakum altında 100°C sıcaklığa kadar süblime olabildiğini bulmuştur [87]. Yüksek saflıktaki NH₃BH₃, 13 gün boyunca 50°C'de tutulduğunda, [(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2] [\text{BH}_4]'e dönüşüm

görülmemiştir. Son olarak, iyi görünen saflıktaki NH_3BH_3 , NaBH_4 ve amonyum tuzu arasındaki reaksiyon ile oluştuğu zaman, katı NH_3BH_3 oda sıcaklığında süresiz olarak stabil görünmektedir [88]. Bu NH_3BH_3 , THF çözeltisi ile yavaşça üzerine bırakılarak tanımlanamayan çökmüş beyaz bir katı şeklinde ayrıştırılır [88].

Yüksek saflıktaki NH_3BH_3 , 13 gün boyunca 50°C 'de tutulduğunda, $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2] [\text{BH}_4]'$ e dönüşüm görülmemiştir. Son olarak, iyi görünen saflıktaki NH_3BH_3 , NaBH_4 ve amonyum tuzu arasındaki reaksiyon ile oluştuğu zaman, katı NH_3BH_3 oda sıcaklığında süresiz olarak stabil görünmektedir [88]. Bu NH_3BH_3 , THF çözeltisi ile yavaşça üzerine bırakılarak tanımlanamayan çökmüş beyaz bir katı şeklinde ayrıştırılır [88].

Hidrojen salınımı ile yüksek sıcaklıklarda NH_3BH_3 'ün ayrışmasının iyi olduğu belgelenmiş ve yaklaşık 120°C 'de etkin olduğu belirtilmiştir [89]. Bu termal ayrışma oksijen varlığında hava ile olduğunda, $180\text{-}190^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında ilginç bir ışık emisyonu gözlenmekte ve bunun ayrışma ürününün oksidasyon reaksiyonunun bir sonucu olduğu düşünülmektedir [90]. Açıkçası, hidrojen üretimi ve aktif bor hidrür oluşumu gerektiren tüm çalışmalarda, inert atmosfer tekniklerini kullanmak daha tedbirli görünmektedir. Basınç altındaki katı NH_3BH_3 'ün bir tür kütle çalışmasında diboranın varlığı görüldüğünden beri, NH_3BH_3 'ün her zaman inert atmosfer altında depolanması daha iyi bir yoldur [91].

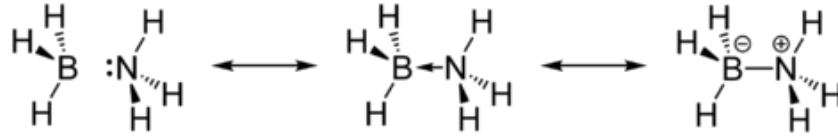
Yangın nedenleriyle ilgili yapılan bir araştırmada, açık havada NH_3BH_3 kalıntılarının üzerine aseton eklendiğinde, birkaç saniye içerisinde gaz çıkışıyla birlikte reaksiyon oluştuğu ve ısı üretimi gerçekleştiği gözlemlenmiştir [92]. Aseton yerine su veya metanol kullanılırsa, herhangi bir reaksiyon olmadan NH_3BH_3 kolayca çözülmemektedir [92]. Yanan NH_3BH_3 örneği, Filtre Kağıdı Kül Testi [93], [94] kullanılarak, materyalin propiyorikliği test edilmiştir ve sonucun negatif olduğu görülmüştür [92]. Paketlenmiş NH_3BH_3 ürünlerinin stoğu 10 ay boyunca kontrol (standart QC metodu [95] takip edilerek) edilmiş ve % saflıkta bir iyileşme gözlenmiştir [96].

Buradaki öneriler, NH_3BH_3 içeren laboratuvar ekipmanlarının açık havada temizlenmesinde aseton kullanımından kaçınılması ve açık havada ince öğütülmüş karbon ve amin-boran karışımlarının kurutulmamasıdır. Yanıcı sıvıların yokluğunda,

temizleme amacıyla doğrudan su kullanımı, yangın tehlikelerinden kaçınmak için en iyi yöntemdir.

4.2 Amonyum Boran'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor-azot bileşikleri içerisinde önemli gruplardan biri, borun azot ile halkalı yapıya sahip olduğu amonyum boran bileşikleridir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Katı halde NH_3BH_3 'ün kimyasal yapısı

B-N arası mesafe $1.58(2) \text{ \AA}$, B-H ve N-H mesafesi ise 1.15 ve 0.96 \AA 'dur. NH_3BH_3 doğal yapısı itibariyle yüksek polarlığa sahiptir. NH_3BH_3 oldukça basit ancak özellikleri açısından ilginç bir moleküldür ve birçok araştırmacı bu Lewis asit-baz kompleksinin fiziksel özelliklerini araştırmıştır. Ayrıca bir önceki bölümde yer verilen aminoboranlar ve borazinler de deneysel olarak çalışılmıştır. NH_3BH_3 'ün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir [97].

Çizelge 4.1 Amonyum boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri [30]

| | |
|--------------------------|---------------------|
| Moleküler formül | BNH_6 |
| Moleküler ağırlık, g/mol | 30.865 |
| Görünüm | Renksiz kristal |
| Yoğunluk, mg/ml | 780 |
| Erime Noktası, °C | 112-125 |
| Kristal yapı | $I4mm$, tetragonal |
| Koordinasyon geometrisi | B ve N tetragonal |
| Moleküler şekil | B ve N tetrahedral |
| Dipol moment | 5.2 D |

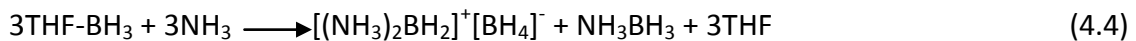
Amonyum boranlar, endüstri açısından önemli bileşiklerdir. Borazan türevleri değişik sıcaklık ve basınç uygulamaları ile polimerleşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (1200°C) bor nitrüre dönüşebilmektedir. Bor nitrür özellikle seramik, fiber optik ve ateş tuğlası yapımında kullanıldığı gibi başta roket yakıtı olmak üzere farklı uygulama alanları bulmaktadır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Amonyum boranın genel kullanım alanları

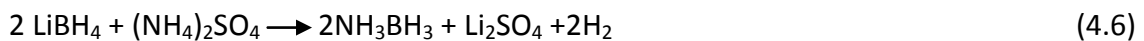
| Malzeme/Karışım | Uygulama Alanı |
|---|--|
| NaBH ₄ ve Amonyum boran tuzları | Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı |
| Suda çözülebilir özellikli amonyum boran | Altın kaplama endüstrisi |
| Amonyum boran, Fe ₂ O ₃ , NaBH ₄ | Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı |
| Amonyum boran, Al, Ni | Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı |
| Amonyum boran ve türevleri | Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı |
| Tersiyer amonyum boran katkıları | Epoksi kütleme maddesi |

4.3 Amonyum Boran'ın Üretim Prosesleri

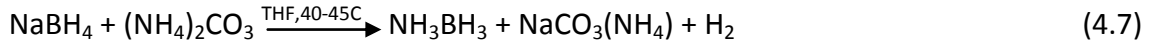
Genel olarak NH₃BH₃ üretimi aşağıdaki denklem temel alınarak yapılmaktadır. Amonyagın (NH₃) tetrahidrofuran (THF) içeren boran (BH₃) özetlisine eklenmesi ile amonyumboran kompleksi elde edilmektedir [30].



Bununla beraber, lityum borhidrür (LiBH₄) ile amonyum tuzlarının reaksiyonu ile NH₃BH₃ üretimi gerçekleştirilmiştir. NH₄Cl ve (NH₄)₂SO₄ olmak farklı tuzlar reaksiyonda kullanılabilir.



Sodyum borhidrür (NaBH_4), LiBH_4 'ten daha ucuz olması sebebiyle NH_3BH_3 üretiminde tercih edilmektedir. Amonyum tuzu olarak NH_4Cl ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ yanında $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanılabilir.



NH_3BH_3 üretilmesi esnasında hidrojen üretimi de gerçekleştiğinden reaksiyon ortamının soğutulması ve iyi havalandırılan bir ortamda gerçekleştirilmesi tavsiye edilmektedir. Ayrıca reaksiyon kabının çıkışı ve basınç kontrolleri mutlaka yapılmalıdır.

NH_3BH_3 pirolizi 1978 yılında yapılan bir çalışmada araştırılmıştır ve BH_3NH_3 'ün BNH ve H_2 'ye 120°C ve 150°C 'da iki aşamada ayrıştığı bulunmuştur. Ayrışma aşağıdaki denklemde görülebilmektedir:



BH_3NH_3 'ün termal bozunması konusunda çalışılmıştır. Literatürde bu reaksiyonun tersinirliği hakkında bir çalışma bulunmaktadır, fakat diammoniate diborane ve lityum borhitritten BH_3NH_3 hazırlanması çalışılmıştır. Bu çalışmalara göre eğer amonyo-boran üretiminin maliyeti düşürülebilirse amonyum boran yakıt hücreleri gibi çalışır durumdaki hidrojen uygulamalarında kullanılabilir.

4.4 Amonyum Boran'ın Hidrolizi

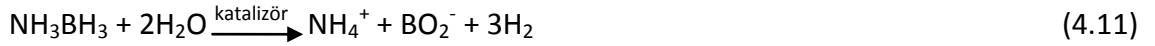
Katı hidrojen depolama malzemesi olarak göz önünde bulundurulmuş en basit bor-azot bileşiği amonyum borandır. NH_3BH_3 yakıt hücresi uygulamaları için mükemmel bir kaynaktır ve maliyetine rağmen hala aktif olarak takip edilmektedir. NH_3BH_3 toksik olmayan, çevreye duyarlı ve kararlı bir materyaldir ve kayıp olmadan hidrojeni güvenle taşıyabilir. NH_3BH_3 , 70°C üstünde sıcaklıklarda hidrojeni serbest bırakabilmektedir ve (%19.6 ağırlık) en yüksek hidrojen içeriğine sahiptir. Diğer bir taraftan, hafif koşullar altında NH_3BH_3 'ün katalitik hidrolizi yolu ile de hidrojen gazı serbest bırakılabilmektedir. NH_3BH_3 'den hidrojen salınımı termoliz ve hidroliz yöntemleriyle gerçekleşmektedir.

Amonyum boranın hidrolizi ile hidrojen üretimi sahip olduğu özellikler bakımından gelecekteki uygulamalar açısından umut verici olmaktadır:

- (1) NH_3BH_3 suda yüksek çözünürlüğe sahip (33.6 g/100 g su) ,
- (2) kendi başına hidrolizine bakarsak sulu çözeltide yüksek stabiliteye sahip,
- (3) hidroliz oda sıcaklığında sadece uygun katalizörün varlığında farkedilebilir oranda gerçekleşmektedir,
- (4) ekzotermik hidroliz reaksiyonu entalpi değeri $\Delta H^\circ = -155.97$ kJ/mol,
- (5) hidroliz her NH_3BH_3 mol için 3 mol H_2 üretmektedir (Eşitlik 4.10).



Hidroliz reaksiyonu çeşitli katalizörler kullanılarak hızlandırılabilir.



Genel olarak, soy metal (Pt, Rh, Pd) ve bazı soy olmayan metallerin (Co, Ni, Cu...) borhidürlerin hidrolizini katalizlediği bilinmektedir. Özellikle soy olmayan metallerin daha ucuz olmaları sebebiyle başta NaBH_4 olmak üzere NH_3BH_3 'ün hidrolizinde tercih edilmektedir. NH_3BH_3 'ün hidrolizi için hazırlanan katalizörler; kimyasal indirgenme ve çöktürme yöntemleri ile üretilmişlerdir.

NH_3BH_3 hidrolizinde karbon ile desteklenen platin (ağ. %20) , koloidal rodyum(0), $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ boşluk küreleri, rutenyum, rodyumve platin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde desteklenen, çeşitli geçiş metali tuzları RuCl_2 , PdCl_2 , CoCl_2 ve karbon destekli paladyum (Pd/C), Fe nanopartikülleri, Co/Co₂B, Ni/Ni₃B, Cu nano partikülleri, poli(N-vinil-2-pyrrolidone) (PVP) stabilize nikel katalizör, boş Ni-SiO₂ nanoküresi, ve Pt ve Ni temelli alaşım katalizörleri test edilmiştir. Koloidal veya destekli katalizörleri amonyum boranın hidrolizinde kullanımı partikül boyutunun azaltılmasıyla katalitik aktivitenin artacağı anlamına gelmektedir. Yüzey atomları ufalan partükül boyutuna bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle, geçiş metal nanokümelere bu reaksiyon için katalizör görevi görebilmektedir. Bu amaçla, geçiş metal nanokümelere mutlak boyutta dengelenmelidir. Polimer dengelenmiş rutenyum, paladyum ve kobalt nanokümelere amonyum boranın hidrolizinden hidrojen üretimini katalizlemek için kullanılmaktadır.

Rutenyum ve rodyum nanoküpleri laurate iyonu ile aşırı miktarlar içinde dengelenmiştir ve bu amonyum boranın hidrolizinde efektif bir katalizör olarak rol oynamıştır. En iyi dengeleyicilerin kullanılmasına rağmen; katalitik uygulamalarda karşılaşılan en büyük problemlerde nanoküplerin toplanması ve bulk metal oluşturmasıdır. Sistemlerde katalizör olarak metal nanoküplerinin kullanımı sınırlanmış boşluk aralıklarında mezopor ve mikropor katıları içinde toplanmayı engellemesinin en etkili yolu olmaktadır. Bu bakımdan, zeolit-Y, 1.3 nm çap ile porlu, yüksek düzenli olması ile gözönünde tutulmaktadır. Bundan başka, zeolit veya zeolit destekli yüzeylerin boşlukları içeren metal nanoküpleri katalizörleri (yüzeyde veya katı malzemede desteklenen zeolit filmler, tozlar veya membramlar) katalitik reaksiyonlar için kinetik kontrol sağlayabilmektedir. Son araştırmalarda, rutenyum(0) ve rodyum nanoküpleri sırasıyla NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizi boyunca zeolit-Y'in içindeki boşluklarda şekillendirmektedir. Çalışmada zeolit hapsedilmiş bakır nanoküplerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve bunların NH_3BH_3 hidrolizi içinde katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Rutenyum ve rodyum gibi ikinci ve üçüncü safılıkta metallere daha ucuz olan birinci safılıkta geçiş metali kullanımı, potensiyel endüstriyel hidrojen üretim reaksiyonlarında katalizör kullanımı için maliyet bakımından önemli bir etkinlik sağlanmaktadır. Zeolit hapsedilmiş bakır nanoküpleri oda sıcaklığında $<15^\circ\text{C}$ bile aktif katalizör olarak kullanılabilir. Zeolit temelli katalizörler, etkili, tekrar kullanılabilir ve küçük ölçekli hidrojen depolamada katalizör olarak kullanılabilir [2].

Rh katalizörünün NH_3BH_3 'ün hidrolizinde kullanılması incelenmiş ve tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Hidrojen çıkışı 0, 20, 35 ve 50°C 'lerde incelendiğinde sıcaklık artışı ile hidroliz süresinin oldukça kısaldığı belirlenmiştir [104]. Ni-SiO₂ nanoküplerinin NH_3BH_3 hidrolizi incelendiğinde SiO₂ destekli Ni katalizine göre daha aktif olduğu belirlenmiştir [1].

Simagina vd., 2010 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada Co₃O₄ katalizörünü indirgenme reaksiyonu ile hazırlamışlardır. NH_3BH_3 çözeltisi içerisine az miktarda NaBH_4 eklenmesi Co₃O₄'ün indirgenme hızını arttırmıştır. NaBH_4 çözeltisi içinde Co₃O₄'ün değişimi ile oluşan kobaltklorür katalizörü NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizi için gelecek vaade eden bir

katalizör olmakta ve bu durumda CoCl_2 içerikli katalizörler bu ortamda aktivite kaybı göstermektedirler [105].

Benzer çalışmada, Co nano parçacıklarını içeren Co katalizörü indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve yüksek aktiviteli, tekrar kullanılabilir özellikleri olduğu saptanmıştır [106].

Saf Co katalizörlerinin yanı sıra Co-Mo-B/Ni köpük katalizörü modifiye edilmiş akımsız kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Optimum koşullarda (350°C , 2 saat) kalsine edilmiş katalizör yüksek katalitik verim ve dayanıklılık göstermektedir. NH_3BH_3 konsantrasyonu ve katalizör miktarının değiştirilmesiyle gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon kinetiğinin 1. dereceden olduğu ve aktivasyon enerjisinin 44.3 kJ/mol olduğu sonucuna ulaşılmaktadır [107].

TiO_2 (Pd-PVB- TiO_2) üzerine desteklenmiş polimer sabitlenmiş paladyum katalizörünün amonyum boranın hidrolizinde kullanımı ve karakterizasyonu da incelenmiştir. Katalizörün düşük amonyum boran konsantrasyonlarında ve sıcaklıkta oldukça aktif, izole edilebilir ve tekrar kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir [108].

Diğer bir çalışmada, Co-P içerikli katalizör hazırlanmıştır. Pt/C ve Ru katalizörü ile aktivasyon sonuçları karşılaştırılmış ve daha aktif olduğu sonucuna ulaşılmıştır [109]. Polimer destekli $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x= 0-0.12$) katalizörü kimyasal indirgenme yöntemi ile hazırlanmıştır. Amonyum boranın hidrolizinin yanı sıra termolizinde de etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır [110].

Brockman vd., 2010 yılında yaptıkları çalışmalarında Ru katalizörü kullanarak % (ağ.) 5-25 NH_3BH_3 'ün çözeltilerinin hidrolizini incelemişlerdir. NH_3BH_3 hidrolizinde; toplam H_2 dönüşümü, kimyasal kinetik, çözücü yoğunlukları, pH, yan ürün çözünürlüğü, amonyak oluşumu, sulu NH_3BH_3 çözeltilerinin muhafaza kararlılığı incelenmiştir. Yeni hazırlanan ve bekletilmiş çözeltilerdeki H_2 dönüşüm oranının iyi olduğu ve DOE kriterlerine uyduğu sonucuna ulaşılmıştır [111].

Xu ve Chandra çalışmalarında NH_3BH_3 stabil sulu çözeltilerinde uygun miktarda metal katalizör kullanıldığında H_2 oluşumunun % (ağ.) 8.9 ve $\text{H}_2:\text{NH}_3\text{BH}_3$ 3:0 oranında olduğu sonucuna varmışlardır. Katalizör varlığında hidroliz reaksiyonu oda sıcaklığında yüksek

verimle gerçekleşmektedir. Katalizör olarak soy ve soy olmayan metaller kullanılabilir. Katalitik hidroliz prosesi, yüksek hidrojen oluşumu ile taşınabilir yakıt pili uygulamaları için uygun olmaktadır [112].

Shrestha vd., oda sıcaklığından 70°C aralığında susuz NH₃BH₃ çözeltilerinin heterojen katalizör kullanımı ile hidrolizini incelemişlerdir. NH₃BH₃ hidrolizinde; platin, paladyum, rutenyumun katalitik özellikleri incelendiğinde platinin en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. 70°C ve 15 dk reaksiyon koşullarında ortalama H₂ oluşum hızı 0.08 g.s⁻¹H₂ kg⁻¹ NH₃BH₃ (0.04 g. s⁻¹.kW⁻¹). Yakıt pillerindeki yüksek sıcaklıklarda (110°C) H₂ oluşum hızının artması beklenmektedir. Katalitik reaksiyonlar sonucunda poliborazan oluşmaktadır. Ayrıca platin katalizörü 2-4 saat 150°C'den yüksek sıcaklıklarda rejenere edilmiştir. Yapılan çalışma sonucu Shrestha vd. yüksek H₂ oluşumu hızına sahip AB'nin kimyasal hidrojen depolamada en önde gelen adaylardan biri olduğu katalitik hidroliz çalışmalarının araştırılması gerektiği belirtmektedirler [113].

Barakat (2013) tarafından yapılan çalışmada, hidroliz için Co-Mn-O nanofiberler kullanılmıştır. Nanofiberler, "elektrospinning" prosesi kullanılarak sentezlenmiştir. Kobalt asetat, mangan asetal ve polivinil alkol (PVA) çözeltileri kullanılmış ve Ar atmosferinde 850°C'de 5 saat boyunca kalsine edilmişlerdir. Yapılan diğer çalışmalara oranlar, oda sıcaklığında kısa zaman aralığında eş değer hidrojen (3 mol) elde edilmiştir [115].

Yousef vd. (2013), tarafından yapılan çalışmada, CuO nanopartikül katkılı, TiO₂ nanofiberler kullanılmıştır. Çalışmada, 10 dakikadan sonra elde edilen hidrojen değeri, 2.7, 0.9 ve 0.95'tir. Kullanılan nanofiberler, 3 kere üst üste kullanılmasına rağmen, katalitik aktivitelerinde bir değişim gözlenmemiştir. Hidroliz prosesi, güneş ışığı altında gerçekleştirildiğinde, katalitik performansın çok daha güçlü olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, CuO ve TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesidir. Kullanılan nanofiberler, basit, yüksek verim ve düşük maliyetli olan elektrospinning tekniği kullanılarak hazırlanmıştır [116].

Figen ve Coşkuner (2013) tarafından yapılan çalışmada, NH₃BH₃ ile Co-B katalizörü kullanılarak ultrasonik hidroliz gerçekleştirilmiştir. Co-B katalizörleri, sol-gel methodu kullanılarak hazırlanmıştır. Bunun için, sitrik asit varlığında bor oksit (B₂O₃) ve kobalt(III)

klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. 500 ve 700°C 'de kalsinasyon sonucu amorf ve kristal katalizörler elde edilmiştir. Hidroliz, ultrasonik koşullarda kesikli bir reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0.12 M NH_3BH_3 ve Co-B katalizörleri, 22, 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarında kullanılmıştır. Hidrojen üretim hızının, sırasıyla 500, 750 ve 1000 rpm manyetik karıştırma hızıyla karşılaştırıldığında, ultraosonik koşullar altında %37.79, %21.99 ve %21.85 artma olduğu gözlemlenmiştir [117].

Cheng vd. tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada, nanogözenekli Ni-bazlı katalizörler kullanılmıştır. Ni, Ni-Fe ve Ni-Pt katalizörleri, NH_3BH_3 'ün hidroliziyle hidrojen üretimi için araştırılmıştır. 20-25 nm çapındaki Ni ve Ni-Fe nanopartikülleri, katılık içeren sulu çözelti içerisinde kolloidal metod kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada güçlü performans sergilemişler, ancak reaksiyon çözeltisinden ayrıldıktan sonra aktivite kaybı gözlemlenmiştir. Nanogözenekli Ni-Pt, partikül çapı, 5 nm altı olacak şekilde, yer-değiştirme reaksiyonları arasında izole edilmiş Ni partiküllerinden hazırlanmıştır. Santrifüj, yıkıtma, kurutma ve tavlama işlemlerinden sonra, nanogözenekli Ni-Pt elde edilmiştir. Yapılan çalışmada yüksek hidrojen salınım hızı ve verimi ayrıca düşük aktivasyon enerjisi elde edilmiştir [118].

Hung vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, mezogözenekli silika destekli Co-B katalizörleri kullanılmıştır. Co-B katalizörleri, 3 farklı mezogözenekli silika üzerine desteklenmiştir. Beta-zeolit içeren MCM-41 ve geleneksel MCM-41 kimyasal adsorpsiyon yoluyla yüzeyde desteklenmiştir.

Yüzeyde 3-trihidroksililpropilmetilfosfonat (THPMP), kullanılmıştır. Çalışmada, ilk olarak kobalt oksit türleri, mezogözenekli silikalarla çok küçük nanotancikleri (<2 nm) desteklenmiştir. Daha sonra nanopartiküller NaBH_4 ile reaksiyona sokularak, aktif Co-B katalizörlerine dönüştürülmüşlerdir. Doğal amorf Co-B katalizörünün daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [119].

Moussa vd. tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada, amonyum boran hidrolizi incelenmiş ve boratların geri dönüşümü araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, hidrolizatın sulu $\text{B}(\text{OH})_3$ içerdiği gözlemlenmiştir. Katalizör içermeyen çözeltinin, 30°C 'de 6 ay boyunca Ar atmosferinde depolandığında stabil olduğu görülmüştür. Hidrolizattan

suyun ekstraksiyonu vakum ve hava ortamı kullanılarak -50 ve 500°C arasındaki farklı koşullarda incelenmiştir. Yüksek sıcaklığın, boratların hidrasyon derecesinin düşürdüğü belirlenmiştir. Toplam dehidrasyon, B₂O₃ formasyonu ile 500°C'de elde edilmiştir. Hidrolizattaki temel sorun, kurutma boyunca NH₃ salınımıdır. NH₃'ü kaldırmak ve kuru-NH₃ içermeyen hidrolizat için bir çözelti kullanılmış ve H₃B₃O₆ formu oluşmuştur. Böylece B₂O₃ ve H₃B₃O₆ geri kazanılmıştır [120].

4.5 Amonyum Boran'ın Termolizi

Termoliz, amonyum borandan depolanan hidrojenin istenilen yer ve zamanda salınımının gerçekleşmesi için bir yoldur. Termoliz bir bileşiğin ısı etkisiyle bozunması veya ayrışması olarak tanımlanabilir [98].

Wolf ve arkadaşları BH₃NH₃'ün termal bozunmasıyla ilgili çalışmalar yapmışlardır. Ancak BH₃NH₃'ün geri dönüşümüyle ilgili çalışmalara rastlanmamaktadır. Ancak BH₃NH₃'ün diboran diamonyak ve lityum borhidritten hazırlanmasıyla ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar BH₃NH₃'ün üretim maliyetlerinin azaltılarak yakıt pili gibi hidrojenle ilgili uygulamalarda kullanımının yaygınlaştırılabileceğini göstermektedir [3].

Diğer bir çalışmada; BH₃NH₃'ün termal bozunması, termogravimetri (TG), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), hacimsel ölçümler ve TG/FT-IR enstrümantal cihazları kullanılarak incelenmiştir. DSC tekniği kullanılarak ekzotermik bozunma reaksiyonunun entalpi değişimleri hesaplanmıştır. BH₃NH₃'ün bozunma reaksiyonları erime noktası olan 385 K sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda ısıtma hızı azaldığında termal bozunma hızının da azaldığı görülmüştür. Termal bozunma reaksiyonları sonucu elde edilen aminoboran (BH₂NH₂)_x ve az miktardaki borazan (B₃N₃H₆) XRD ve IR spektroskopisi kullanılarak elemental olarak analiz edilmiştir [99].

BH₃NH₃'ün genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıyla ifade edilen yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. BH₃NH₃'ün yüksek basınç ve sıcaklıktaki faz dönüşümleri incelenmiştir. Bunun sonucunda daha önce yapılan çalışmaları da destekler nitelikte NH₃BH₃'ün ana yapısının tetragonal yapıdan ortorombik yapıya yaklaşık olarak 220 K'de dönüştüğü saptanmıştır. BH₃NH₃'ün tetragonal yapıdan ortorombik yapıya dönüşümü yaklaşık olarak 11.5 GPa basınçta olacağı

beklenmektedir. Sonuç olarak bu çalışma, NH_3BH_3 'ün içyapısal özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olmakla beraber hidrojen depolayıcı madde olarak geliştirilecek yeni malzemeler için de model rol görevi üstlenmektedir [100].

Amonyum boran kompleksinin termal iletkenliği, ASTM E 1225 standardı uygulanarak 300-420 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. 300 K'de saf NH_3BH_3 bileşiğinin termal iletkenliği yaklaşık olarak 15 W/m-K olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %10 alüminyum tozuyla NH_3BH_3 'nin karıştırılarak hazırlanmasıyla elde edilen kompozit peletin termal iletkenliği saf NH_3BH_3 kompleksine göre 4 kat artmıştır. Termoliz sonucu $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{Al}$ kompoziti ve saf AB'nin kütle kaybı sırasıyla %25.4 ve %33.9'dur [101].

500 K sıcaklıkta BH_3NH_3 'ün termal bozunmasıyla ilgili çalışmalar diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetre (TG)'nin FT-IR spektrometresi ve gaz fazın analizi için kütle spektrometresiyle (MS) birlikte kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 340 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda borazan sıcaklığın artışıyla beraber kademeli olarak bozunmaktadır. Küçük miktarlarda elde edilen aminoboran ve borazanın analizi FT-IR ve MS spektrometresi yardımıyla yapılabilmektedir. BH_3NH_3 'ten önemli miktardaki H_2 salınımı 400 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlemlenmektedir. Borazanların hidrojen salınım verimleri ısıtma hızının artmasıyla artmaktadır. Kütle spektrometresinin analiz sonuçları da aminoboranın monomerik formda olduğunu desteklemektedir. Gaz fazı reaksiyonlarıyla ilgili daha sonraki araştırmalarda borazanların termal bozunması sırasında bor nitrit tabakasının bozunduğunu ön görmek mümkündür [102].

Chiriac vd. çalışmalarında kobalt tuzlarının (CoF_2 , CoCl_2 , CoBr_2 , ve CoI_2) AB'nin termolizi üzerindeki etkilerini enstrümantal analiz yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmalar sonucunda başta CoCl_2 olmak üzere CoBr_2 ve CoI_2 'ün NH_3BH_3 'nin bozunma süresini ve H_2 içindeki istenmeyen borazan içeriğini azalttığı sonucuna ulaşmışlardır. CoF_2 kullanımının bu parametreler üzerinde etkili olmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Kobalt tuzlarının kullanımı elektriksel ve yapısal özellikleri geliştirmekle beraber; Co^+ aktivasyonu başlatarak NH_3BH_3 dehidrojenasyonunda çekirdeklenmeyi, NH_3BH_3 polimerizasyonunu ve kararlı polimer yapıyı sağlamakta olmasının yanı sıra borazan emisyonlarını azaltmakta olduğu sonucuna ulaşmışlardır [103].

Wang vd. (2013), tarafından yapılan çalışmada, sınırlı hızda amonyum boranın termoliz çalışmaları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda düşük ısıtma hızlarına odaklanıldığı görülmüştür. Artan ısıtma hızıyla bozunmanın arttığı ve kütle kaybının gözlemlendiği belirlenmiştir. DTA-TG'de yapılan çalışmada, kütle kaybının 50 K/dk. artmaya kadar devam ettiği gözlemlenmiştir [121].

Gangal vd. tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada, amonyum boranın termolizine zeolitlerin etkisi incelenmiştir. NH_3BH_3 'ün bozunumu her basamakta 1 mol hidrojen salınımıyla, 3 aşamada gerçekleşmektedir. Desorpsiyon sıcaklıkları, 100, 140°C ve 1000°C yukarıdır. Bozunmaya zeolitlerin etkileri incelendiğinde, NH_3BH_3 'ün indüksiyon periyodunun 90°C'de 125 dk.'dan 10 dk.'ya azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, zeolitlerin geniş yüzey alanı ve yapısındaki metal katyonlarıdır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, indüksiyon periyodunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir [122].

Yapılan bir çalışmada metal hidrürler varlığında, amonyum boranın termolizi incelenmiştir. Çalışmada, FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 ve ZnCl_2 kullanılmıştır. CuCl_2 katkılı NH_3BH_3 'ün 25°C'de dehidrojenasyonunun başladığı gözlenmiştir. 85°C'de %14 ağırlık kaybı olduğu belirtilmiştir. Ancak bu katkı istenmeyen borazın oluşumuna engel olamamış, sadece azalma gözlenmiştir [123].

Yapılan diğer bir çalışmada, amonyum boranın termolizine borik asidin etkisi incelenmiştir. Çalışma, borik asidin başlangıç sıcaklığını azaltmak ve hidrojen salınım kinetiklerinin geliştirilmesi için umut verici bir katkı maddesi olduğunu göstermiştir. Isıtma ile birlikte borik asitten su salınımı olmuş ve tetrahidroksiborat iyonu formu oluşmuştur. Bu iyonun, AB dehidrojenasyonunu katalizleyen Lewis asidine katkı sağladığı düşünülmektedir. Borik asit kullanılarak, 85°C'de yüksek verimde hidrojen elde edilmiştir (toplam hidrojen verimi ağırlık %11.5) [124].

4.6 Amonyum Boran ve Yakıt Pili Uygulamaları

Amonyum boran (NH_3BH_3), son yıllarda yapılan çalışmalarda %19.6 hidrojen depolama kapasitesiyle dikkat çekmiştir. Varma (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, hidrojen ve ısı üretmek için, metal tozları ve suyun ekzotermik reaksiyonları kullanılmıştır.

Ortaya çıkan ısı, serbest hidrojen açığa çıkarmak için NH_3BH_3 'ün termolizi için kullanılmıştır. NH_3BH_3 depolanırken madde kaybının önlenmesi için, kuvarz ve aktif karbon katmanları kullanılmıştır. Bu sistemde, %99.9 saf hidrojen elde edilmiştir. Devamında, askeri uygulamalar için kullanılacak taşınabilir yakıt pilleri için yapılan ön çalışmalarda kullanıldığında olumlu sonuçlar elde edilmiştir [114].

Hua vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, otomotiv yakıt pilleri için hidrojen taşıyıcı olarak amonyum boran kullanılmış ve farklı prosesler incelenmiştir. İlk proste, harcanan yakıtın özümsemesi için tiyol kullanılmış, yakıt çevriminin sonlanması için formik asit kullanılmıştır. İkinci proste, tiyol yerine alkol kullanılmış ancak diğer basamaklar test edilmemiştir. Üçüncü proste, harcanan NH_3BH_3 'nin yenilenmesi için hidrazin kullanılmıştır. Tek reaktör kullanılan bu proste, hidrazinden hidrojen üretimi, basit bir proses değildir. Yapılan çalışmada üç rejenerasyon (yenileme) prosesi karşılaştırılmış ve enerji gereksinimleri hesaplanmıştır. Tahmini sera gaz emisyonları, CO_2 eşdeğeri kg H_2 başına 20 ile 100 kg arasında bulunmuştur. İlk proste, yakıt çevriminin tamamlanması için >%40 toplam temel enerji kullanılmaktadır. Hesaplanan verim yaklaşık %24 olarak bulunmuştur. Alkol bazlı ikinci proste verim yaklaşık %37 olarak bulunmuştur. Hidrazin bazlı proste ise, %18 olarak enerji verimi elde edilmiştir [126].

Hwang vd. (2012) tarafından yapılan farklı bir çalışmada, NH_3BH_3 proton değişimli membran (PEM) yakıt pilinde hidrojen depolama materyali olarak kullanılmıştır. Deneysel en yüksek H_2 verimi (ağ. %14, 2.15 H_2 eşdeğeri), katalizör kullanılmadan, hızlı kinetik ile birlikte PEM FC çalışma sıcaklıkları yakın NH_3BH_3 termolizi ile elde edilmiştir. Aynı zamanda az bir miktar amonyum (<10 ppm) dehidrojenasyon reaksiyonları boyunca üretilebilmekte, harcanan NH_3BH_3 farklı yöntemler kullanılarak verimli olarak yenilenebilmektedir. Deneysel paslanmaz çelik bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Dış ısıtma kullanılmış, NH_3BH_3 (%97 saflıkta) küçük bir kuvarz şişesi içerisine yerleştirilerek argon atmosferi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve kullanılan yöntem, hidrojen depolama için literatüre güncel olarak mevcut olan en umut verici metod olarak belirtilmiştir ve PEM FC tabanlı araç uygulamalarında kullanılabilir [127].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR**5.1 Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler**

Yapılan deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hammadde ve kimyasal malzeme özellikleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde ve kimyasal malzemelerin özellikleri

| Hammadde ve Kimyasal Malzemeler | Marka | % Saflık |
|---------------------------------|--------------------------------------|----------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Embay | 98 |
| NH_4CO_3 | Sigma Aldrich | 99 |
| NH_4Cl | Merck | 99.8 |
| THF | Merck | 99 |
| NH_3BH_3 | Sigma Aldrich | 99 |
| NaBH_4 | Laboratuvarımız da üretilmiştir [4]. | 97 |

5.2 Ekipmanlar

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar ve kullanım yerleri, Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar ve kullanım yerleri

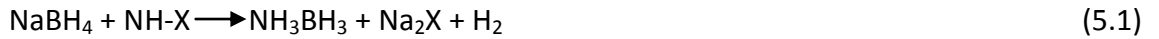
| Ekipmanlar | Kullanım Yeri |
|--------------------------------|-------------------|
| Mantolu balon ısıtıcı seti | Üretim |
| Sokslet ekstraksiyon seti | Saflaştırma |
| Süzme seti | Saflaştırma |
| Vakum pompası ve etüvü | Kurutma |
| İnert atmosfer altında öğütücü | Numune öğütülmesi |

5.3 Deneysel Yöntem

5.3.1 Amonyum Boran üretim prosesi

Çalışmalar kapsamında NH_3BH_3 üretimi; manyetik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretimler farklı N-H kaynağı ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4CO_3 , NH_4Cl), sıcaklık (20, 30, 40 °C), süre (30-130 dk.), çözücü miktarı (50-200 ml) ve stokiyometrik ve aşırı girdi oranlarında gerçekleştirilerek proses optimizasyonu yapılmıştır. NH_3BH_3 üretim prosesi akım şeması Şekil 5.1’de verilmektedir.

Deneysel çalışmalarda amonyum boran üretimi Eşitlik 5.1 temel alınarak gerçekleştirilmiştir.

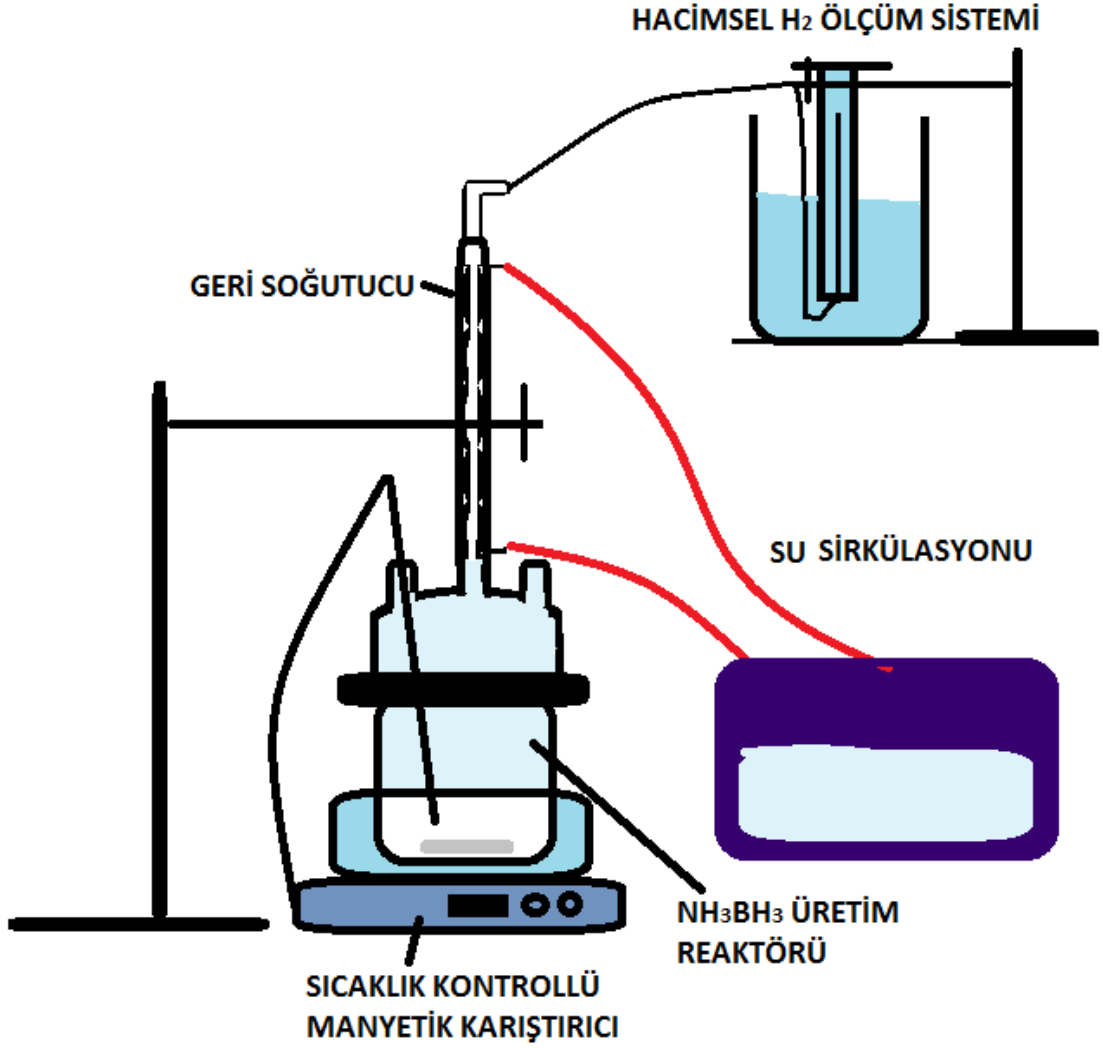


Şekil 5.1’de verilmekte olan üretim prosesi akım şeması incelendiğinde, prosesin sekiz adımdan oluştuğu görülmektedir. En son adım olan öğütme sonrasında ürünün yapısal özellikleri karakterize edilmiştir.



Şekil 5.1 NH₃BH₃ üretim prosesi akım şeması

Üretilen NH₃BH₃'nın yapısal karakterizasyonu için XRD, FT-IR, RAMAN, NMR ve elemental analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2'de verilmekte olan deney düzeneği kullanılarak NH₃BH₃'ün üretimi, NaBH₄'den ve farklı NH-X tuzlarının reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2 NH_3BH_3 üretim prosesi şematik deney düzeneği

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi deney düzeneği, hacimsel H_2 ölçüm sistemi, geri soğutucu, NH_3BH_3 üretim reaktörü, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ve su sirkülasyonu düzeneği olmak üzere 5 sistemden oluşmaktadır.

Reaksiyonun istenilen sıcaklıkta gerçekleştirilmesi için sıcaklık kontrolü su sirkülasyonu ile sağlanmış ve hacimsel hidrojen gazı ölçümü gerçekleştirilerek üretim denklemindeki ürünlerden biri olan H_2 gazının miktarı izlenmiştir.

Farklı sıcaklık, süre, girdi oranları ve THF miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda, filtrasyon işlemi ile yan ürünler uzaklaştırılmış, sokslet ekstraksiyon sistemi ile çözücü üründen ayrılmıştır.

Oda sıcaklığında vakum altında kurutma gerçekleştirilerek beyaz renkli ürün elde edilmiştir.

Bunu takiben THF ile tekrar kristallendirme ve kurutma gerçekleştirilerek saf haldeki ürün elde edilmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te farklı deney koşulları sonucunda üretilen NH_3BH_3 'lerin kristalizasyon ve tekrar kristallendirme sonrası görüntüleri verilmiştir.

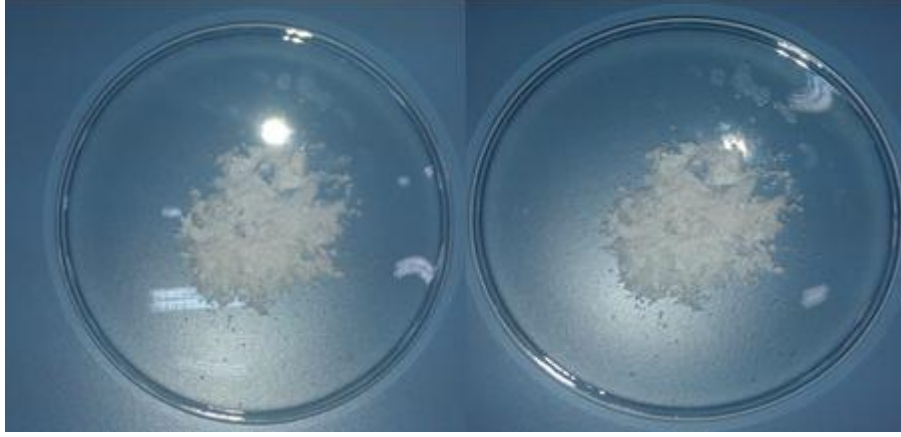


Şekil 5.3 Kristalizasyon sonrası NH_3BH_3 numuneleri



Şekil 5.4 Tekrar kristallendirme sonrası NH_3BH_3 numuneleri

Analiz sonrasında, numuneler inert atmosfer altında saklanmıştır. İnert atmosferde öğütülerek analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.5 Öğütme sonrası NH_3BH_3 numuneleri

Üretilen tüm numunelerden uygun miktarlarda alınarak XRD, FT-IR, RAMAN analizleri gerçekleştirilmiş, optimum üretim koşullarına sahip olan numunelere ise NMR ve elementel analiz teknikleri uygulanarak yapısal karakterizasyonları belirlenmiştir.

5.3.2 Üretilen amonyum boranın yapısal karakterizasyonu

5.3.2.1 X-ışını difraksiyonu (XRD)

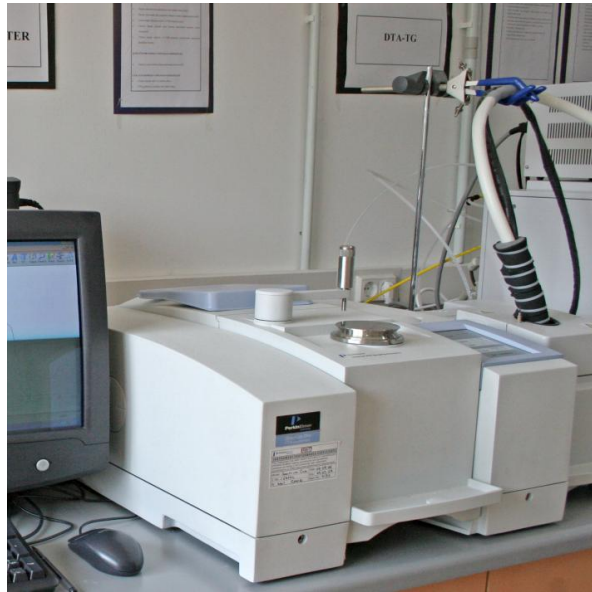
Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir (Şekil 5.8). Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01 $2\theta^\circ$ adım sayısında ve 1,2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6 Analizlerde kullanılan XRD cihazı

5.3.2.2 Fourier transformer infrared spektroskopisi (FT-IR)

Fourier transform infrared spektrofotometresi cihazı bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler vermektedir. NH_3BH_3 'ün FT-IR analizinde Perkin Elmer Spectrum One marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 5.9). Analiz $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ATR yöntemiyle dört tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7 Analizlerde kullanılan FT-IR cihazı

5.3.2.3 Raman spektroskopisi (RS)

Raman spektroskopisi ile bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler vermektedir. NH_3BH_3 'ün RAMAN analizinde Perkin Elmer Raman Station 400 F marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 5.10). Analiz $3280\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ Raman shift aralığında dört tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8 Analizlerde kullanılan RAMAN cihazı

5.3.2.4 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

NMR, organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan güçlü bir tekniktir. NMR spektrumunda, kaç çeşit proton olduğu, sinyal gruplarının yerleriyle protonun türü (aromatik, alifatik, olefinik), sinyal gruplarındaki yarımalar komşu gruptaki proton sayısı ve bağ özelliği, moleküldeki bulunan prosesler ve sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu ile protonların sayıları hakkında bilgi vermektedir. Analizler TÜBİTAK-MAM'da yaptırılmıştır.

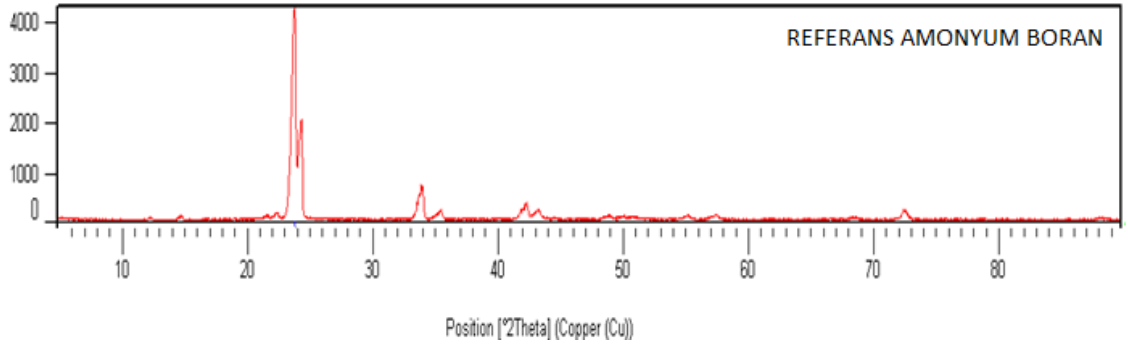
5.3.2.5 Elementel analiz (EA)

Elementel Analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yöneliktir. Analizler TÜBİTAK-MAM'da yaptırılmıştır.

5.4 Deneysel Sonuçlar

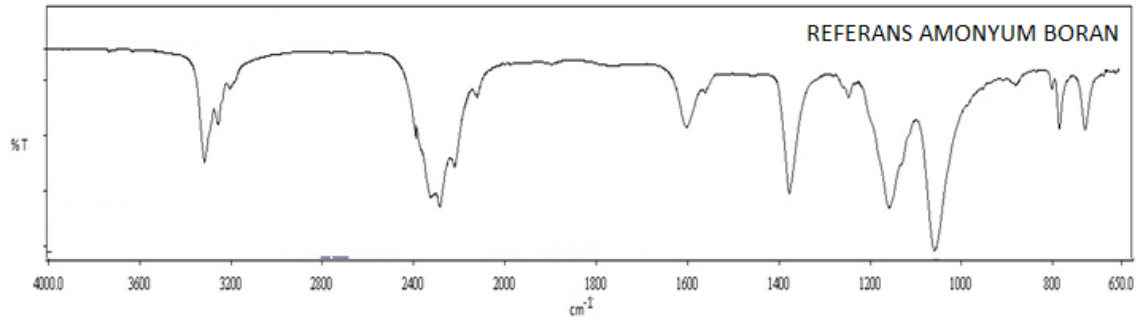
5.4.1 Referans amonyum boranın karakterizasyonu

Referans olarak temin edilen NH_3BH_3 'ün kristal faz özellikleri, molekül bağları, molekül yapısındaki özellikleri başta olmak üzere karakteristik özellikleri XRD, FT-IR ve RAMAN analizleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 5.9 Referans NH_3BH_3 'ün XRD patterni

XRD analiz sonucunda NH_3BH_3 'ün karakteristik X-ışını difraksiyon patterni Şekil 5.11'de verilmektedir. En yüksek şiddete sahip piklerin yaklaşık olarak 24° , 34° ve 41° 'lerde oluştuğu belirlenmiştir.



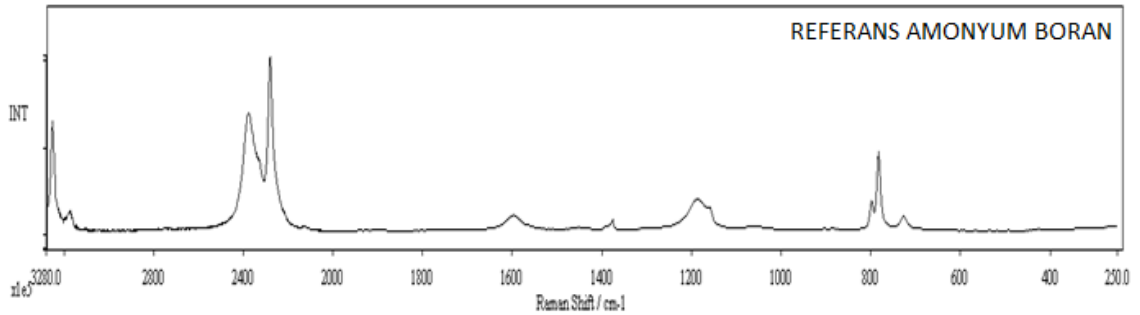
Şekil 5.10 Referans NH_3BH_3 'ün FT-IR spektrumu

Şekil 5.12'de verilmekte olan FT-IR analiz sonucunda NH_3BH_3 kimyasal bağ yapısı ile ilgili karakteristik dalga sayısı bölgeleri belirlenmiştir. Bu bölgeler;

- 3307 cm^{-1} N-H gerilme bandını,

- 2378-2150 cm^{-1} B-H gerilme bandını,
- 1595 cm^{-1} ve 1242-1052 cm^{-1} B-H eğilme bandını,
- 1373 cm^{-1} N-H simetrik gerilme bandını,
- 875 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} B-N gerilme bandını,
- 782 cm^{-1} B-H simetrik gerilme bandını

N-H, B-H ve B-N bağlarını temsil eden kızıl ötesi bant bölgeleri olarak belirlenmiştir.

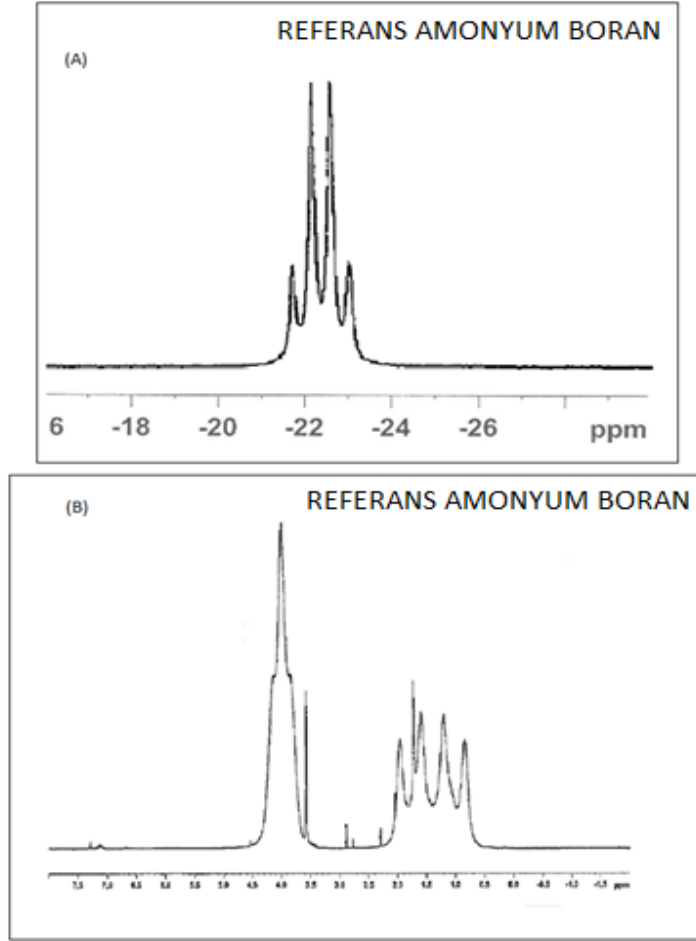


Şekil 5.11 Referans NH_3BH_3 'ün RAMAN spektrumu

Şekil 5.13'te verilmekte olan RAMAN analiz sonucunda NH_3BH_3 'ün kimyasal bağ yapısı ile ilgili karakteristik dalga sayısı bölgeleri belirlenmiştir. RAMAN ve FT-IR analiz sonuçlarının uyum içerisinde olduğu dikkat çekmektedir.

Şekil 5.14'te verilmekte olan ^{11}B ve ^1H elementlerine ait NMR analiz sonucunda NH_3BH_3 'ün karakteristik ppm değerleri görülmektedir [125].

Optimum koşullar altında üretilen NH_3BH_3 'ün elementel analiz sonuçları; %42.35 N ve %18.99 H olacak şekilde belirlenmiştir. İçerisinde < %1 oranında C olduğu tespit edilmiştir. %100 saf NH_3BH_3 'ün teorik elementel analiz dağılımı; %45.43 N ve %19.47 H olacak şekildedir. Analiz sonuçları karşılaştırıldığında optimum koşullarda üretilen ürünün saflığı, %97.53 olarak hesaplanmıştır.

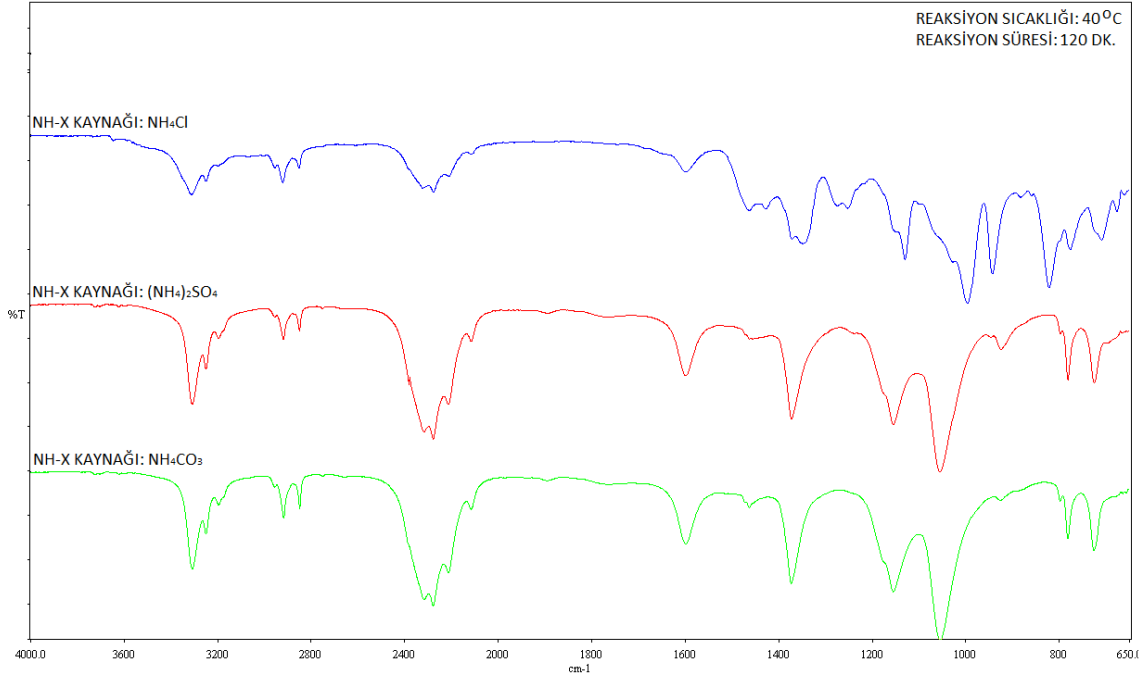


Şekil 5.12 Referans NH_3BH_3 'ün NMR spektrumları, (a) ^{11}B ve (b) ^1H [125]

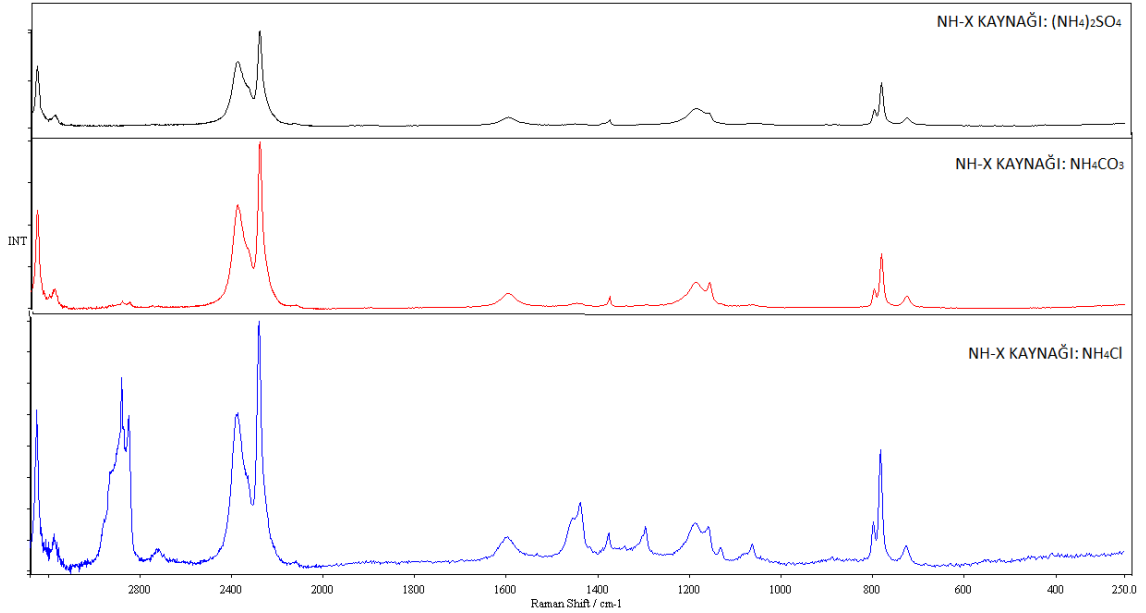
5.4.2 Optimum proses parametrelerinin belirlenmesi

5.4.2.1 N-H kaynağının belirlenmesi

Optimum N-H kaynağının belirlenmesi amacıyla; $(\text{NH})_2\text{SO}_4$, NH_4CO_3 ve NH_4Cl kaynaklarından $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 200 ml THF kullanılarak manyetik karıştırma altında NaBH_4 ile reaksiyonları sonucunda NH_3BH_3 üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR, RAMAN, XRD analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. NH_3BH_3 üretim verimleri Şekil 5.16'da verilmektedir.



Şekil 5.13 Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH₃BH₃ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları

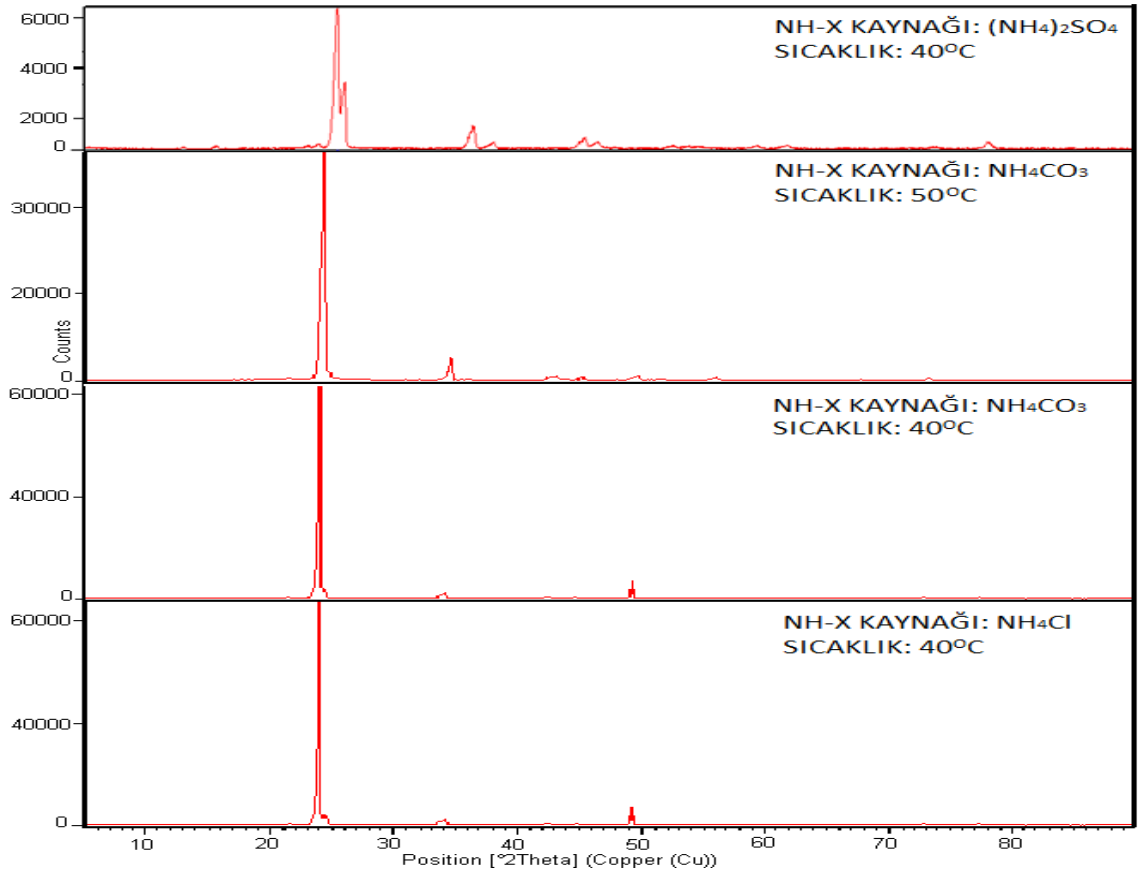


Şekil 5.14 Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH₃BH₃ numunelerinin RAMAN analiz sonuçları

FT-IR analiz sonucu incelendiğinde, (NH₄)₂SO₄'te daha belirgin olmak üzere tüm NH-X kaynaklarında 3307 cm⁻¹ bölgesinde N-H gerilme bandı, 2378-2150 cm⁻¹ bölgesinde B-H gerilme bandı ve 1595 cm⁻¹ bölgesinde B-H eğilme bandı görülmektedir. 1242-1052 cm⁻¹ bölgelerindeki B-H eğilme bandı ve 1373 cm⁻¹ N-H simetrik gerilme bandı (NH₄)₂SO₄ ve

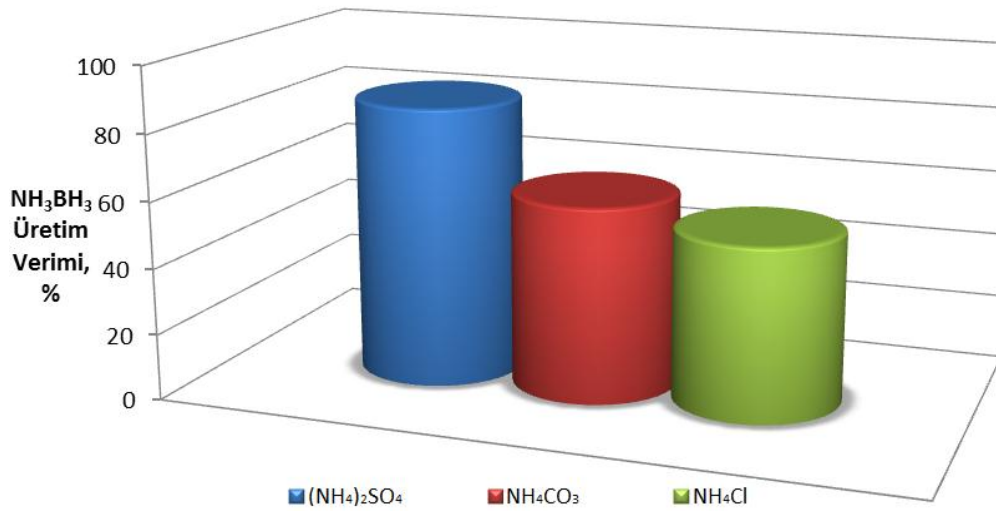
NH_4CO_3 kullanılarak üretilen amonyum boran ürünlerinde daha belirgindir. 875 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} B-N gerilme bandı ve 728 cm^{-1} B-H simetrik gerilme bandı, NH-X kaynağı, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve NH_4CO_3 olan numunelerde belirgin olarak görülmektedir. Farklı NH-X kaynakları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçları incelenmiştir (Şekil 5.14). NH_4CO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçlarının FT-IR analiz sonuçlarıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

Üç farklı kaynak karşılaştırıldığında, referans amonyum borana en yakın sonuç $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılarak üretilen amonyum boranda gözlenmiştir. NH_4Cl kullanılarak üretilen amonyum boranın RAMAN analiz sonucunda $2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde farklı gerilme bantları görülmüştür.



Şekil 5.15 Farklı N-H kaynaklarından üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçları

Farklı NH-X kaynaklarından üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.17’de verilmiştir. Farklı NH-X kaynaklarından üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, her üç kaynakta da 24° ’de yüksek şiddete sahip pik olduğu görülmektedir. 34° ’deki pikler NH_4CO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaynağı kullanılarak üretilen amonyum boran numunelerinde daha belirgin olarak görülmektedir. 41° ’deki pik $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaynağı kullanılarak üretilen üründe daha yüksek şiddette görülmektedir. Analiz sonuçlarından sonra, üç farklı kaynağın verimleri karşılaştırılmış ve optimum N-H kaynağı belirlenmiştir.



Şekil 5.16 Farklı N-H kaynaklarından NH_3BH_3 üretim verimleri

Elde edilen sonuçlar ışığında en uygun N-H kaynağının % 85.18 NH_3BH_3 üretim verim ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ olduğu belirlenmiştir. Farklı N-H kaynaklarından NH_3BH_3 üretim verimleri incelendiğinde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ’ün; NH_4Cl ’dan % 62.22 ve NH_4CO_3 % 43.14 daha yüksek NH_3BH_3 üretim verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple, optimum sıcaklık, süre, girdi oranı ve çözücü miktarının belirlenmesi için N-H kaynağı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ’ün kullanılması gerektiği açıkça görülmektedir.

5.4.2.2 Sıcaklık ve sürenin belirlenmesi

Uygun sıcaklık ve sürenin belirlenmesi için, 20, 30 ve 40°C farklı sıcaklıkları ve 30-130 dk. aralığı kullanılarak, deneysel çalışmalar stokiometrik oran ve 200 ml THF varlığında gerçekleştirilmiştir. 20, 30 ve 40°C için yapılan süre taramaları, XRD, FT-IR ve RAMAN analizleriyle incelenmiştir. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ’den üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD, FT-IR ve

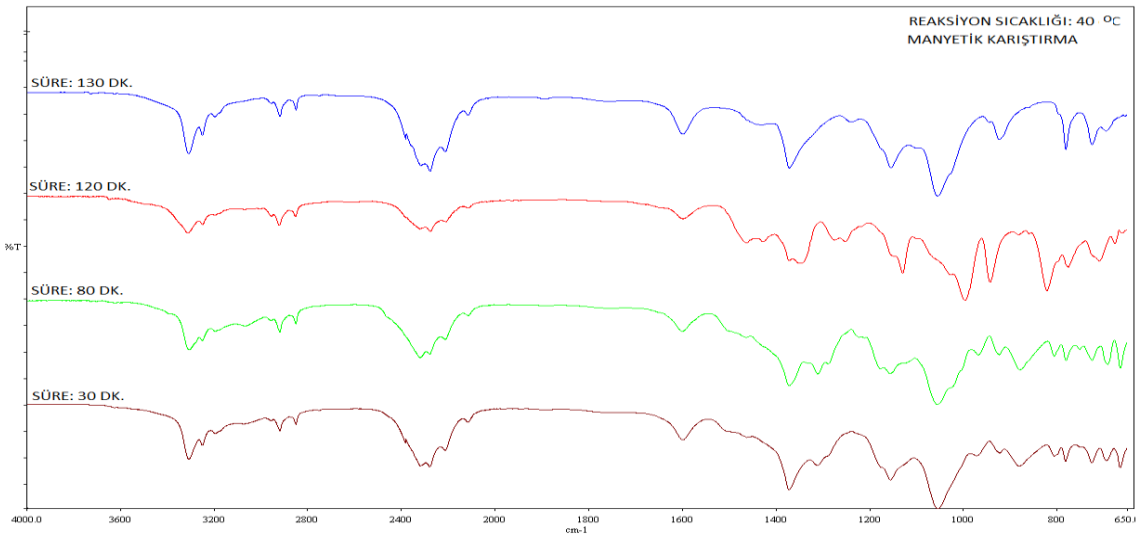
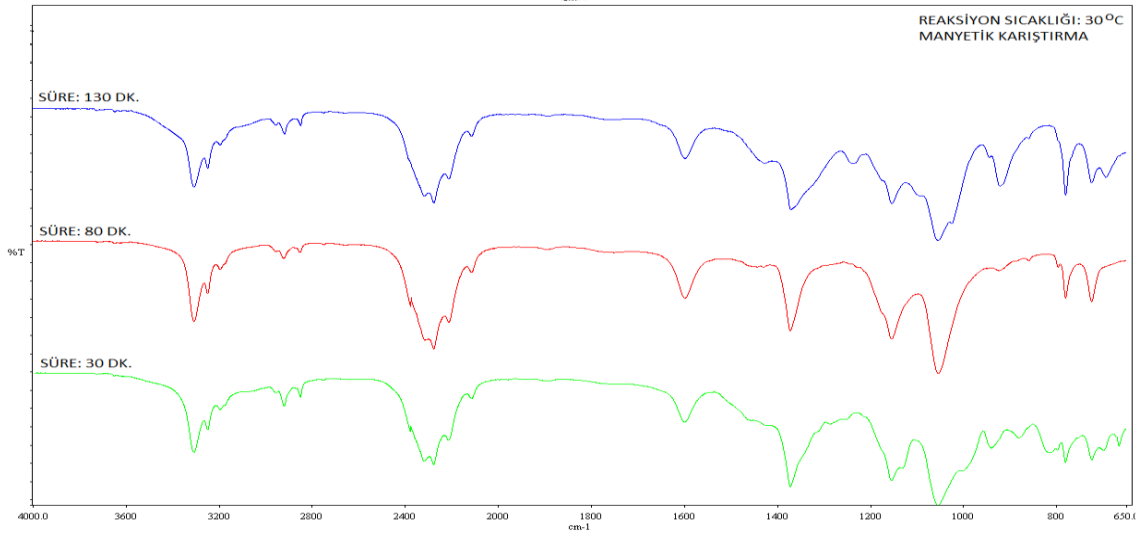
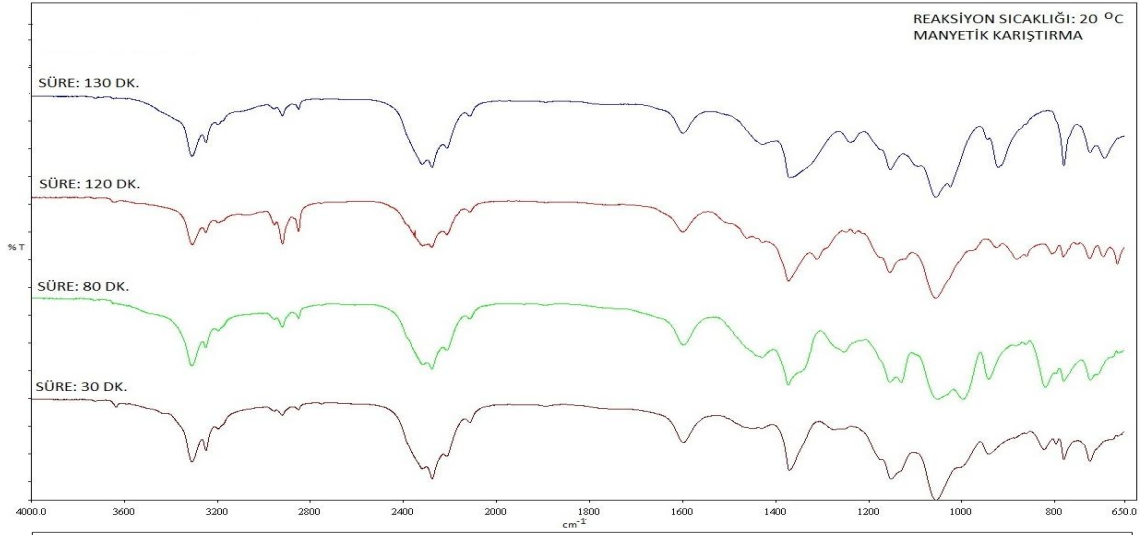
RAMAN analiz sonuçları tezin devamında verilmektedir. Reaksiyonların sonucunda üretilen NH_3BH_3 'lerin verimleri de hesaplanarak uygun sıcaklık ve süre belirlenmiştir (Şekil 5.22).

20, 30 ve 40 °C'de farklı sürelerde üretilen NH_3BH_3 'ün FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.19'da verilmiştir. 20, 30, 40 °C sıcaklıklarında ve 30-130 dk. arasındaki farklı zaman aralıklarında yapılan deneyler sonucunda üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları incelenmiştir. Tüm numunelerde, 3307 cm^{-1} bölgesinde N-H gerilme bandı, 2378-2150 cm^{-1} bölgesinde B-H gerilme bandı, 1595 cm^{-1} ve 1242-1052 cm^{-1} B-H eğilme bandı, 1373 cm^{-1} N-H simetrik gerilme bandı, 875 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} bölgesinde B-N gerilme bandı ve 728 cm^{-1} bölgesinde B-H simetrik gerilme bandı görülmektedir.

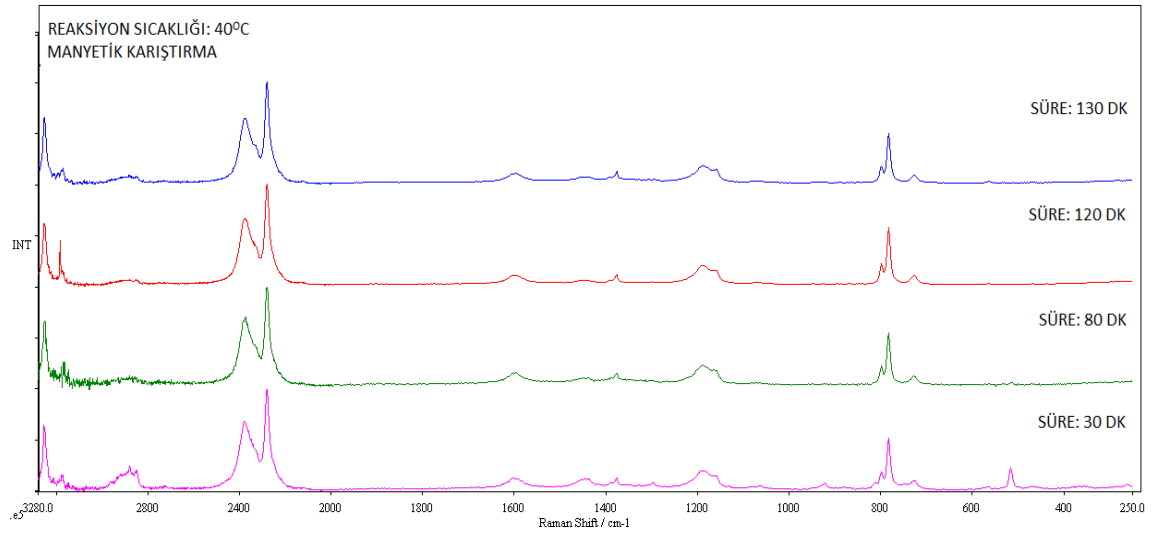
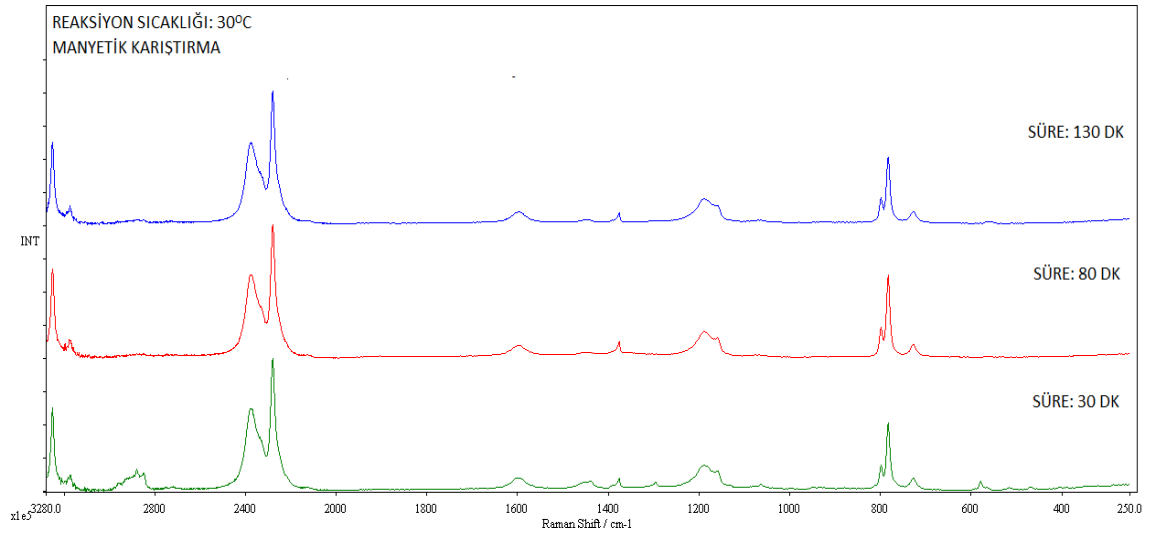
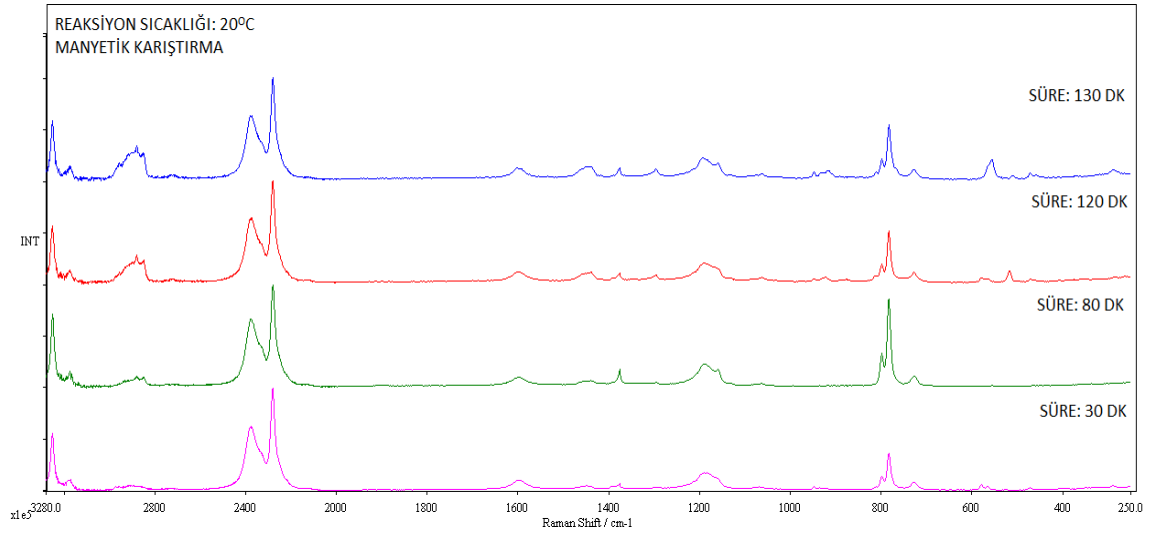
30-40°C sıcaklık ve 120-130 dk. sürelerinde üretilen NH_3BH_3 numuneleri FT-IR analiz sonuçlarının referans amonyum borandan elde edilen sonuçlarla daha çok uyum içinde olduğu görülmektedir.

Numunelerin RAMAN analiz sonuçları incelenerek, bant bölgeleriyle uyumu kontrol edilmiştir. Sonuçlar, Şekil 5.18'de verilmiştir.

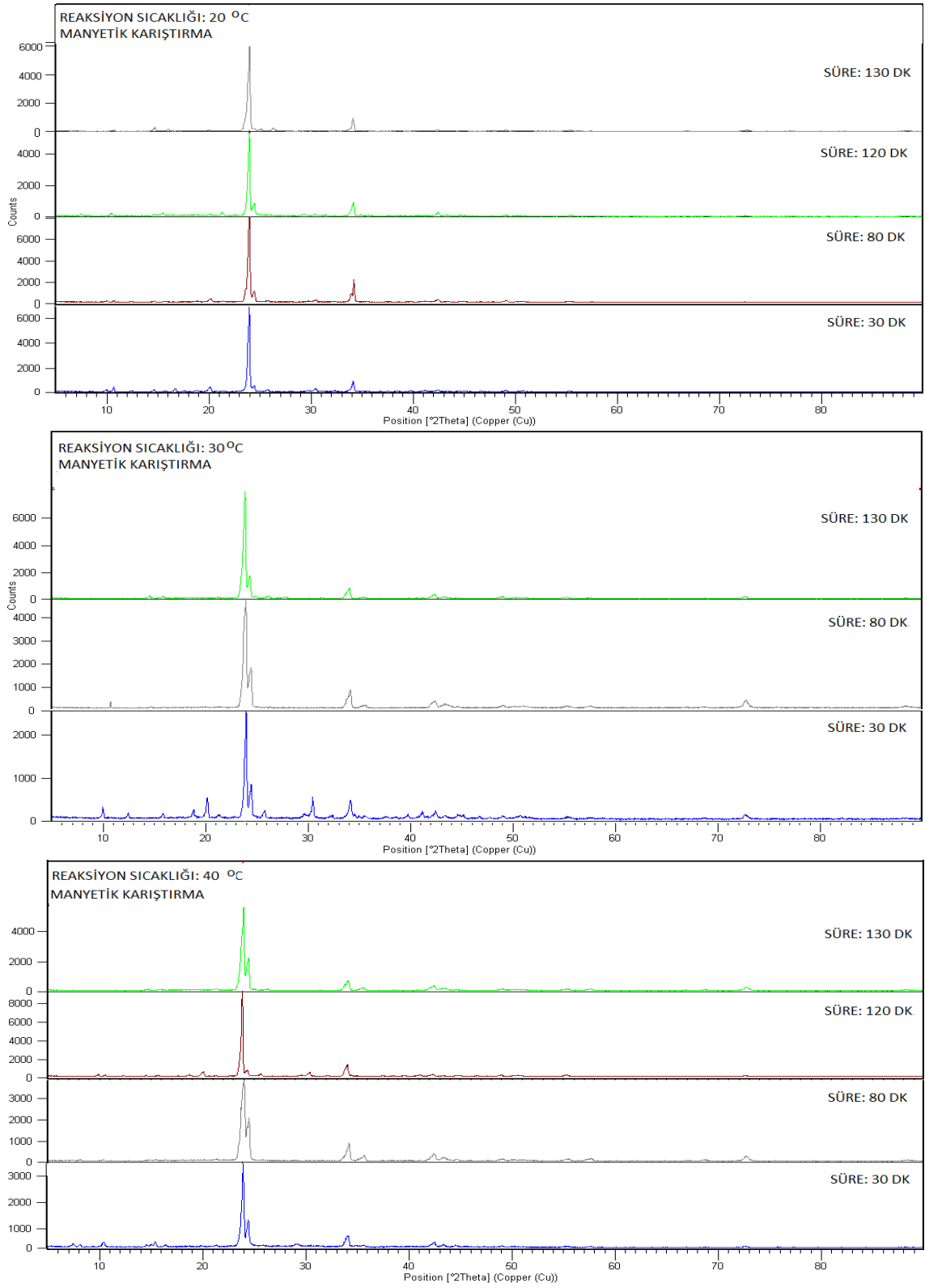
Üretilen numunelerin RAMAN analiz sonuçları incelendiğinde, 20, 30, 40 °C'de 30 dk zaman aralığında farklı bant bölgeleri gözlenmiş ve bu sürenin reaksiyonların bitmesi için yeterli olmadığı belirlenmiştir. 120-130 dk. zaman aralığında ve 30,40 °C sıcaklıklarında üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçlarının FT-IR analiz sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 5.17 20, 30 ve 40 °C'de farklı sürelerde üretilen NH₃BH₃'ün FT-IR analiz sonuçları



Şekil 5.18 20, 30 ve 40°C'de farklı sürelerde üretilen NH_3BH_3 'ün RAMAN analiz sonuçları

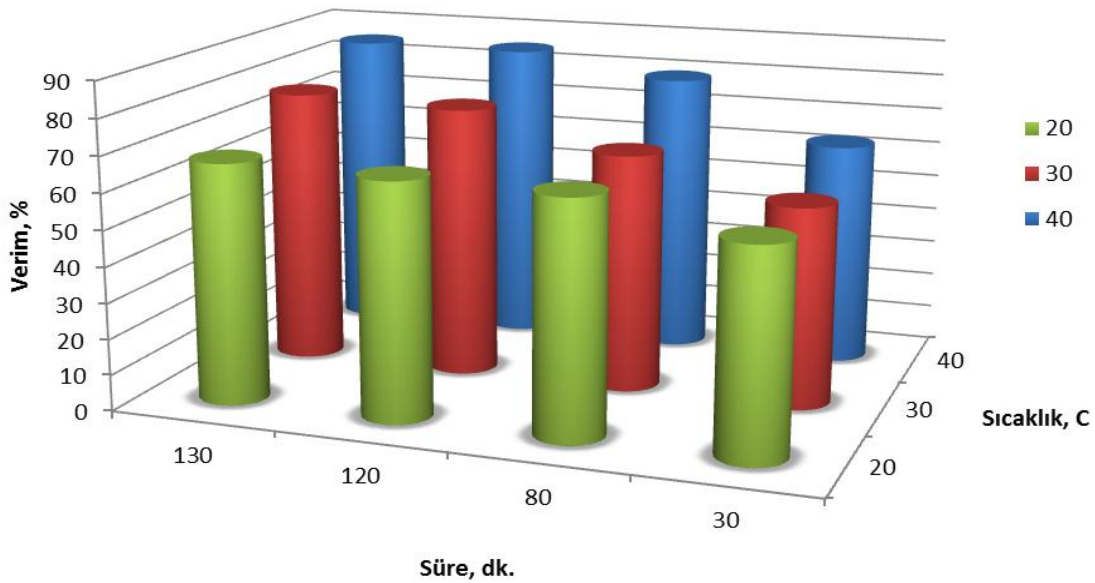


Şekil 5.19 20, 30 ve 40 °C'de farklı sürelerde üretilen NH_3BH_3 'ün XRD analiz sonuçları

Farklı süre ve sıcaklıklarda üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçları, Şekil 5.19'da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan analizlerde en yüksek şiddete sahip 41° 'deki pik tüm analiz sonuçlarında görülmektedir. 34° ve 24° 'deki pikler $30-40^\circ\text{C}$ ve $120-130$ dk. zaman aralığında yapılan deneylerde daha yüksek şiddette görülmektedir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde, referans amonyum boran ile en iyi uyumun yüksek şiddette 24° , 34° , 41° karakteristik piklerine sahip olan, 40°C ve 130 dk. sürede yapılan deney sonucunda üretilen NH_3BH_3 numunesinin XRD analiz sonucunda olduğu görülmektedir.

Elde edilen tüm XRD, RAMAN ve FT-IR sonuçları karşılaştırıldığında; 40°C sıcaklık, 120 dk. ve üzerinde üretilen amonyum boran numunesi analiz sonuçlarının referans amonyum borana daha yakın olduğu belirlenmiştir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan deneylerin verimleri hesaplanmış ve karşılaştırmalar yapılarak NH_3BH_3 üretimi için optimum sıcaklık ve süre belirlenmiştir.



Şekil 5.20 Farklı sıcaklık ve sürelerde NH_3BH_3 üretim verimleri

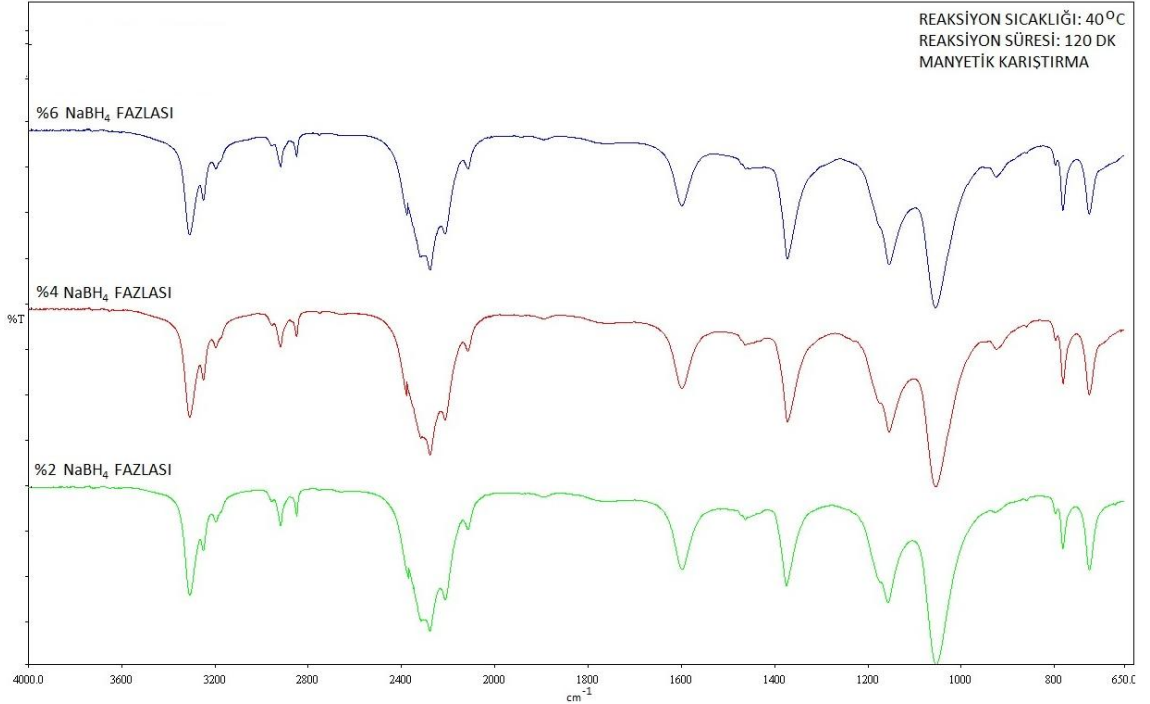
Şekil 5.20'de verilmekte olan verim değerleri incelendiğinde, reaksiyon süresi arttıkça NH_3BH_3 üretim veriminin artmakta olduğu görülmektedir. Ancak 120 dk.'yı aşan reaksiyon sürelerinde verimde artış tespit edilmemiştir. Ayrıca düşük reaksiyon sıcaklıklarında (20 ve 30°C) verim en az % 50 civarında elde edilmiş olup maksimum verim % 70 civarına ulaşmaktadır.

Yapılan istatistiksel analizler sonucunda optimum üretim sıcaklığı ve süresi olarak 120 dk. ve 40°C olarak belirlenmiş ve maksimumu % 85.18 verim elde edilmiştir. Bu noktada NH_3BH_3 veriminin artırılması için sıcaklık ve sürenin optimizasyonu sonrasında girdi oranlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Reaksiyon karışımına eklenen THF'nin organik uçucu bir çözücü olması sebebiyle reaksiyon sıcaklığının 40°C'yi aşmaması gerektiği tespit edilmiştir. 40°C'nin üzerinde gerçekleştirilecek olan reaksiyonlarda, THF'nin uçuculuk özelliğinin artması sebebiyle ek soğutma proseslerine ihtiyaç duyulacağından üretim prosesinin maliyeti artmaktadır.

5.4.2.3 NaBH_4 girdi oranının belirlenmesi

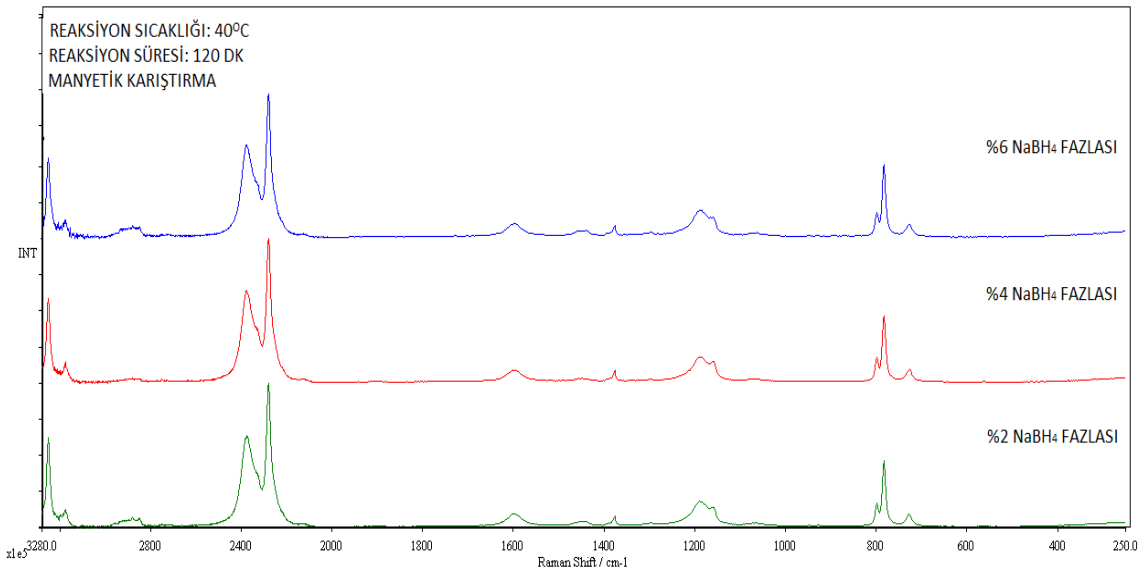
Deneysel çalışmalar, 120 dk., 40°C ve 200 ml THF varlığında gerçekleştirilmiş, %2, 4 ve 6'lık NaBH_4 ağırlıkça fazlası ile reaksiyonlar tekrarlanmıştır. Farklı NaBH_4 (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR, RAMAN ve XRD analiz sonuçları incelenmiştir.



Şekil 5.21 Farklı NaBH_4 (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları

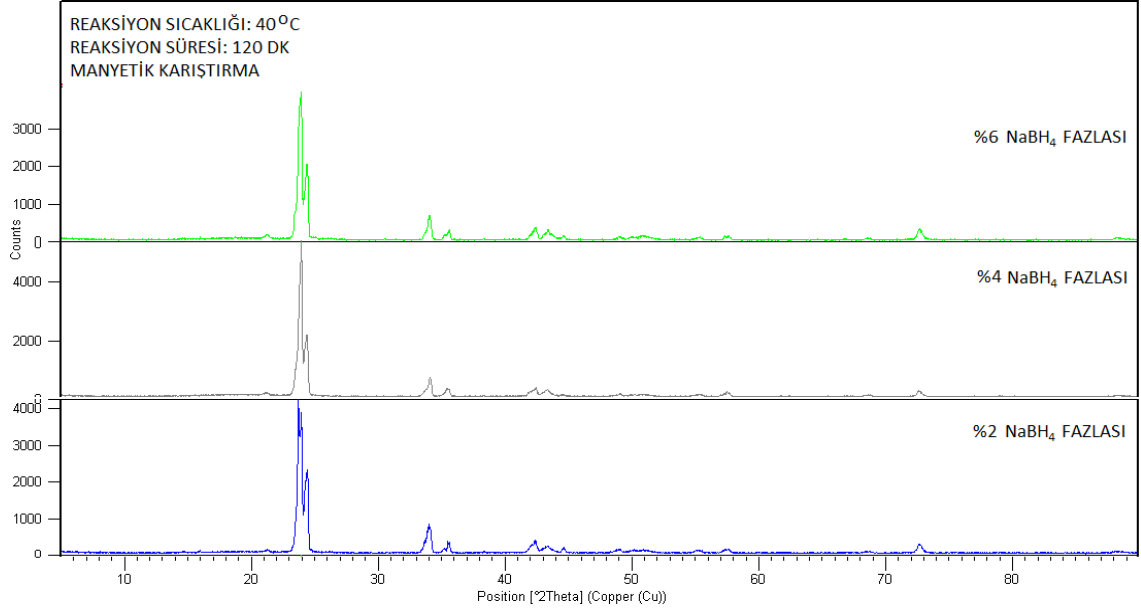
NaBH_4 girdi oranının belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları incelenmiş ve bant bölgeleri belirlenmiştir. Farklı

NaBH_4 (%) girdi fazlalıkları kullanılsa da FT-IR sonuçlarında bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Analiz sonuçlarında, 3307 cm^{-1} bölgesinde N-H gerilme bandı, $2378\text{-}2150 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde B-H gerilme bandı, 1595 cm^{-1} ve $1242\text{-}1052 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde B-H eğilme bandı görülmekte, 1373 cm^{-1} bölgesinde N-H simetrik gerilme bandı, 875 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} bölgelerinde B-N gerilme bandı, 728 cm^{-1} bölgesinde ise B-H simetrik gerilme bandı görülmektedir. Sonuçlar referans amonyum boran sonuçlarıyla uyum içindedir.



Şekil 5.22 Farklı NaBH_4 (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçları

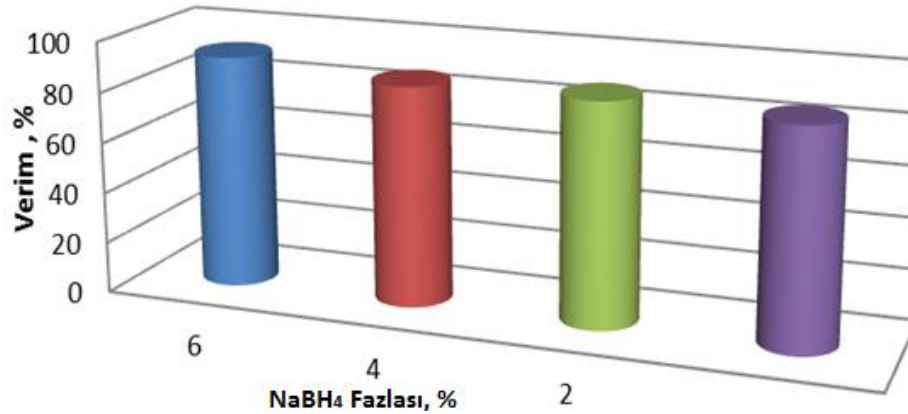
NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçları incelendiğinde farklı NaBH_4 (%) girdi oranlarının kullanılmasının bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Üretilen amonyum boran numunelerinin RAMAN analiz sonuçlarının FT-IR analiz sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 5.23 Farklı NaBH₄(%) girdi fazlası ile üretilen NH₃BH₃ numunelerinin XRD analiz sonuçları

Farklı NaBH₄(%) girdi fazlası ile üretilen NH₃BH₃ numunelerinin XRD analiz sonuçlarının hepsinde 24°, 34° ve 41° amonyum boran karakteristik pikleri görülmektedir. Üretilen NH₃BH₃ numunelerinin XRD karakteristiği referans amonyum boranla uyum içindedir.

Yapılan analizler incelendiğinde, farklı NaBH₄(%) girdi fazlası ile üretilen NH₃BH₃ numunelerinin analiz sonuçlarının benzer olduğu görülmüştür. Üretilen amonyum boranların verimleri hesaplanarak, karşılaştırma yapılmıştır (Şekil 5.24).



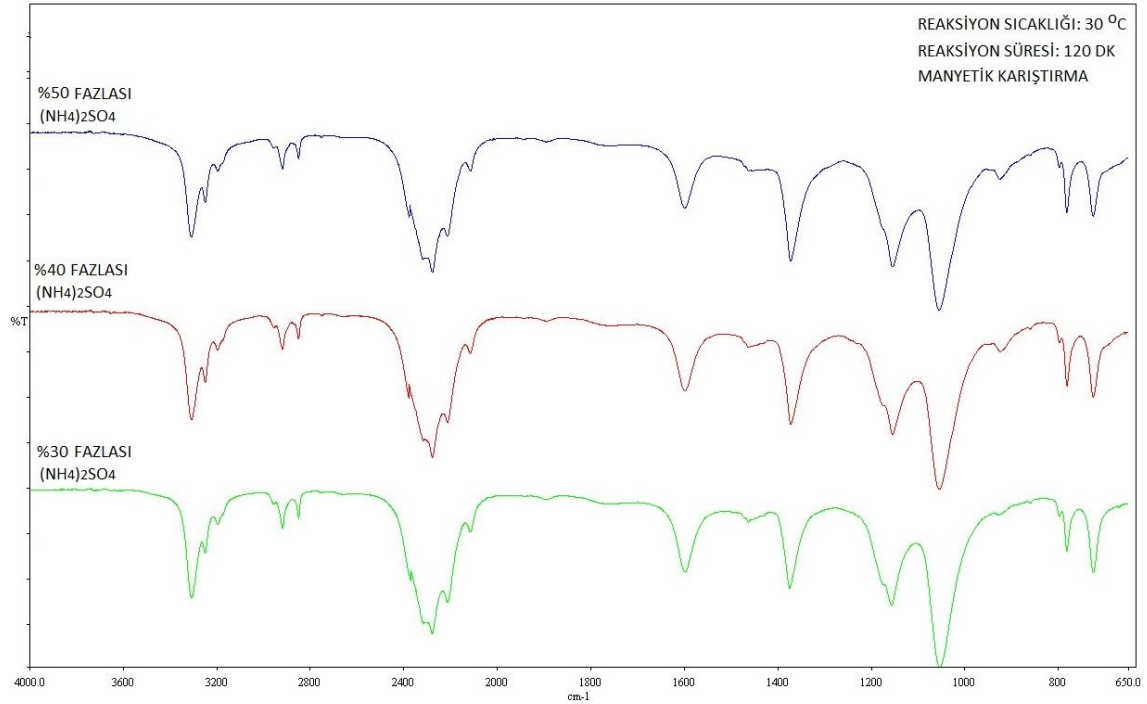
Şekil 5.24 Farklı NaBH₄ (%) girdi fazlası ile NH₃BH₃ üretim verimleri

Reaksiyonda, ilk tükenen girdinin $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ olduğu görülmektedir. Üretim veriminin artırılması için NaBH_4 'ün fazlasının reaksiyona eklenmesi gerekmektedir. % 6'lık NaBH_4 fazlası ile reaksiyon verimi % 92.18 ulaşmıştır.

5.4.2.4 Amonyum tuzu girdi oranının belirlenmesi

Amonyum tuzu girdi oranının belirlenmesi için, deneysel çalışmalar 120 dk., 40°C ve 200 ml THF varlığında, % 30, 40 ve 50'lik amonyum tuzu olarak, % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fazlası ile gerçekleştirilmiştir. Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR, RAMAN ve XRD analiz sonuçları incelenmiştir.

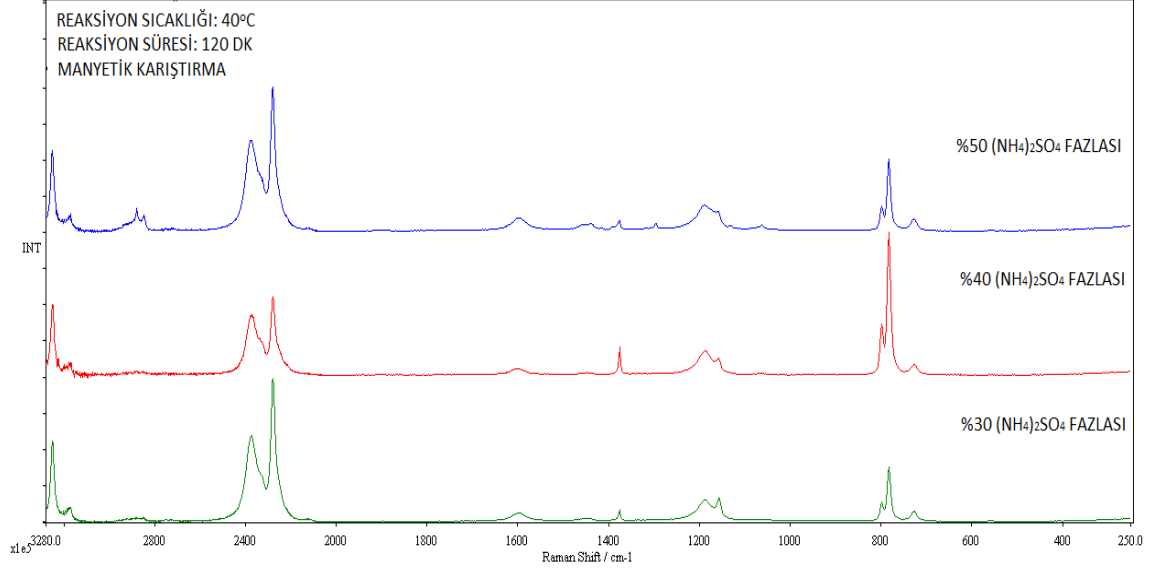
Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.25'de verilmiştir.



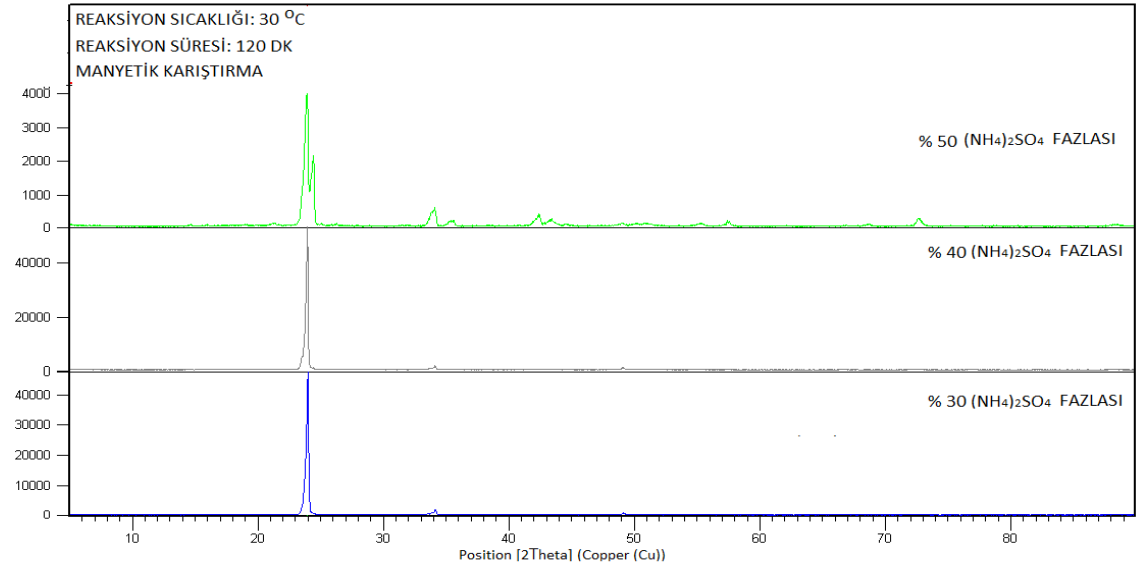
Şekil 5.25 Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları

Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde üç farklı NH_3BH_3 numunesinde uyum içinde olduğu görülmüştür (Şekil 5.25).

Analiz sonucunda, 3307 cm^{-1} bölgesinde N-H gerilme bandı, $2378\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde B-H gerilme bandı, 1595 cm^{-1} ve $1242\text{-}1052\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde B-H eğilme bandı görülmekte, 1373 cm^{-1} bölgesinde N-H simetrik gerilme bandı, 875 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} bölgelerinde B-N gerilme bandı, 728 cm^{-1} bölgesinde ise B-H simetrik gerilme bandı görülmektedir. Sonuçlar referans amonyum boran sonuçlarıyla uyum içindedir.



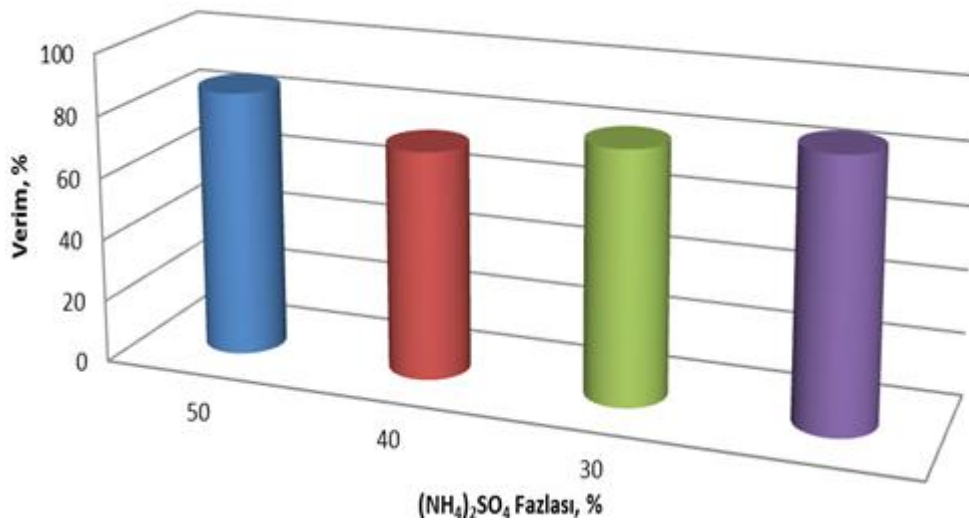
Şekil 5.26 Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçları



Şekil 5.27 Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçları

Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçlarındaki bant bölgeleri, FT-IR analiz sonuçlarındaki bant bölgeleri ile karşılaştırılmış ve sonuçların uyum içinde olduğu görülmüştür.

%50 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçlarında 24° , 34° ve 41° amonyum boran karakteristik pikleri görülmektedir. Üretilen NH_3BH_3 numunesinin XRD karakteristiği referans amonyum boranla uyum içindedir. %30 ve %40 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ girdi fazlası ile üretilen NH_3BH_3 numunelerinin 24° , 34° piklerinin şiddetlerinin çok düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.28 Farklı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) girdi fazlası ile NH_3BH_3 üretim verimleri

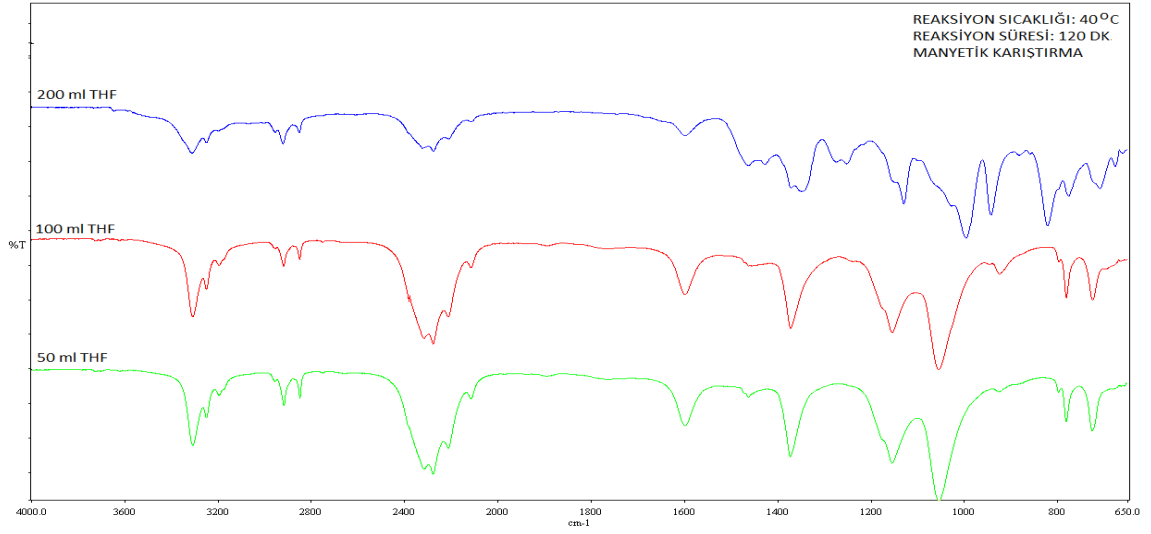
Yapılan denemeler sonucunda amonyum tuzu miktarının artırılması üretim verimini değiştirmedeği tespit edilmiştir (Şekil 5.28). Sonuçlar “ NaBH_4 girdi oranının belirlenmesi” çalışmaları ile uyum içindedir.

Sonuç olarak, üretim veriminin artırılabilmesi için sınırlayıcı bileşen olarak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seçilmeli ve reaksiyon dengesini ürünler lehine ilerletmek için NaBH_4 fazlası kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

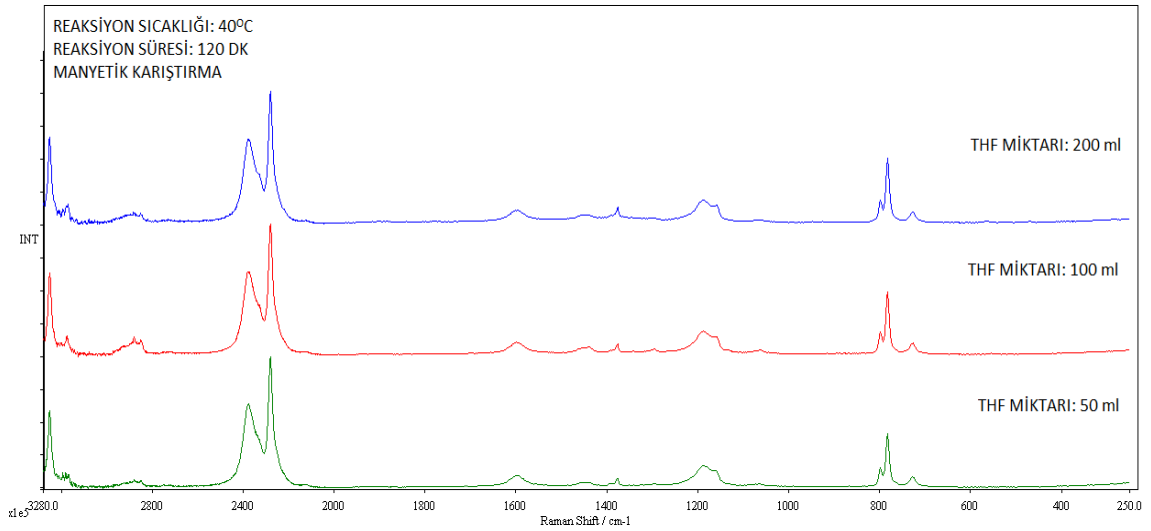
5.4.2.5 THF miktarının belirlenmesi

Reaksiyona dahil edilen THF miktarının üretim verimine etkisinin incelenmesi amacıyla 200, 100, 50 ml THF miktarlarında 120 dk. zaman aralığında ve 40°C sıcaklıkta

reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Analizler yapılarak farklı THF miktarlarının NH_3BH_3 üretimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 5.29 Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 'ün FT-IR analiz sonuçları



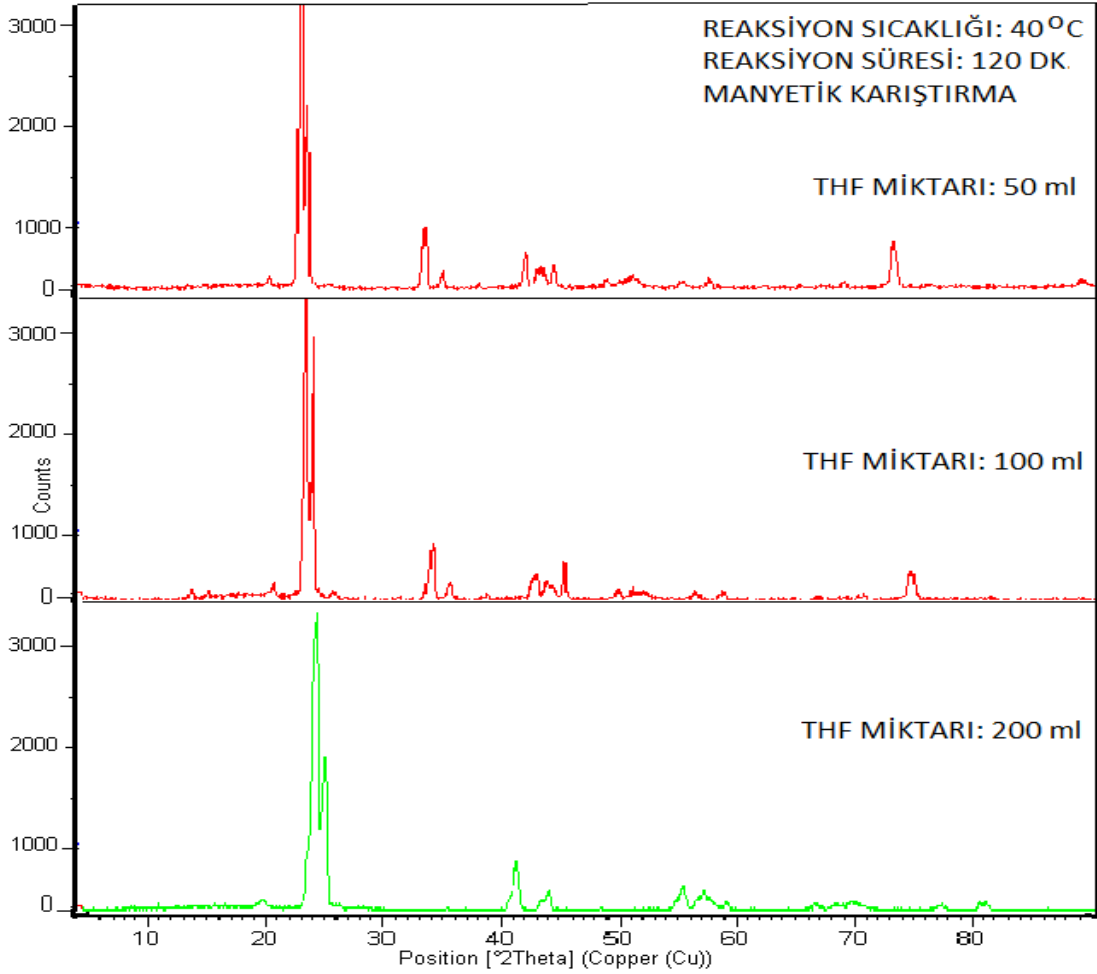
Şekil 5.30 Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 'ün RAMAN analiz sonuçları

Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunelerinin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde üç farklı NH_3BH_3 numunesinde uyum içinde olduğu görülmüştür (Şekil 5.29).

Analiz sonucunda, 3307 cm^{-1} bölgesinde N-H gerilme bandı, $2378\text{-}2150 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde B-H gerilme bandı, 1595 cm^{-1} ve $1242\text{-}1052 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde B-H eğilme bandı görülmekte, 1373 cm^{-1} bölgesinde N-H simetrik gerilme bandı, 875 cm^{-1} ve 725 cm^{-1}

bölgelerinde B-N gerilme bandı, 728 cm^{-1} bölgesinde ise B-H simetrik gerilme bandı görülmektedir. Sonuçlar referans amonyum boran sonuçlarıyla uyum içindedir.

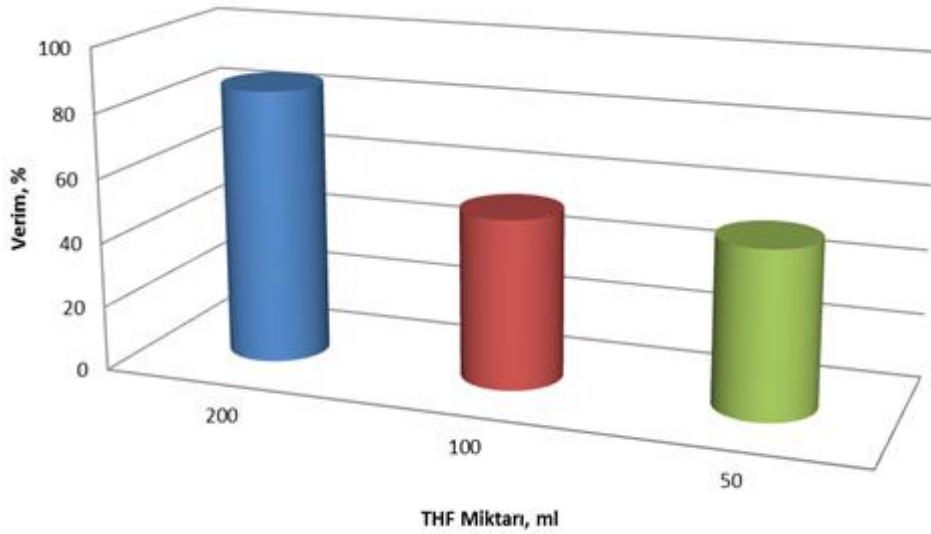
Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunelerinin RAMAN analiz sonuçları Şekil 5.30'da verilmiştir. RAMAN analizindeki referans amonyum boranla uyumlu bant bölgeleri incelendiğinde sonuçların FT-IR analiz sonucundaki bant bölgeleriyle aynı olduğu görülmüştür.



Şekil 5.31 Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 'ün XRD analiz sonuçları

Farklı THF miktarları kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunelerinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.31'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 24° , 34° ve 41° NH_3BH_3 karakteristik pikleri görülmektedir. Üç farklı analiz sonucu karşılaştırıldığında, 200 ml THF miktarı kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunesinin XRD karakteristiğinin referans NH_3BH_3 numunesiyle uyum içinde olduğu görülmektedir. 50 ve 100 ml THF kullanılarak üretilen NH_3BH_3 numunesinde 70° - 80° arasında farklı pikler görülmektedir. İncelenen analizler

sonucunda, reaksiyonların verimleri karşılaştırılarak optimum THF miktarı belirlenmiştir.



Şekil 5.32 Farklı THF miktarı ile NH_3BH_3 üretim verimleri

Yapılan çalışmalar sonucunda THF miktarındaki azalmanın verim düşüşüne sebep olduğu belirlenmiş ve optimum THF miktarı 200 ml olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.32).

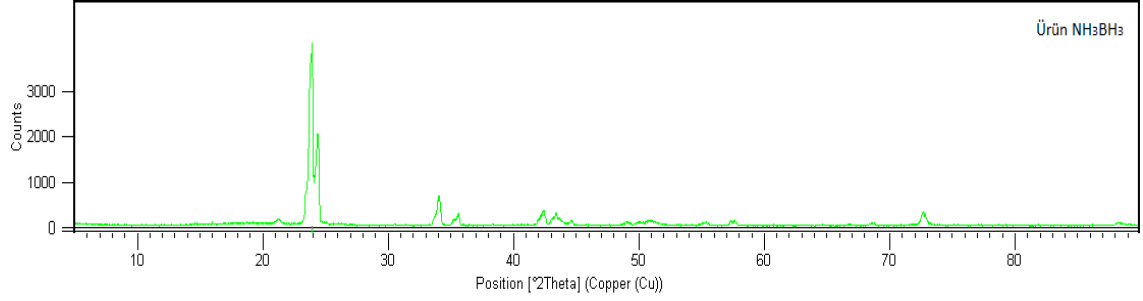
NH_3BH_3 üretim reaksiyon mekanizması incelendiğinde üretimi gerçekleşirken aynı anda NH_3BH_3 THF içerisinde çözünmekte ve sıvı faza geçmektedir. THF miktarındaki azalma reaksiyon sonunda üretilen NH_3BH_3 'ün sıvı faza geçmesini azaltmakta ve verim düşüşü gözlenmektedir. 100 ml THF varlığında gerçekleşen reaksiyonun üretim verimi % 52.51 olarak tespit edilmiştir. 200 ml THF kullanıldığında ise verim % 85.18'e ulaşmıştır.

5.4.3 Amonyum boranın optimum üretim koşulları

Optimum koşullarda üretilen NH_3BH_3 'e ait XRD patterni Şekil 5.33'de verilmektedir. Elde edilen ürünün XRD analizi yapılmış ve kristal yapının tamamen NH_3BH_3 (PDF:01-074-0894)'e ait olduğu belirlenmiştir.

Referans NH_3BH_3 'e ait karşılaştırmalı XRD patternleri incelendiğinde karakteristik piklerin aynı difraksiyon açılarında olduğu görülmektedir. Ana ürünün %100'lük piki 23.928° difraksiyon açısında oluşmuştur. Sentezlenen NH_3BH_3 tetragonal kristal

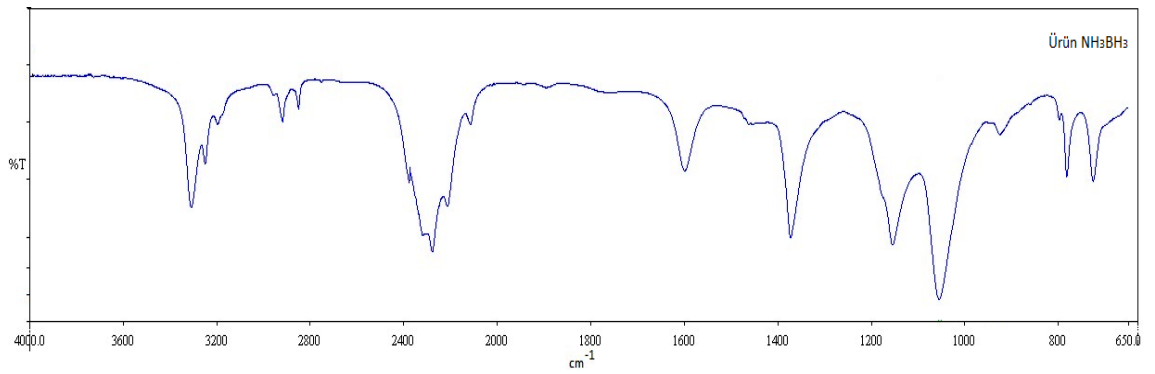
sistemde olup, uzay grubu I4mm ve uzay grubu numarası 107 olarak belirlenmiştir. Optimum verimli NH_3BH_3 'ın XRD analiz sonuçları Çizelge 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.33 Optimum verimli NH_3BH_3 XRD patterni

Çizelge 5.3 Optimum verimli NH_3BH_3 'ün XRD analiz sonuçları

| Intensity, [%] | 2Theta, [°] | d,[Å] | h k l |
|----------------|-------------|---------|-------|
| 100.00 | 23.928 | 3.71585 | 1 1 0 |
| 65.70 | 24.432 | 3.64046 | 1 0 1 |
| 27.90 | 34.095 | 2.62750 | 2 0 0 |

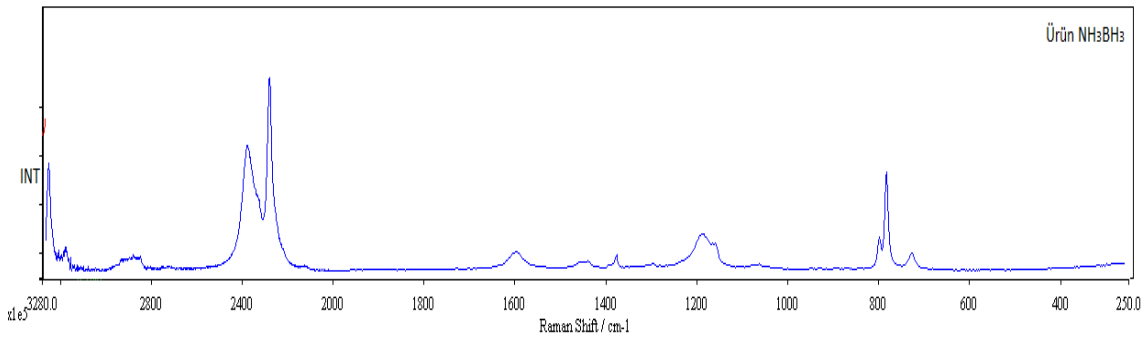


Şekil 5.34 Optimum verimli NH_3BH_3 FT-IR spektrumu

Optimum koşullarda üretilen NH_3BH_3 'e ait FT-IR spektrumu Şekil 5.34'de verilmektedir. Referans ve numuneye ait kızıl ötesi spektrumda bulunan absorpsiyon bant bölgeleri incelendiğinde, aynı fonksiyonel gruplardan kaynaklanan bantların benzer dalga boylarında oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 5.4 Optimum verimli NH_3BH_3 'in FT-IR analiz sonuçları

| λ (cm^{-1}) | Bant Bölgesi |
|--------------------------------|------------------------------|
| 3308 | N-H gerilme bandını |
| 2276 | B-H gerilme bandını |
| 1598 | B-H eğilme bandını |
| 1372-1055 | B-H eğilme bandını |
| 1373 | N-H simetrik gerilme bandını |
| 782 ve 725 | B-N gerilme bandını |



Şekil 5.35 Optimum verimli NH_3BH_3 RAMAN spektrumu

Optimum koşullarda üretilen NH_3BH_3 'e ait Raman spektrumu Şekil 5.35'te verilmektedir. Referans ve numuneye ait spektrumda bulunan Raman shift değerleri incelendiğinde, aynı fonksiyonel gruplardan kaynaklanan bantların benzer dalga boylarında oluştuğu görülmektedir (Çizelge 5.5).

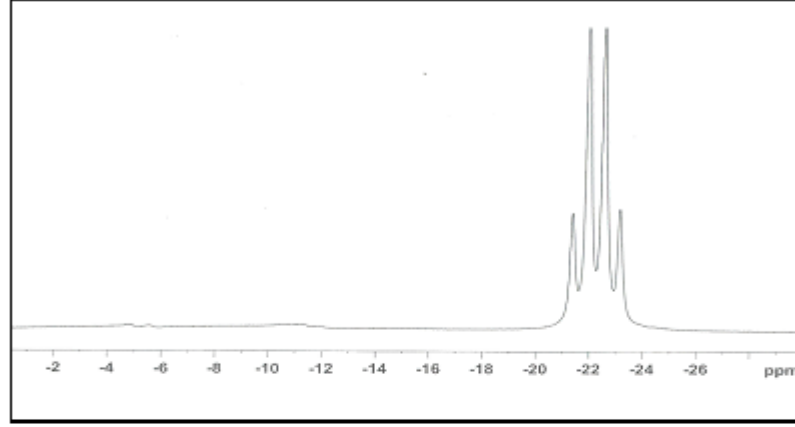
Çizelge 5.5 Optimum verimli NH_3BH_3 'ün Raman analiz sonuçları

| Raman shift (cm^{-1}) | Bant Bölgesi |
|----------------------------------|------------------------------|
| 3264 | N-H gerilme bandını |
| 2400 ve 2354 | B-H gerilme bandını |
| 1600 | B-H eğilme bandını |
| 1368 | B-H eğilme bandını |
| 1373 | N-H simetrik gerilme bandını |
| 784 | B-N gerilme bandını |

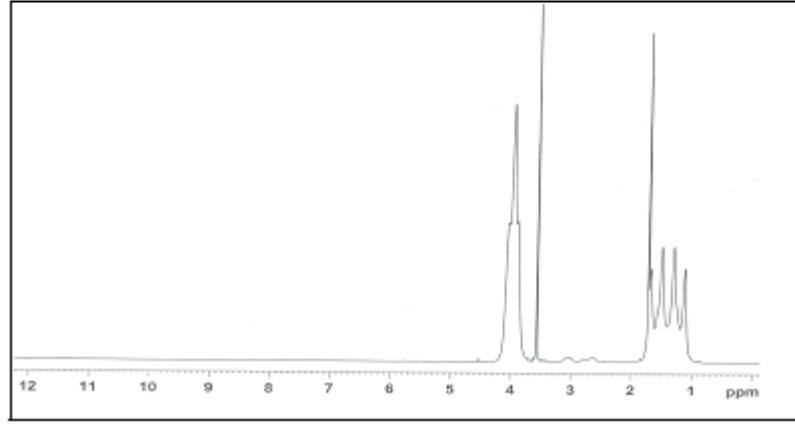
Optimum koşullar altında üretilen NH_3BH_3 'ün elementel analiz sonuçları; % 42.35 N ve % 18.99 H olacak şekilde belirlenmiştir. İçerisinde < % 1 oranında C olduğu tespit edilmiştir. % 100 saf NH_3BH_3 'nin teorik elementel analiz dağılımı; % 45.43 N ve % 19.47 H olacak şekildedir. Analiz sonuçları karşılaştırıldığında optimum koşullarda üretilen ürünün saflığı % 97.53 olarak hesaplanmıştır.

Optimum koşullar altında üretilen NH_3BH_3 'e ait ^{11}B ve ^1H NMR spektrumları Şekil 5.44'de ve ppm değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir. Görüldüğü üzere aynı kimyasal kayma değerlerinde pikler oluşmuştur. Bu da üretilen ürünün NH_3BH_3 olduğunu teyit etmektedir.

Optimum reaksiyon parametrelerinde üretilen NH_3BH_3 ait XRD, FTIR ve RAMAN karakterizasyonları yapılmış ve referans NH_3BH_3 ile aynı özellikte olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak; yapılan deneysel çalışmalar sonucunda % 92 üretim verimi ile başarılı bir şekilde NH_3BH_3 üretimi gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.36 NH_3BH_3 'e ait ^{11}B (a) ve ^1H (b) NMR spektrumları

Çizelge 5.6 Optimum verimli NH_3BH_3 'ün ppm değerleri

| | |
|-----------------|---|
| ^{11}B | -21.400, -22.000, -22.600, -23.100 |
| ^1H | 4.057, 3.985, 3.914, 3.580, 1.725, 1.689, 1.506, 1.312, 1.128 |

SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünyada fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve bu yakıtların kullanımı sonucunda oluşan çevre ve hava kirliliği nedeniyle, son yıllarda araştırmalar yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Dünyada en çok bulunan hidrojen enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahiptir ancak hidrojenin verimli bir şekilde depolanması sorunlar oluşturmaktadır. Hidrojenin hafifliği ve hidrojen enerjisi kullanımının güvenliği göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yüksek hidrojen depolama kapasitesiyle NH_3BH_3 (amonyum boran) dikkat çekmektedir. Yakıt hücreleri için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada temel amaç, son yıllarda hidrojen depolama kaynağı olarak hakkında en çok çalışma yapılan amonyum boranın üretiminin gerçekleştirilmesi ve optimum üretim koşullarının belirlenmesidir.

Tez çalışması kapsamında NH_3BH_3 üretimi, manyetik karıştırma kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretimler, farklı NH kaynağı ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4CO_3 , NH_4Cl), sıcaklık ($20-40^\circ\text{C}$), süre (30-130 dk.), çözücü miktarı (50-200 ml) ve girdi oranlarında (stokiyometrik oran ve fazlası) gerçekleştirilerek proses optimizasyonu yapılmıştır.

Proje çalışması sonucunda maksimum %92 verimle NH_3BH_3 üretimi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum reaksiyon parametreleri aşağıda verilmiştir.

- En uygun N-H kaynağı: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Optimum sıcaklık ve süre: 40°C ve 120 dk.
- Girdi oranı (%ağ.): $\text{NaBH}_4: (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=0.61$
- Toplam girdi (mol): THF (l) oranı: 0.24

Yapısal karakterizasyonu (XRD, FT-IR, RAMAN, Elementel analiz ve NMR) analizleri sonucunda elde edilen ürünün, referans NH_3BH_3 ile aynı karakteristik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ürün %98 saflıkta olup, H_2 depolama için uygun bir ürün elde edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar neticesinde %92 verimle, %98 saflıkta ürettiğimiz NH_3BH_3 için önerimiz, öncelikle bor hidrür tesisinin kurulmasıdır. Amonyum tuzu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tesisi de yakın bölgeye kurularak, NH_3BH_3 üreten bir tesisin ülke ekonomisine sunulmasıdır. Bandırma'daki Eti Maden İşletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları ve Bandırma Gübre Fabrikaları A.Ş.'nin yakınlığı göz önüne alındığında bu tesisin kurulacağı uygun yerin Bandırma olabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N. ve Xu, Q., (2009). "Boron and Nitrogen Based Chemical Hydrogen Storage Materials" International Journal of Hydrogen Energy, 2303-2311.
- [2] Zahmakıran, M., Durap, F. ve Özkar, S., (2010). "Zeolite Confined Copper(0) Nanoclusters as Cost-effective and Reusable Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane", International Journal of Hydrogen Energy, 187-197.
- [3] Fakiroğlu, E., Yürüm, Y. ve Veziroğlu, T.N., (2004). "A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Compounds", International Journal of Hydrogen Energy, 1371-1376.
- [4] Pişkin, S. ve Kantürk, A., (2009). "Investigation of Sodium Borohydride Production Process: "Ulexite Mineral as a Boron Source", International Journal of Hydrogen Energy, 4773-4779.
- [5] Ramachandran, P.V. ve Gagare, P.D., (2007). "Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis and Regeneration", Inorganic Chemistry, 7810-7817.
- [6] Haldane, J.B.S, (1923). Daedalus or Science and the Future, Truberand Company Ltd., 72-110, London.
- [7] Appleby, A.J. ve Foulkes, F.R., (1989). Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, 428-454, New York.
- [8] Veziroğlu, T.N. ve Barbir, F., (1998). Hydrogen Energy Technologies, UNIDO, 5-47, Vienna.
- [9] Vora, S., (2004). Power Enhancement in Seal-Less SOFC, Fuel Cell Seminar, 285-297, San Antonio TEXAS.
- [10] Fakioğlu, E., Yurum, Y. ve Veziroğlu, T. N., (2004). "A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Compounds", International Journal of Hydrogen Energy, 29: 1371–1376.
- [11] Lane, C.F., (2006). "Ammonia-Borane and Related N-B-H Compounds and Materials: Safety Aspects, Properties and Applications", A Part of a Project for

the DOE Chemical Hydrogen Storage Center of Excellence, Northern Arizona University.

- [12] Lane, C. F., (1973). *Aldrichimica Acta*, 6: 51-58.
- [13] Carboni, Monnier, B., (1999). *L. Tetrahedron*, 55: 1197-1248.
- [14] Geanangel, Shore, R. A., (1966). *S. G. Prep. Inorg. React.*, 3: 123-238.
- [15] Burg, A. B., Schlesinger, H. I., (1937). *J. Am. Chem. Soc.*, 59: 780-787.
- [16] Schaeffer, G. W. ve Anderson, E. R., (1949). *J. Am. Chem. Soc.*, 71: 2143-2145.
- [17] British Patent 822229, (1959). *Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.*, October 21, (Chem. Abst., 54, 8634d).
- [18] Hinckley, A. A., (1964). US Patent 3127448, March 31.
- [19] Arduengo, A. J., (1992). US Patent 5144032, September 1.
- [20] Thorn, D. L., Los Alamos National Laboratory, personal communication.
- [21] Matsumura, S. ve Tokura, N., (1968). *Tetrahedron Lett.* 9, 4703-4705.
- [22] Mayer, E., (1972). *Inorg. Chem*, 11, 866-869.
- [23] Camacho, C. ve Uribe, G., (1982). *Contreras, R. Synthesis*, 1027-1030.
- [24] Nainan, K. C. ve Ryschkewitsch, (1969). *G. E. Inorg. Chem.*, 8: 2671-2674.
- [25] (a) Ashby, E. C., Foster ve W. E. (1962). *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3407-3408. (b) Culbertson, R., Ashby, E. C., (1971). "When this process is applied to dialkylamines under conditions that could lead to dialkylaminoboranes, the actual product is the bis(dialkylamino)borane which can be isolated in high yield", *Inorg. Chem.*, 10, 900-905.
- [26] Hawthorne, M. F., (1958). *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 4291-4293.
- [27] Hawthorne, M. F., (1961). *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 832-833.
- [28] Pusatcioglu, S. Y. ve Mc Gee, Jr., H. A., Fricke, A. L., Hassler, (1977). *J. C. J. Appl. Polym. Sci.*, 21: 1561-1567.
- [29] Schaeffer, G. W. ve Basile, L. J., (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 331-332.
- [30] Denton, D. L., Johnson, II, A. D., Hickam, Jr., C. W., Bunting, R. K. ve Shore, S. G., (1975). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37: 1037-1038.

- [31] Dahl, G. H. ve Schaeffer, R. (1961). *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 3032-3034.
- [32] Boddeker, K. W., Shore, S. G. ve Bunting, R. K., (1966). *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 4396-4401.
- [33] Mayer, E. (1973). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9: 343-346.
- [34] Volkov, V. V. ve Myakishev, K. G., (1989). *Izvest. Sibirsk. Otdel. Akadem. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 5: 140-145 (Chem. Abst. 110, 192209).
- [35] Bissot, T. C. ve Parry, R. W., (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3481-3482.
- [36] Brown, M. P., Heseltine, R. W. ve Sutcliffe, L. H., (1968). *J. Chem. Soc.(A)*, 612-616.
- [37] Gaines, D. F. ve Schaeffer, R., (1963). *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 395-397.
- [38] Narula, C. K., Janik, J. F., Duesler, E. N., Paine, R. T. ve Schaeffer, R., (1986). *Inorg. Chem.*, 25: 3346-3349.
- [39] Burg, A. B. ve Randolph, Jr., (1949). *C. L. J. Am. Chem. Soc.*, 71: 3451-3455.
- [40] Burg, A. B. ve Good, C. D., (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2: 237-245.
- [41] Bonham, J. ve Drago, R. S., (1967). *Inorg. Syn.*, 9: 8-12.
- [42] Hahn, G. A. ve Schaeffer, R., (1967). *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 1503-1504.
- [43] Jaska, C. A., Temple, K. ve Lough, A. J., (2001). *Manners, I. Chem. Commun.*, 962-963.
- [44] Jaska, C. A., Temple, K. ve Lough, A. J., (2003). *Manners, I. J. Am. Chem. Soc.*, 125: 9424-9434.
- [45] Jaska, C. A., Temple, K. ve Lough, A. J., (2004). *Manners, I. Phos. Sulf. Sil.*, 179: 733-736.
- [46] Schaeffer, G. W., Schaeffer, R. ve Schlesinger, (1951). *H. I. J. Am. Chem. Soc.*, 73: 1612-1614.
- [47] Schaeffer, R., Steindler, M., Hohnstedt, L., Smith, Jr., H. S., Eddy ve L. B., Schlesinger, (1971). *H. I. J. Am. Chem. Soc.*, 76: 3303-3306.
- [48] Dahl, G. H. ve Schaeffer, R., (1960). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12: 380-381.
- [49] Niedenzu, K. ve Dawson, J. W., (1967). *Inorg. Syn.*, 10: 142-144.
- [50] Strem Chemicals, Catalog Product: 93-0568.

- [51] Brown, C. A. ve Laubengayer, A. W., (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3699-3700.
- [52] Hough, W. V., Guibert, C. R. ve Hefferan, G. T., (1979). US Patent 4150097, April 17.
- [53] Wideman, T. ve Sneddon, L. G., (1979). *Inorg. Chem.*, 34: 1002-1003.
- [54] Wideman, T., Fazen, P. J., Lynch, A. T., Su, K., Remsen, E. E. ve Sneddon, L. G., (1998). *Inorg. Syn.*, 32: 232-242.
- [55] Hough, W. V., Schaeffer, G. W., Dzurus, M. ve Stewart, A. C., (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 864-865.
- [56] Meller, A. ve Schaschel, E., (1966). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2: 41-43.
- [57] Hohnstedt, L. F. ve Haworth, D. T., (1960). *J. Am. Chem. Soc.*, 82: 89-92.
- [58] (a) Schlesinger, H. I., Ritter, D. M. ve Burg, A. B. (1938) *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1296-1300. (b) Beachley, Jr., O. T. (1969). "A mixture of methylborazines can also be prepared by reacting NaBH_4 with a mixture of NH_4Cl and MeNH_3Cl ", *Inorg. Chem.*, 8, 981-985.
- [59] Bramlett, C. L. ve Tabereaux, Jr., A. T., (1970). *Inorg. Chem.*, 9: 978-979.
- [60] Emeleus, H. J. ve Wade, K., (1960). *J. Chem. Soc.*, 2614-2617.
- [61] Brown, H. C. ve Murray, L. T., (1984). *Inorg. Chem.*, 23: 2746-2753.
- [62] Hawthorne, M. F. ve Lewis, E. S., (1958). *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 4296-4299.
- [63] Kelly, H. C. ve Marriott, V. B., (1979). *Inorg. Chem.*, 18: 2875-2878.
- [64] Davis, R. E., Brown, A. E., Hopmann, R. ve Kibby, C. L., (1963). *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 487.
- [65] Atkinson, J. G., MacDonald, D. W., Stuart, R. S. ve Tremaine, P. H., (1967). *Can. J. Chem.*, 45: 2583-2588.
- [66] Dahl, G. H. ve Schaeffer, R., (1961). *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 3034-3037.
- [67] Burg, A. B., (1947). *J. Am. Chem. Soc.*, 69: 747-750.
- [68] Hawthorne, M. F., (1961). *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 1345-1347.
- [69] Couturier, M., Tucker, J. L., Andresen, B. M. ve Dube, P., (2001). *J. T. Org. Lett.*, 3: 465-467.
- [70] Hough, W. V. ve Schaeffer, G. W., (1957). US Patent 2809171, October 8.

- [71] VanPaasschen, J. M., Hu, M. G., Peacock, L. A. ve Geanangel, R. A., (1974). *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4: 11-24.
- [72] Laubengayer, A. W., Beachley, Jr., O. T. ve Porter, R. F., (1965). *Inorg. Chem.*, 4: 578-582.
- [73] Kelly, H. C. ve Edwards, J. O., (1960). *J. Am. Chem. Soc.*, 82: 4842-4846.
- [74] Schueth, F., Bogdanovic, B. ve Felderhoff, M., (2004). *Chem. Commun.*, 2249–2258.
- [75] Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., Dillen, A. J. Van ve Jong, K. P., (2001). *Appl. Phys. A*, 72: 619–623.
- [76] Rowsell, J. L. C. ve Yaghi, O. M., (2005). *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44: 4670–4679.
- [77] Sandrock, G., Gross, K., Thomas, G., Jensen, C., Meeker, D. ve Takara, S., (2002). *J. Alloys Compd.*, 330/332: 696–701.
- [78] Stephens, Frances H., Pons, V. ve Baker, R. T., (2007). "Ammonia–Borane: The Hydrogen Source Par Excellence?", *Dalton Transactions*.
- [79] Glasure, Y. U. ve Lee, A. R., (2002). *Int. Adv. Econ. Res.*, 8: 148–154.
- [80] Greene, D. L., (1990). *Contemp. Pol. Issues*, 8: 118.
- [81] *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R & D Needs* (2004). M. P. Ramage The National Academies Press, Washington.
- [82] Riis, T., Hagen, E. F., Sandrock, G., Vie, P. J. S. ve Ulleberg, O., (2006). *Hydrogen Production and Storage*, International Energy Agency, Paris.
- [83] Schlapbach, L. ve Zuttel, A., (2004). *Nature*, 414: 353–358.
- [84] Aceves, S. M., Berry, G. D., Martinez-Frias, J. ve Espinosa-Loza, F., (2006). *Int. J. Hydrogen Energy*, 31: 2274–2283.
- [85] Shore, S. G., Boddeker, K. W. ve Patton, J. A., (1967). *Inorg. Syn.*, 9: 4-9.
- [86] Shore, S. G. ve Parry, R. W., (1968). *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 8-12.
- [87] Beres, J., Dodds, A., Morabito, A. J. ve Adams, R. M., (1971). *Inorg. Chem.*, 10: 2072-2074.
- [88] Hu, M. G., Van Paasschen, J. M. ve Geanangel R. A., (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39: 2147-2150.

- [89] Hu, M. G., Geanangel, R. A. ve Wendlandt, (1978). W. W. Thermochem. Acta., 23: 249-255.
- [90] Geanangel, R. A. ve Wendlandt, (1987). W. W. Thermochem. Acta., 113: 383-385.
- [91] Kuznesof, P. M., Shriver, D. F. ve Stafford, F. E., (1968). J. Am. Chem. Soc., 90: 2557- 2560.
- [92] Gorr, K., Aldrich Chemical Company, personal communication.
- [93] Test N.3 in sub-section 33.3 of Division 4.2 of the UN Regulations gives the test method for classification of a liquid as pyrophoric for shipping.
- [94] Test Method B in EPA Method 1050 for classification of hazardous waste gives a procedure for determining if a liquid is pyrophoric.
- [95] Standard Operating Procedure for Analysis of Borane Ammonia Complex, (1994). Aldrich Chemical Company.
- [96] Sarafin, J. R. Aldrich Chemical Company, personal communication.
- [97] Klooster, W. T., Koetzle, T. F., Siegbahn, P. E. M., Richardson, T. B. ve Crabtree, R. H., (1999). "Study of the N-H-B Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH_3NH_3 by Neutron Diffraction", ACS, 121: 27.
- [98] Nysten, J. ve Sato, T., (2009). "Thermal Decomposition of Ammonia Borane at High Pressures", The Journal of Chemical Physics, 131:104-506.
- [99] Wolf, G. ve Baumann, J., (1999). "Calorimetric Process Monitoring of Thermal Decomposition of B-N-H Compounds", Thermochemica Acta, 343: 19-25.
- [100] Ramzan, M. ve Ahuja, R., (2010). "High Pressure and Temperature Study of Hydrogen Storage Material BH_3NH_3 form *ab initio* Calculations", Journal of Physics and Chemistry of Solids.
- [101] Mohajeri, N. ve T-Raissi, A., (2007). "Thermal Conductivity of Ammonia Borane Complex and Its Composites with Aluminum Powder", Thermochemica Acta, 452: 28-30.
- [102] Baitalow, F. ve Wolf, G., (2002). "Thermal Decomposition of B-N-H Compounds Investigated by Using Combined Thermoanalytical Methods", Thermochemica Acta, 391: 159-168.
- [103] Chiriac, R., Toche, F., Demirci, U.B., Krol, O. ve Miele, P., (2011). "Ammonia Borane Decomposition in the Presence of Cobalt Halides", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 12955-12964.

- [104] Yoon, C.W. ve Sneddon, L.G., (2006). "Ammonia Triborane: A Promising New Candidate for Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage", *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 13992-13993.
- [105] Simagina, V.I., Komova, O.V., Ozerova, A.M., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Kellerman, D.G. ve Bulavchenko, O.A., (2010). "Cobalt Oxide Catalysis for Hydrolysis of Sodium and Borohydride and Ammonium Borane", *Ap. Catalysis A: General*, S0926-860X(10)00856-2.
- [106] Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H. ve Xu, Q., (2010). "Room Temperature Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane Catalyzed by Co Nanoparticles", *J. of Power Sources*, 195: 1091-1094.
- [107] Dai, H.B., Gao, L.L., Liang, Y., Kang, X.D. ve Wang, P., (2010). "Promoted Hydrogen Generation from Ammonia Borane Aqueous Solution Using Cobalt–Molybdenum–Boron/Nickel Foam Catalyst", *J. Power Sources*, 195: 307-312.
- [108] Rakap, M., Kalu, E.E. ve Özkar, S., (2010). "Polymer-Immobilized Palladium Supported on TiO₂ (Pd-PVB-TiO₂) as Highly Active and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from The Hydrolysis of Unstirred Ammonia-Borane Solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, XXX: 1-8.
- [109] Eom, K., Cho, K. ve Kwon, H., (2010). "Hydrogen Generation from Hydrolysis of NH₃BH₃ by an Electroplated Co–P Catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 181-186.
- [110] Cheng, F., Ma, H., Li, Y. ve Chen, J., (2007). "Ni_{1-x}P_x (x) 0-0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane", *Inorganic Chemistry*, 46: 788-794.
- [111] Brockman, A., Zheng, Y. ve Gore, J., (2010). "A Study of Catalytic Hydrolysis of Concentrated Ammonia Borane Solutions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 7350-7356.
- [112] Xu, Q. ve Chandra, M., (2007). "A Portable Hydrogen Generation System: Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane", *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447: 729-732.
- [113] Shrestha, R.P., Diyabalanage, H.V.K., Semelsberger, T.A., Ott, K.C. ve Burrell, A.K., (2009). "Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane in Non-aqueous Medium", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2616-2621.
- [114] Varma, A. (2010). *Hydrogen from AB for Portable Fuel Cell Devices*, Technical Insights, USA.
- [115] Barakat, A. M., (2013). "Effective Co-Mn-O Nanofibers for Ammonia Borane Hydrolysis", *Journal of Materials Letters*, 106: 229-232.

- [116] Yousef, A., Barakat, A.M. ve Kim, H., (2013). "Electrospun Cu-doped Titania Nanofibers for Photocatalytic Hydrolysis of Ammonia Borane", *Applied Catalysis A: General*, 467: 98-106.
- [117] Figen, A. ve Coşkuner, B., (2013). "A Novel Perspective for Hydrogen Generation from Ammonia Borane (NH_3BH_3) with Co-B Catalysts: Ultrasonic Hydrolysis", *Journal of Hydrogen Energy*, 38:2824-2835.
- [118] Du, J., Cheng, F., Liang C. ve Chen, J., (2013). "Nanoporous Ni-based Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane", *Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5768-5774.
- [119] Luo, Y., Liu, Y., Hung, Y. ve Mou, C., (2013). "Mesoporous Silica Supported Cobalt Catalysts for Hydrogen Generation in Hydrolysis of Ammonia Borane", *Journal of Hydrogen Energy*, 38: 7280-7290.
- [120] Moussa, G., Moury, R., Demirci, U. ve Miele, P., (2013). "Borates in Hydrolysis of Ammonia Borane", *Journal of Hydrogen Energy*, 38: 7888-7895.
- [121] Weismiller, M., Wang, S. ve Thynell, S., (2013). "Confined Rapid Thermolysis Studies of Ammonia Borane", *Thermochimica Acta*, 551: 110-117.
- [122] Gangal, A., Edla R. ve Iyer, K., (2013). "Effect of Zeolites on Thermal Decomposition Ammonia Borane", *Journal of Hydrogen Energy*, 37: 3712-3718.
- [123] Toche, F., Chiriac, R., Demirci, U. ve Miele P., (2013), "Ammonia Borane Thermolytic Decomposition in The Presence of Metal (II) Chlorides", *Journal of Hydrogen Energy*, 38: 6749-6755.
- [124] Hwang, H. ve Varma, A., (2013). "Effect of Boric Acid on Thermal Dehydrogenation of Ammonia Borane: Mechanistic Studies", *Journal of Hydrogen Energy*, 38: 1925-1931.
- [125] Shore, S.A. ve Chen, X., (2011). "Methods for Synthesizing Ammonia Borane", US Patent:7,977,508B2.
- [126] Hua, T.Q. ve Ahluwalia, R.K., (2012). "Off-Board Regeneration of Ammonia Borane For Use As A Hydrogen Carrier For Automative Fuel Cells", *Journal of Hydrogen Energy*, 37: 14382-14392.
- [127] Hwang, H., Al-Kukhun, A. ve Varma, A., (2012). "High and Rapid Hydrogen Release from Thermolysis of Ammonia Borane Near PEM Fuel Cell Operating Temperatures", *Journal of Hydrogen Energy*, 37: 2407-2411.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Verda İMAMOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 25.01.1991/ Üsküdar
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : verdaimamoglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|-----------|--------------------|---|----------------|
| Y. Lisans | Kimya Mühendisliği | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2013 |
| Lisans | Kimya Mühendisliği | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2012 |
| Lise | Fen Bilimleri | Özdemir Sabancı Emirgan Anadolu Lisesi | 2008 |

İŞ TECRÜBESİ

| Yıl | Firma/Kurum | Görevi |
|------|------------------------|-------------------------|
| 2011 | KURTKAPAK Ambalaj San. | İşletme/Üretim Stajyeri |
| 2010 | İ.E.ULAGAY İlaç San. | Laboratuar Stajyeri |

YAYINLARI

Makale

1. Kantürk A., Pişkin M. B., Coşkuner B., İmamoğlu V., (2013). "Synthesis Structural Characterization and Hydrolysis of Ammonia Borane (NH_3BH_3) as a Hydrogen Storage Carrier", International Journal of Hydrogen Energy, 38: 16215-16228.

Bildiri

1. Coşkuner B., İmamoğlu V., Kantürk A., Pişkin S. (2013), Study of Cobalt Precious Effect on Impregnation Method and Characteristic Properties of Co-B Catalysts, ICOEST'2013-Capadocia, Nevşehir, TURKEY.

Proje

1. Hidrojen Depolama İçin Amonyum Boran (NH_3BH_3) Üretimi ve Proses Optimizasyonu
Görevi: Araştırmacı
Destekleyen Kurum: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)
Başlangıç-Bitiş:2012-03-01-2013-05-30

ÖDÜLLERİ

- 1.Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Lisans Onur Öğrencisi
- 2.Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Yüksek Onur Öğrencisi